

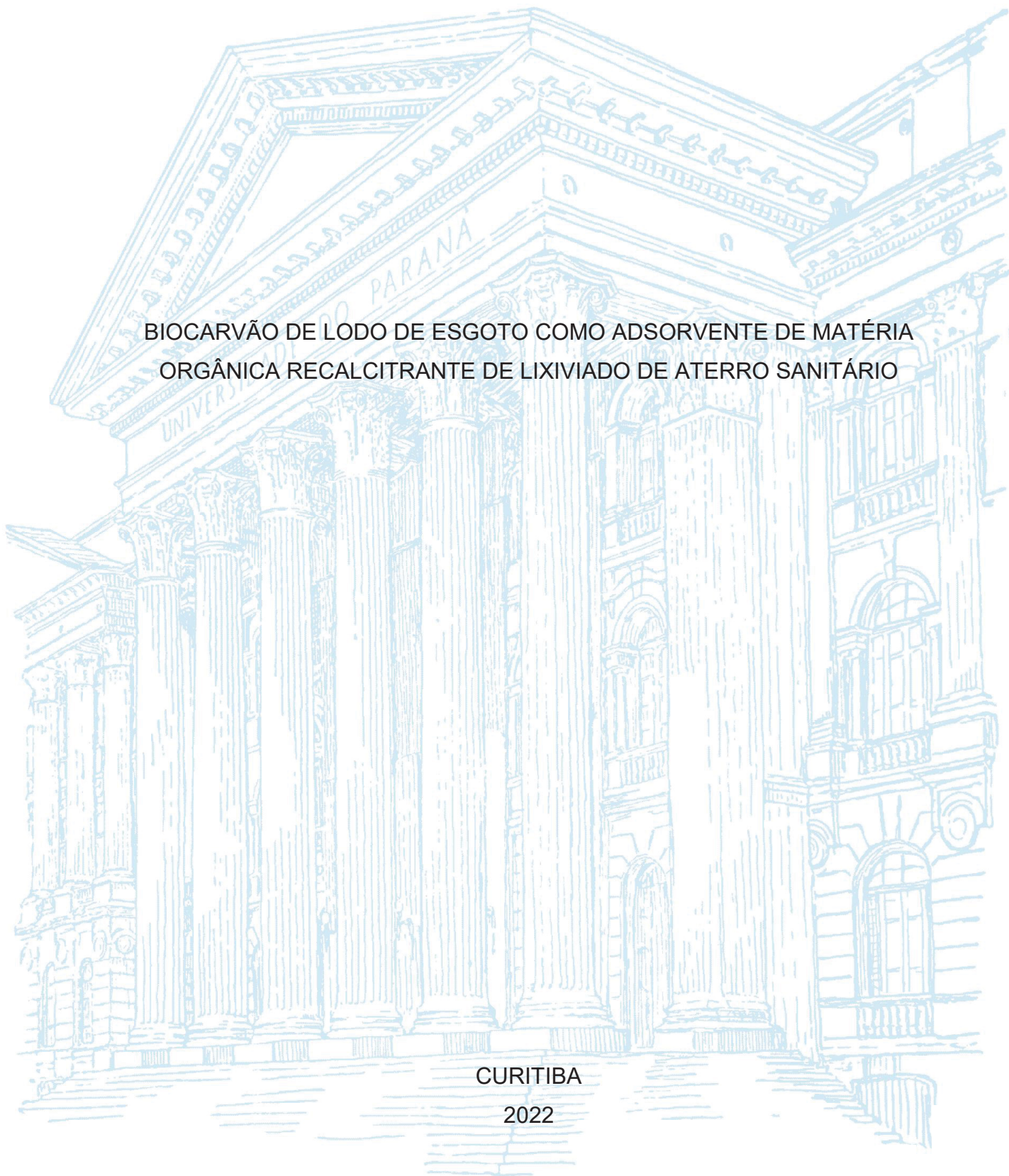
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICTÓRIA REGINA CELSO MONTEIRO ZANONA

BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE DE MATÉRIA
ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

CURITIBA

2022



VICTÓRIA REGINA CELSO MONTEIRO ZANONA

BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE DE MATÉRIA
ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Maria Cristina Borba Braga, PhD

Co-orientador: Dr. Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Zanona, Victória Regina Celso Monteiro

Biocarvão de lodo de esgoto como adsorvente de matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário / Victória Regina Celso Monteiro Zanona. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Borba Braga.

Coorientador: Dr. Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha.

1. Biocarvão. 2. Matéria orgânica. 3. Aterro sanitário. 4. Adsorção. I. Braga, Maria Cristina Borba. II. Barquilha, Carlos Eduardo Rodrigues. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL - 40001016021P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **VICTÓRIA REGINA CELSO MONTEIRO ZANONA** intitulada: **BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO COMO ADSORVENTE DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**, sob orientação da Profa. Dra. MARIA CRISTINA BORBA BRAGA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica

07/03/2022 09:35:49.0

MARIA CRISTINA BORBA BRAGA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

04/03/2022 09:01:13.0

MARIA ANGELICA SIMOES DORNELLAS DE BARROS
Avaliador Externo (40004015)

Assinatura Eletrônica

17/03/2022 10:57:33.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/03/2022 10:18:29.0

CARLOS EDUARDO RODRIGUES BARQUILHA
Coordenador(a)

Assinatura Eletrônica

25/02/2022 10:29:02.0

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/02/2022 09:46:11.0

MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Centro Politécnico, Bloco V - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3210 - E-mail: ppgerha@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 155859

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 155859

AGRADECIMENTOS

À professora Maria Cristina Borba Braga, minha orientadora, por ter me dado esta oportunidade, por toda a orientação, compreensão, conselhos, direcionamentos e ensinamentos. Obrigada por ter sido sempre exemplo e inspiração.

Ao Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha, meu co-orientador, por ter ingressado nesta jornada e pela disposição de sempre para auxiliar nas discussões, dúvidas e questionamentos. Obrigada pela parceria.

Aos professores da banca, por terem aceito este convite e por todas as valiosas contribuições, Miguel Mansur Aisse, Júlio César Rodrigues de Azevedo, Patrício Guillermo Peralta Zamora, e à professora Maria Angélica Simões Dornellas de Barros.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA) pelos ensinamentos e novamente aos professores Miguel, Júlio e Patrício, presentes desde as disciplinas e nas qualificações, obrigada por me inspirarem no trabalho com lodo, ácido húmico e planejamento experimental, respectivamente. Agradeço muito também ao professor Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes, presente em muitos momentos com conselhos, auxílio e atenção.

Aos professores e atuais coordenadores Daniel Costa dos Santos e Heloise Knapik, ao ex-secretário Celmar e à secretária Thalita, por todo o suporte. E ao Luiz Carlos Barbosa pelo auxílio nas coletas de lixiviado.

No LABEAM, laboratório do PPGERHA onde desenvolvi praticamente todo este trabalho, agradeço especialmente à técnica Luciane Prado, pelo apoio de sempre, conversas e auxílio. E agradeço aos responsáveis pelos laboratórios que contribuíram com análises ou cederam seus espaços e equipamentos, como o Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ – UTFPR), com agradecimento especial à técnica Rúbia Bottini, o Laboratório de Cerâmica das Usinas Piloto de Tecnologia Química - UFPR, o Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), o laboratório de Mineralogia do Solo do Setor Agrárias (UFPR), o laboratório de Materiais e Energias Renováveis do Setor Palotina, (LABMATER-UFPR) e ao Grupo de Dispositivos Nanoestruturados, do Departamento de Física (DINE-UFPR).

À Sanepar por permitir a coleta dos lodos e à Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba, por autorizar as visitas e a coleta do lixiviado no Aterro Sanitário do Caximba.

À UFPR por toda a infraestrutura e ensino de referência e a CAPES pela bolsa de doutorado.

Aos colegas do PPGERHA, pelos momentos compartilhados, de estudos e descontração.

Agradeço também aos queridos colegas do grupo de pesquisa da Profe Cris. À Carol Kozak, pela amizade desde a graduação, ao processo seletivo, até o final desta jornada e para sempre. Agradeço também a disponibilização e todo auxílio com o programa FEEMC 2.0. À Ju Leithold, por todas as conversas sobre matéria orgânica e tantas outras. Obrigado Ana Muhlenhoff, Bárbara Lima, Bruna Polli, Dani Ferreira, Ellen Baettker, Lu Prado e Marcelo Coelho por me receberem tão bem na salinha e por todos os momentos compartilhados.

Por fim, o agradecimento mais especial, aos meus pais Marcos e Bernadete pelo amor, dedicação e apoio incondicional, em todos os momentos e situações. Por me manterem em pé e sempre me incentivarem. E ao meu marido Cristiano, pelo amor e compreensão, por me fazer rir frente às adversidades, por acreditar em mim mais do que eu mesma e por estar sempre ao meu lado. Amo vocês.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento e finalização desta pesquisa, muito obrigada!

“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa, que a fez tão importante”

Antoine de Saint-Exupéry

“Às vezes Deus não cessa o vento forte, mas te firma os pés na rocha.... Lá na frente você verá que aquilo que tens vivido hoje era necessário para te fazer mais forte amanhã. Nunca haverá vitória sem luta, nem recompensa sem esforço...”

Autor desconhecido

RESUMO

O aumento da abrangência dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto tem evidenciado a necessidade de tratamento e disposição final adequadas do lodo gerado. O tratamento térmico por pirólise é uma alternativa, pois promove a valorização deste resíduo via transformação em biocarvão. O biocarvão é um material multifuncional que pode ser utilizado como adsorvente para diversos adsorvatos, inclusive aqueles do lixiviado de aterro sanitário. O lixiviado é uma matriz complexa, altamente poluente, com menor biodegradabilidade à medida que o aterro envelhece, o que torna necessária a aplicação de uma etapa de tratamento físico-químico, como a adsorção. Esta tese teve como objetivo principal avaliar o uso de biocarvão produzido a partir da pirólise do lodo de esgoto na adsorção da matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário. A análise das características físico-químicas e espectroscópicas, por UV-Vis e fluorescência, indicaram que o lixiviado em estudo era velho, com baixa biodegradabilidade e com a presença de matéria orgânica recalcitrante e húmica. Com o auxílio de planejamento experimental, foram produzidos dez tipos de biocarvão, a partir de lodos de esgoto aeróbio e anaeróbio, pirolisados nas temperaturas de 450, 650 e 850 °C, com tempos de residência de 60, 90 e 120 minutos. A pirólise a 850 °C resultou nos maiores efeitos sobre o rendimento, área de superfície específica (ASE), volume e tamanho de poros dos biocarvões. O pH, por outro lado, foi mais afetado pelo tipo de lodo utilizado. Os biocarvões 4 e 8, produzidos de lodo aeróbio e anaeróbio, respectivamente, pirolisados a 850 °C, por 120 e 60 minutos, respectivamente, destacaram-se pela elevada ASE (114,4 m² g⁻¹ e 104,2 m² g⁻¹) e melhor desempenho na remoção da matéria orgânica recalcitrante do lixiviado. Assim, estes biocarvões foram submetidos a tratamentos químicos, e a melhor condição foi observada para a lavagem ácida seguida de tratamento com HCl. Nestas condições, para o tratamento do lixiviado, o biocarvão 4 (Bio4T) alcançou remoções de 57 % para a DQO, 82 % para a cor e 76 % para a absorbância em 254 nm. O Bio4T apresentou ASE de 252,3 m² g⁻¹ e poros visíveis por microscopia eletrônica de varredura. Ensaio de adsorção do Bio4T com solução padrão de ácido húmico e lixiviado determinaram que o tempo para a cinética da adsorção foi de 48 horas e os dados foram mais bem ajustados aos modelos de n-ordem e de Vermeulen. Avaliando as isotermas de adsorção, para o ácido húmico, a capacidade de adsorção (q_e) da DQO a 25 °C, foi de 21,1 mg g⁻¹, enquanto para o lixiviado, o valor de q_e alcançou 38,4 mg g⁻¹. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para todas as isotermas testadas. Da determinação das características termodinâmicas é possível afirmar que existe afinidade entre o ácido húmico e o biocarvão, e que o processo de adsorção é espontâneo, favorável e endotérmico. Os principais mecanismos propostos para a adsorção são o preenchimento de poros, as interações hidrofóbicas, as ligações por pontes de hidrogênio e as interações π.

Palavras-chave: Pirólise. Adsorção. Espectroscopias de UV-Vis e fluorescência. Chorume. Substâncias húmicas.

ABSTRACT

The amount of sludge produced in sewage treatment plants is related to the extension of the sewerage network and the efficiency of the treatment system. Thermal treatment has long been considered one of the options to add value to sewage sludge, and pyrolysis has been used over the last decade to transform sewage sludge into biochar. Biochar is a multifunctional product used as an adsorbent for a wide range of pollutants, including those found in landfill leachate. This wastewater is a complex matrix, which presents low biodegradability, and is directly related to the age of landfills. Thus, to comply with environmental specifications, a step of physicochemical treatment appears to be adequate and necessary. The main goal of this thesis was to produce and evaluate the use of biochars from sewage sludge thermally treated by pyrolysis as adsorbents of recalcitrant organic matter from landfill leachate. Physicochemical and spectroscopic (UV-Vis and fluorescence) analyses revealed that the leachate was non-biodegradable and contained recalcitrant organic matter and humic compounds, indicating that it was old. An experimental design was devised to optimize the pyrolysis conditions to be evaluated. This design was used as a decision support tool whose results allowed the production of 10 types of biochar from aerobic and anaerobic sludges, which were pyrolyzed at 450, 650, and 850 °C for 60, 90, and 120 minutes. Results allow to stress that the treatment at 850 °C exerted stronger effects on yield, specific surface area (SSA), volume, and pore size of biochars. Whereas physical characteristics were influenced by the temperature of pyrolysis, the pH was strongly affected by the type of sludge. Biochars 4 and 8, produced from aerobic and anaerobic sludge, respectively, pyrolyzed at 850 °C for 120 and 60 minutes, respectively, stood out by their high SSA (114.4 m² g⁻¹ e 104.2 m² g⁻¹) and better performance in the removal of recalcitrant organic matter present in the leachate. These biochars underwent chemical treatment, and the best condition was observed for the acidic wash, followed by a treatment with HCl. Under these conditions, the leachate treatment using biochar 4 (Bio4T) as an adsorbent resulted in a 57 % removal of COD, 82 % of color, and 76 % of the absorbance at 254 nm. The SSA obtained for this biochar was 252.3 m² g⁻¹, with visible pores revealed by scanning electron microscopy. Kinetic results showed that the adsorption time was 48 hours for both the standard solution of humic acid and landfill leachate, and the data best fitted the nth-order and the Vermeulen models. The adsorption isotherms showed that at 25 °C the adsorption capacity of COD from humic acid was 21.1 mg g⁻¹, whereas from the leachate was 38.4 mg g⁻¹. All adsorption isotherms tested best fitted the Freundlich model. The results of thermodynamic characteristics led to the conclusion that the adsorption of humic acid onto biochar from sewage sludge is spontaneous, favorable, and endothermic. The main mechanisms of this adsorption process are pore filling, hydrophobic interactions, hydrogen bonds, and π interactions.

Key-words: Pyrolysis. Adsorption. Uv-Vis and fluorescence spectroscopies. Leachate. Humic substances.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CURVAS IDEALIZADAS DA PRODUÇÃO DOS CONTAMINANTES EM ATERROS EM FUNÇÃO DO TEMPO	38
FIGURA 2 – PROPOSTA DE ESTRUTURA DO ÁCIDO HÚMICO	45
FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE TOLUIDINA....	49
FIGURA 4 – MATRIZ DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA.....	52
FIGURA 5 – EXEMPLOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	66
FIGURA 6 – ETAPAS DA PESQUISA	79
FIGURA 7 – LOCALIZAÇÃO E VISTA DO TOPO DO ATERRO DO CAXIMBA.....	80
FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO IMPLANTADO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA.....	81
FIGURA 9 – ESQUEMA DAS ETAPAS E DIFERENTES TRATAMENTOS APLICADOS AOS BIOCÁRVÕES	95
FIGURA 10 – RESUMO DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO REALIZADOS	98
FIGURA 11 – ESPECTRO ULTRAVIOLETA VISÍVEL OBTIDO PARA OS PONTOS P1 E P2 DO LIXIVIADO	106
FIGURA 12 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO OBTIDAS PARA O LIXIVIADO NOS PONTOS P1 E P2.....	106
FIGURA 13 – CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS NOS TESTES INICIAIS DO MÉTODO DE SHENG MODIFICADO	110
FIGURA 14 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO TESTE PARA O MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SHENG MODIFICADO	111
FIGURA 15 – COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS ANALISADAS PELO MÉTODO DE SHENG MODIFICADO APÓS A LEITURA	113
FIGURA 16 – INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA E CÁLCULO DOS EFEITOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	119
FIGURA 17 – INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³	122

FIGURA 18 - IMAGENS 3D OBTIDAS PARA AS RELAÇÕES ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCÁRVÕES DE LODO AERÓBIO.....	126
FIGURA 19 - IMAGENS 3D OBTIDAS PARA AS RELAÇÕES ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCÁRVÕES DE LODO ANAERÓBIO.....	126
FIGURA 20 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO COLETADOS	128
FIGURA 21 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCÁRVÕES 1 A 3.....	129
FIGURA 22 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCÁRVÕES 3 A 5.....	130
FIGURA 23 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCÁRVÕES 5 A 8.....	131
FIGURA 24 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCÁRVÕES 8 A 10	132
FIGURA 25 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA O BIOCÁRVÃO 10.....	133
FIGURA 26 – ANÁLISE DE EDS PARA OS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO ...	134
FIGURA 27 – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE RAIOS-X DA SUPERFÍCIE DOS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS 1 A 5.....	135
FIGURA 28 – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE RAIOS-X DA SUPERFÍCIE DOS BIOCÁRVÕES ANAERÓBIOS 6 A 10.....	136
FIGURA 29 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE RAMAN PARA OS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO COLETADOS	138
FIGURA 30 – ANÁLISE DE RAMAN PARA OS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS (1 A 5) E ANAERÓBIOS (6 A 10).....	139
FIGURA 31 – ANÁLISE DE FT-IR PARA OS LODOS E BIOCÁRVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS	140
FIGURA 32 – ENSAIO DO pH _{Pcz} PARA OS BIOCÁRVÕES 4 E 8.....	142
FIGURA 33 – ESPECTROS UV VISÍVEL PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADOS APÓS ADSORÇÃO COM OS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS	148

FIGURA 34 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS DE 1 A 5	150
FIGURA 35 - MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCÁRVÕES ANAERÓBIOS DE 6 A 10.....	151
FIGURA 36 – MATRIZ DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO OBTIDA PARA O LIXIVIADO TRATADO COM CARVÃO ATIVADO (CA).....	152
FIGURA 37 – PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DOS PICOS DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS NAS MEE DO LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCÁRVÕES E COM O CARVÃO ATIVADO	153
FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA REMOÇÃO DE DQO E COD.....	157
FIGURA 39 – ENSAIO DE CINÉTICA COM SOLUÇÃO PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO	166
FIGURA 40 - REMOÇÃO DA COR E DA ABSORBÂNCIA PARA AS ISOTERMAS COM ÁCIDO HÚMICO	168
FIGURA 41 – ISOTERMAS DE 15 °C, 25 °C E 35 °C COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO.....	169
FIGURA 42 – ESPECTROS DE UV-VIS OBTIDOS PARA OS ENSAIOS DE CINÉTICA E ISOTERMAS COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO	173
FIGURA 43 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE CINÉTICA COM ÁCIDO HÚMICO	175
FIGURA 44 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE ISOTERMAS COM ÁCIDO HÚMICO.....	176
FIGURA 45 – RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM DIFERENTES VALORES DE pH	178
FIGURA 46 – RESULTADOS DO ENSAIO DE CINÉTICA COM LIXIVIADO	179
FIGURA 47 – ENSAIO DE ISOTERMA EM 25°C COM LIXIVIADO.....	181
FIGURA 48 – ESPECTROS DE VARREDURA DE UV-VIS PARA OS ENSAIOS DE CINÉTICA E DE ISOTERMA A 25°C COM LIXIVIADO	184
FIGURA 49 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE CINÉTICA COM LIXIVIADO	185

FIGURA 50 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE ISOTERMA COM LIXIVIADO NA TEMPERATURA DE 25°C	186
FIGURA 51 – ANÁLISE DE FT-IR DE LODO E BIOCÁRVÃO APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO E APÓS A ADSORÇÃO COM ÁCIDO HÚMICO E COM LIXIVIADO.....	190
FIGURA 52 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DO BIOCÁRVÃO TRATADO ANTES E APÓS ADSORÇÃO COM ÁCIDO HÚMICO E LIXIVIADO	191
FIGURA 53 – RESULTADOS DE EDS PARA O BIOCÁRVÃO TRATADO (BIO4T) E APÓS ADSORÇÃO COM LIXIVIADO (LIX) E COM ÁCIDO HÚMICO (AH).....	192

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TEORES DE ELEMENTOS PRESENTES EM LODO DE DIFERENTES ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO	23
TABELA 2 – MUDANÇAS NA CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES CAUSADAS PELO TEMPO EM LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO.....	39
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO PRODUZIDO NO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA AVALIADO POR DIVERSOS AUTORES, ENTRE OS ANOS DE 2004 E 2014.....	41
TABELA 4 – DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DO LIXIVIADO DO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA	42
TABELA 5 – PRINCIPAIS BANDAS E ESTRUTURA MOLECULAR DOS FLUORÓFOROS.....	51
TABELA 6 – DADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO COM LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO	86
TABELA 7 – CONFIGURAÇÃO DO PREPARO DOS BIOCÁRVÕES POR PIRÓLISE DOS LODOS DE ESGOTO.....	87
TABELA 8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O TESTE DOS BIOCÁRVÕES DE LODO AERÓBIO E ANAERÓBIO.....	91
TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS INICIAIS COM OS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS.....	91
TABELA 10 – PARÂMETROS AVALIADOS PARA OS PONTOS P1 E P2, DAS DUAS COLETAS DE LIXIVIADO	102
TABELA 11 – PICOS DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS NAS MEE DO LIXIVIADO PARA OS PONTOS P1 E P2	107
TABELA 12 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA DE UV-VIS E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS PONTOS P1 E P2.....	107
TABELA 13 – ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PARA DIFERENTES DILUIÇÕES DE LIXIVIADO	112
TABELA 14 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO	115
TABELA 15 – DENOMINAÇÃO DOS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS DE ACORDO COM AS CONDIÇÕES DE PREPARO	116

TABELA 16 – RENDIMENTO, pH E ANÁLISE DA POROSIDADE OBTIDOS PARA OS BIOCARVÕES E PARA O CARVÃO ATIVADO.....	118
TABELA 17 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³ INCLUINDO A VARIÁVEL TIPO DE LODO	121
TABELA 18 – RESULTADOS DO ENSAIO INICIAL DE ADSORÇÃO PARA OS BIOCARVÕES AERÓBIO E ANAERÓBIO E CARVÃO ATIVADO.....	145
TABELA 19 – CORRELAÇÕES DE PEARSON ENTRE AS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCARVÕES E SUAS EFICIÊNCIAS DE ADSORÇÃO COM O LIXIVIADO.....	147
TABELA 20 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS LIXIVIADOS TRATADOS....	154
TABELA 21 – DADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O ENSAIO COM OS BIOCARVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS	155
TABELA 22 – DISSOLUÇÃO DE DQO DOS BIOCARVÕES EM ÁGUA	158
TABELA 23 – RESULTADOS DO 2º TESTE DE ADSORÇÃO, COM OS BIOCARVÕES TRATADOS	160
TABELA 24 – TERCEIRO TESTE DE ADSORÇÃO COM OS BIOCARVÕES TRATADOS.....	162
TABELA 25 – QUARTO TESTE DE ADSORÇÃO COM BIOCARVÕES TRATADOS	164
TABELA 26 – MODELOS CINÉTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DA DQO PARA O ENSAIO COM SOLUÇÃO PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO	167
TABELA 27 – PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DOS MODELOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM PADRÃO ÁCIDO HÚMICO	170
TABELA 28 - CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO.....	171
TABELA 29 – DADOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO COM LIXIVIADO AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS	180
TABELA 30 – PARÂMETROS CALCULADOS PELOS MODELOS DE ISOTERMAS PARA O ENSAIO COM LIXIVIADO	182
TABELA 31 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM LIXIVIADO	187

TABELA 32 – ANÁLISE DE BET PARA O BIOCÁRVÃO TRATADO ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO	188
--	-----

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS DO LODO PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE ESGOTO.....	20
QUADRO 2 - PRINCIPAIS ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE LODOS E SEUS OBJETIVOS.....	21
QUADRO 3 - EXEMPLOS DE ESTUDOS QUE ABORDARAM A PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE LODO DE ESGOTO.....	31
QUADRO 4 – ÍNDICES DE UV-VIS E DE FLUORESCÊNCIA UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA.....	53
QUADRO 5 – EXEMPLOS DE TRABALHOS QUE RELATAM REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	55
QUADRO 6 – CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DA ADSORÇÃO.....	74
QUADRO 7 – PARÂMETROS DETERMINADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	82
QUADRO 8 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO EM ESTUDO.....	114
QUADRO 9 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS ANALISADAS PARA OS BIOCÁRVÕES 4 E 8.....	143
QUADRO 10 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS OBTIDAS PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM BIOCÁRVÃO DE LODO DE ESGOTO.....	195

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A285 – Razão entre a absorbância em 285 nanômetros e o COD
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- ABS – Absorbância
- AF – Ácido Fúlvico
- AH – Ácido Húmico
- APHA – *American Public Health Association* (Associação Americana de Saúde Pública)
- AT – Azul de Toluidina
- BET – Brunauer, Emmett e Teller (análise de área superficial específica)
- Bio 1 – Biocarvão aeróbio pirolisado a 450 °C por 60 minutos
- Bio 10 – Biocarvão anaeróbio pirolisado a 650 °C por 90 minutos
- Bio 2 – Biocarvão aeróbio pirolisado a 450 °C por 120 minutos
- Bio 3 – Biocarvão aeróbio pirolisado a 850 °C por 60 minutos
- Bio 4 – Biocarvão aeróbio pirolisado a 850 °C por 120 minutos
- Bio 5 – Biocarvão aeróbio pirolisado a 650 °C por 90 minutos
- Bio 6 – Biocarvão anaeróbio pirolisado a 450 °C por 60 minutos
- Bio 7 – Biocarvão anaeróbio pirolisado a 450 °C por 120 minutos
- Bio 8 – Biocarvão anaeróbio pirolisado a 850 °C por 60 minutos
- Bio 9 – Biocarvão anaeróbio pirolisado a 850 °C por 120 minutos
- Bio4T – Biocarvão 4 tratado
- BJH – Barret, Joyner e Haland (análise de volume e diâmetro de poros)
- CA – Carvão Ativado
- CAG – Carvão Ativado Granular
- Carb. Org. – Carbono Orgânico
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COP – Carbono Orgânico Particulado
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio
EDS – Espectroscopia por dispersão de raios X
EDTA – Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
FEEMC 2.0 – *Fluorescence Excitation-Emission Matrix Code 2.0*
FR – Razão de Fluorescência
FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HIX – Índice de Humificação
IF – Intensidade de Fluorescência
IR – Espectroscopia de Infravermelho
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto
MEE – Matriz de Emissão e Excitação
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR – Norma Brasileira
Nm³ – Normal metro cúbico
NMP – Número Mais Provável
NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl
PCZ – Ponto de Carga Zero
pH – Potencial Hidrogeniônico
PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos
RALF – Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
rpm – Rotações por Minuto
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
SH – Substâncias Húmicas
SST – Sólidos Suspensos Totais
ST – Sólidos Totais
STF – Sólidos Totais Fixos
STV – Sólidos Totais Voláteis
SUVA – Razão entre a absorvância em 254 nm e o COD

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UFF – Unidade Formadora de Floco

UFP – Unidade Formadora de Placa

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV-Vis – Ultravioleta Visível

XAD – Resina de Amberlite

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_e - Concentração de Adsorvato no Equilíbrio
- D - Coeficiente de Difusão Intra-partícula
- n_s - Expoente de Sips
- k_1 - Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem
- k_2 - Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Segunda Ordem
- K_{eq} - Constante Termodinâmica de Equilíbrio
- K_F - Constante de Equilíbrio de Freundlich
- K_L - Constante de Langmuir
- k_n - Taxa constante do Modelo de n-ordem
- K_s - Constante de Equilíbrio de Sips
- q_e - Quantidade de Solute Adsorvido por Grama de Adsorvente no Equilíbrio
- $q_{máx}$ - Capacidade Máxima de Adsorção
- $Q_{máx}$ - Capacidade Máxima de Adsorção de Sips
- R - Constante Universal dos Gases Ideais
- r - Raio Médio da Partícula
- R^2 - Coeficiente de Determinação
- T - Temperatura
- t - Tempo
- ΔG° - Variação da Energia Livre de Gibbs
- ΔH° - Variação da Entalpia
- ΔS° - Variação da Entropia
- λ - Comprimento de Onda
- ρ - Densidade da Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
HIPÓTESE	17
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.1.1 Resíduos sólidos urbanos e os aterros sanitários.....	18
3.1.2 Resíduos sólidos de estação de tratamento: o lodo de esgoto.....	19
3.1.3 Economia circular aplicada ao saneamento	26
3.2 BIOCARVÃO.....	29
3.2.1 Produção de biocarvão a partir de lodo de esgoto.....	30
3.2.2 Destinação final de biocarvão	34
3.3 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	37
3.3.1 Matéria orgânica recalcitrante e substâncias húmicas.....	43
3.3.2 Métodos de análise de matéria orgânica dissolvida e substâncias húmicas	46
3.3.2.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível e de fluorescência.....	47
3.3.3 Tecnologias para tratamento de lixiviado.....	54
3.3.4 Tratamento de lixiviado com biocarvão.....	60
3.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO	63
3.4.1 Equilíbrio da adsorção	65
3.4.2 Cinética da adsorção	69
3.4.3 Termodinâmica da adsorção.....	72
3.4.4 Mecanismos de adsorção em biocarvão.....	75
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	76

3.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE	77
4	METODOLOGIA	79
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	79
4.2	ÁREA DE ESTUDO	80
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	81
4.3.1	Avaliação qualitativa e quantitativa da matéria orgânica recalcitrante	83
4.4	PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO	84
4.4.1	Coleta de lodo de esgoto	84
4.4.2	Planejamento experimental	85
4.4.3	Pirólise do lodo de esgoto	87
4.4.4	Caracterização inicial dos biocárvoes	88
4.4.4.1	pH em água	88
4.4.4.2	Rendimento da produção de biocárvoes	88
4.4.4.3	Área de superfície específica, volume de poros e tamanho médio dos poros.....	88
4.4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de raios X (EDS)	89
4.4.4.5	Espectroscopia de Raman.....	89
4.4.4.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	89
4.4.4.7	Ensaio do pH do ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	89
4.5	ENSAIO INICIAL UTILIZANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	90
4.6	TRATAMENTO QUÍMICO DOS BIOCÁRVÕES	93
4.6.1	Lavagem ácida.....	93
4.6.2	Adição de base	94
4.6.3	Tratamentos ácido e básico	94
4.6.4	Testes de adsorção com os biocárvoes tratados.....	95
4.7	PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO EM MAIOR ESCALA.....	96

4.7.1	Teste de adsorção dos novos biocarvões produzidos	96
4.8	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO TRATADO E APÓS ADSORÇÃO	97
4.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	97
4.9.1	Determinação da cinética de adsorção com solução padrão de ácido húmico.	98
4.9.2	Isotermas com solução padrão de ácido húmico	99
4.9.3	Adsorção com solução padrão de ácido húmico em diferentes valores de pH.	99
4.9.4	Determinação da cinética de adsorção com lixiviado	100
4.9.5	Determinação da isoterma de adsorção com lixiviado	100
4.9.6	Análise qualitativa das amostras	100
4.9.7	Ajuste dos dados aos modelos matemáticos	101
4.9.8	Cálculos para a determinação das características termodinâmicas da adsorção	101
4.10	ANÁLISE ESTATÍSTICA	101
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	102
5.1.1	Avaliação qualitativa da matéria orgânica recalcitrante	105
5.1.2	Avaliação quantitativa da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado	109
5.2	PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DO LODO	114
5.2.1	Características básicas dos lodos de esgoto	114
5.2.2	Tratamento térmico por pirólise	115
5.3	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS BIOCARVÕES	116
5.3.1	Rendimento, pH, porosidade e avaliação dos efeitos	116
5.3.2	Análises microscópicas e espectroscópicas dos biocarvões	128
5.3.3	pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})	141
5.3.4	Principais características dos biocarvões	143

5.4 ENSAIOS INICIAIS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	144
5.4.1 Eficiências de adsorção	144
5.4.2 Análises qualitativas	148
5.4.3 Avaliação da influência da lavagem do biocarvão em água no processo de adsorção.....	158
5.5 TRATAMENTOS E TESTES DE ADSORÇÃO COM OS BIOCARVÕES TRATADOS.....	160
5.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO	165
5.6.1 Análise qualitativa dos ensaios de adsorção com ácido húmico	172
5.6.2 Teste de adsorção com solução padrão de ácido húmico em diferentes valores de pH.....	177
5.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM LIXIVIADO.....	178
5.7.1 Análise qualitativa dos ensaios de adsorção com lixiviado	184
5.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO TRATADO E APÓS ADSORÇÃO	188
5.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MECANISMOS DE ADSORÇÃO	193
6 CONCLUSÕES.....	196
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	199
REFERÊNCIAS.....	201
APÊNDICE 1 - PORCENTAGEM EM PESO DE ELEMENTOS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE EDS PARA OS BIOCARVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS	222
APÊNDICE 2 – ESPECTROS DE RAMAN PARA O BIO4T ANTES E APÓS A ADSORÇÃO COM LIXIVIADO E ÁCIDO HÚMICO.....	223

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, o estilo de vida atual da população e o avanço tecnológico são fatores que têm contribuído para o aumento da quantidade de resíduos sólidos gerados. Dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) mostram que, em 2019, foram gerados no Brasil, cerca de 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos (ABRELPE, 2020).

O tratamento e a disposição desses resíduos são problemas que causam preocupação tanto por questões ambientais quanto por questões de saúde pública, pois a disposição inadequada pode contaminar o solo e os recursos hídricos, colocando a saúde da população em risco.

Atualmente, os aterros sanitários são a opção mais utilizada para a destinação final dos resíduos sólidos domiciliares, pois são construídos de forma a mitigar os impactos causados pelos resíduos. No entanto, geram subprodutos como biogás e lixiviado, os quais continuam sendo produzidos mesmo após o encerramento e o fim da vida útil do aterro.

O lixiviado é uma água residuária de cor escura, com odor forte, proveniente da decomposição dos resíduos orgânicos e da incorporação da água da chuva que infiltra e percola pelas células do aterro. Devido a sua elevada carga poluidora, variabilidade e complexidade química, o tratamento do lixiviado de aterro sanitário ainda pode ser considerado um desafio, objeto de diversos estudos.

Em função das características dos resíduos aterrados, do regime de chuvas, do clima, da idade do aterro, da cobertura, entre outros, a composição do lixiviado é bastante variável. A idade do aterro é um fator que pode ser destacado, pois o seu envelhecimento leva ao aparecimento de substâncias de baixa biodegradabilidade, denominadas recalcitrantes, as quais dificultam o emprego dos tratamentos biológicos com o passar dos anos.

Outro resíduo com grande potencial poluidor que também causa preocupação, é o lodo de esgoto, subproduto das estações de tratamento de esgoto sanitário. A geração de lodo é inerente aos processos biológicos de tratamento de esgoto e por ser produzido em grandes quantidades, necessita de tratamento e destinação adequados. No Brasil, dados sobre a quantidade de lodo gerado são escassos, entretanto, a geração tende a aumentar à medida que as ações de

saneamento associadas à expansão das redes coletoras de esgoto são implementadas, visando ao cumprimento das metas para a universalização do saneamento.

O lodo de esgoto é um resíduo com características heterogêneas e variáveis, contém matéria orgânica, biomassa de microrganismos, sólidos, pode apresentar organismos patogênicos, além de diversos outros compostos perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Devido a isso, as alternativas para o gerenciamento do lodo devem ser avaliadas com cautela. Por outro lado, a matéria orgânica e os nutrientes presentes no lodo podem e devem ser aproveitados. Assim, é essencial a escolha de uma rota de gerenciamento que priorize a valorização do resíduo, como os sistemas baseados na economia circular.

A economia circular é um conceito no qual os resíduos devem ser reaproveitados e inseridos como matéria-prima na cadeia produtiva, para geração de novos produtos, contribuindo principalmente para o fechamento dos ciclos dos nutrientes. A aplicação de tratamento térmico ao lodo de esgoto, como a pirólise, por exemplo, pode produzir o biocarvão, um material multifuncional, que pode ser utilizado como adsorvente, na remoção de contaminantes de águas residuárias.

A partir da dificuldade encontrada para o tratamento de lixiviado de aterros sanitários denominados de “velhos” ou estabilizados, torna-se necessária a utilização de processos físico-químicos, como por exemplo, a adsorção. A adsorção é um processo utilizado na separação de contaminantes e na remoção de poluentes, no qual ocorre a transferência dos contaminantes da fase líquida (adsorvato), por meio de diversos mecanismos, para a fase sólida (adsorvente).

Vários tipos de adsorventes podem ser utilizados, sendo o carvão ativado uma das opções mais convencionais e eficientes, o qual, no entanto, apresenta alto custo e processos de regeneração dificultados. Dessa forma, surge a necessidade da busca por adsorventes alternativos, que sejam economicamente mais viáveis e igualmente eficientes na remoção de poluentes.

Nesse contexto, estão sendo estudados, para o tratamento de lixiviado, biocarvões produzidos a partir dos mais diversos materiais, como grãos e resíduos de café (CHING et al., 2011; CHÁVEZ et al., 2018), tamarindo (FOO; LEE; HAMED, 2013), manga do mar (SHEHZAD et al., 2016), lodo de fábrica de óleo de palma (BASHIR et al., 2017), madeira de pinho (CHEMERYS; BALTRÉNAITÉ, 2017; AFTAB

et al., 2019), casca de arroz (LUO et al., 2019), miscantus (gramínea) (KWARCIAK-KOZŁOWSKA et al., 2019), resíduos de casca de palmeira (LAM et al., 2020) e cascas de laranja (LIMA, 2020).

O biocarvão de lodo de esgoto, por sua vez, tem sido pouco utilizado para o tratamento do lixiviado, principalmente para a remoção do nitrogênio amoniacal e de material orgânico recalcitrante. Assim, entende-se que o tema pode ser explorado, principalmente, a utilização do biocarvão de lodo de esgoto para tratamento de lixiviado de aterro sanitário antigo.

Nesse contexto, torna-se importante a identificação das propriedades da matéria orgânica dissolvida presente nos lixiviados de aterros sanitários. Tais propriedades podem ser mais bem avaliadas utilizando-se uma combinação das técnicas físico-químicas quantitativas, com técnicas qualitativas, como as espectroscopias de ultravioleta visível e de fluorescência, para investigar mais profundamente a presença das substâncias aromáticas e de difícil degradação como as substâncias húmicas.

Outra questão importante é o processo de produção do biocarvão a partir da pirólise do lodo de esgoto. Investigar as melhores condições de temperatura, tempo de pirólise e tratamentos aplicados, é essencial para a geração de um material com características adequadas para a utilização como adsorvente na remoção de substâncias húmicas e matéria orgânica recalcitrante, de lixiviado de aterro sanitário.

Assim, esta pesquisa busca utilizar o processo de adsorção como alternativa baseada nos preceitos da economia circular, para o gerenciamento conjunto de dois tipos de resíduos, com características complexas e distintas, o lodo de esgoto e o lixiviado de aterro sanitário.

HIPÓTESE

O biocarvão de lodo de esgoto pode ser uma alternativa ao carvão ativado na remoção de matéria orgânica não biodegradável, inclusive substâncias húmicas, do lixiviado de aterro sanitário.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de biocarvão produzido a partir de lodo de esgoto pirolisado na adsorção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as principais características do lixiviado de aterro sanitário estabilizado;
- produzir e caracterizar biocarvão a partir da pirólise do lodo de esgoto sanitário;
- determinar a cinética, as isotermas e os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção da matéria orgânica recalcitrante utilizando biocarvão;
- avaliar qualitativa e quantitativamente o processo de remoção de matéria orgânica recalcitrante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

3.1.1 Resíduos sólidos urbanos e os aterros sanitários

O aumento da geração de resíduos sólidos urbanos é uma consequência do estilo de vida, de produção e de consumo da sociedade e por isso é imprescindível que haja um gerenciamento adequado de resíduos, visando evitar impactos ambientais e problemas de saúde pública.

A norma brasileira NBR 8419/1992 define resíduos sólidos urbanos como sendo os resíduos gerados em um aglomerado urbano, excetuados os resíduos industriais perigosos, hospitalares sépticos e de aeroportos e portos (ABNT, 1992).

Por outro lado, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), determinada pela Lei 12.305/2010 atualiza o conceito de resíduos sólidos, especificando que os resíduos representam qualquer material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos que não possam ser lançados na rede de esgotos ou em corpos d'água (BRASIL, 2010).

Em 2019, no Brasil, foram gerados entre 65 milhões de toneladas e 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, o que resulta em uma geração diária entre 178,4 mil toneladas e 216,6 mil toneladas (BRASIL, 2020; ABRELPE, 2020). A disposição inadequada de resíduos sólidos em rios e terrenos baldios está associada a inúmeros problemas, entre eles o mau odor, a atração de vetores de doenças, entupimento de bueiros, contaminação do solo e de corpos hídricos, entre outros.

Nesse sentido, as opções de destinação final ambientalmente adequadas indicadas pela PNRS, contemplam a reutilização; a reciclagem; a compostagem; a recuperação de recursos, incluindo o aproveitamento energético; enquanto para a disposição final é indicada a disposição dos rejeitos em aterros, opção que deveria ter sido implantada em sua totalidade até quatro anos após a publicação da lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010).

O aterro sanitário é o método no qual se utilizam princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área e volume possíveis, cobrindo os

resíduos com uma camada de terra ao fim de cada jornada de trabalho, minimizando os impactos ambientais e evitando riscos à saúde (ABNT, 1992).

Apesar das exigências impostas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, a realidade brasileira em relação à destinação e disposição ambientalmente adequadas ainda não contempla os preceitos da lei, pois conforme o diagnóstico do manejo de resíduos sólidos publicado pelo SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento), cerca de 48 milhões de toneladas de resíduos foram dispostas em aterros sanitários em 2019, enquanto 15,9 milhões de toneladas foram dispostas em unidades consideradas inadequadas como aterros controlados e lixões, que correspondem juntos a um total de 24,9 % do total disposto no solo em 2019 (BRASIL, 2020).

A contaminação das águas subterrâneas e superficiais por lixiviados é considerada a principal preocupação ambiental relacionada ao aterramento de resíduos (CHRISTENSEN et al., 1994), no entanto, os aterros sanitários são atualmente, a melhor opção para a realidade brasileira, tanto por questões técnicas quanto econômicas, pois suas características construtivas minimizam os efeitos causados pela decomposição anaeróbia do material aterrado que libera gás e lixiviado durante o processo (POVINELLI; ALÉM SOBRINHO, 2009).

3.1.2 Resíduos sólidos de estação de tratamento: o lodo de esgoto

Além dos resíduos sólidos urbanos, outro resíduo sólido de grande importância que tem se tornado um problema crescente em nosso país, devido a sua complexidade, é o lodo de esgoto, gerado pelos sistemas de tratamento de efluentes. As estações de tratamento são utilizadas para mitigar os riscos ao meio ambiente e à saúde da população urbana gerados pelo contato com estes efluentes. Após passar por todas as etapas de tratamento projetadas, o efluente final com qualidade adequada é devolvido aos corpos hídricos, porém as estações acabam gerando subprodutos, sendo o principal deles, o lodo. De acordo com Andreoli (2006), lodo é o termo utilizado para designar os sólidos gerados durante o processo de tratamento do esgoto.

O lodo é gerado em grandes quantidades nas estações de tratamento de esgoto sanitário, e dados sobre sua produção no Brasil são escassos, sendo, portanto,

estimados de acordo a abrangência dos serviços de coleta e tratamento de esgotos. De acordo com Andreoli (2014), considerando-se que 87 milhões de habitantes são atendidos por sistemas de tratamento sanitário, estima-se que sejam geradas entre 9 mil e 13 mil toneladas de lodo desaguado por dia. Estes números, no entanto, tendem a crescer, pois de acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, a população urbana atendida por redes de esgotos chegou a 105,5 milhões em 2018, com um índice de tratamento médio dos esgotos de 46,3% para a estimativa de esgotos gerados (BRASIL, 2019).

A princípio, todos os processos de tratamento biológico geram lodo. Os resíduos dos decantadores primários geram o chamado lodo primário, e na etapa biológica, forma-se o lodo excedente ou secundário, que é a própria biomassa que cresceu a partir da degradação do esgoto. Nos casos em que ambos os tipos de lodo recebem um tratamento em conjunto, este é chamado de lodo misto. A não remoção do lodo dos sistemas de maneira adequada prejudica inevitavelmente a qualidade do efluente final da estação de tratamento, pois o material excedente se acumula e pode ser carregado para fora do sistema, aumentando as concentrações de sólidos suspensos e matéria orgânica (ANDREOLI et al., 2014).

O lodo gerado nas estações de tratamento, principalmente no tratamento de esgoto sanitário, possui algumas características que podem ser consideradas inconvenientes, conforme apresentado no QUADRO 1.

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS DO LODO PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE ESGOTO

Aspectos	Características
Instabilidade biológica	Uma parte do lodo gerado é composta de material biodegradável, portanto, sujeito ao metabolismo microbiano
Má qualidade higiênica	Apresenta grande variedade de vírus, bactérias e parasitas, que constituem ameaça para a saúde pública e ambiental
Concentração sólidos suspensos baixa	5 a 50 g L ⁻¹ , dependendo do lodo

FONTE: Adaptado de VAN HAANDEL; ALÉM SOBRINHO (2006)

A partir dessas características, evidencia-se a necessidade de tratamento do lodo gerado nas estações de tratamento. Segundo Van Haandel e Além Sobrinho (2006), o tratamento visa reduzir o teor de material orgânico biodegradável, a

concentração de organismos patogênicos e o teor de água, obtendo assim um material sólido e estável, que minimize os riscos à saúde e que tenha baixo custo e facilidade no transporte e manipulação.

Vale ressaltar que o tratamento biológico anaeróbio produz um lodo mais adensado e em menor quantidade se comparado ao tratamento aeróbio, isso porque os reatores anaeróbios geralmente trabalham com um maior tempo de retenção no sistema, fazendo com que o lodo seja digerido pelos microrganismos. Dessa forma, os reatores UASB, por exemplo, geram lodo secundário estabilizado, enquanto sistemas de lodos ativados convencionais (tratamento aeróbio), geram lodos secundários não estabilizados, que necessitam ainda passar por processo de estabilização (ANDREOLI et al., 2014). As principais etapas de tratamento do lodo são apresentadas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - PRINCIPAIS ETAPAS DO GERENCIAMENTO DE LODOS E SEUS OBJETIVOS

ETAPAS	FUNÇÃO
Adensamento	Remoção de umidade (redução de volume)
Estabilização	Remoção da matéria orgânica (redução de sólidos voláteis)
Condicionamento	Preparação para a desidratação (principalmente mecânica)
Desaguamento ou desidratação	Remoção de umidade (redução de volume)
Higienização	Redução de organismos patogênicos
Disposição final	Destinação final dos subprodutos

FONTE: Adaptado de ANDREOLI et al. (2014)

Ainda, de acordo com Andreoli e colaboradores (2014), um sistema aeróbio de lodos ativados convencional pode gerar um volume entre 3,1 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹ e 8,2 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹, enquanto um reator anaeróbio tipo UASB gera entre 0,2 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹ e 0,6 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹. Após passar pelas etapas de tratamento, o lodo aeróbio do sistema de lodos ativados, desidratado em centrífuga gera entre 0,13 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹ e 0,25 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹, com teor de sólidos entre 20% e 30%. O volume de lodo gerado pelo reator UASB, também após desidratação em centrífuga, varia entre 0,04 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹ e 0,09 L lodo hab⁻¹ dia⁻¹, com teor de sólidos também entre 20% e 30%. Dessa forma, entende-se que tais sistemas de tratamento, bastante

utilizados no Brasil, geram quantidades significativas de lodo a ser manejado e disposto adequadamente.

De forma a selecionar alternativas para tratamento e disposição final de lodo de esgoto, é fundamental o conhecimento da composição físico-química do material. O lodo de esgoto é composto, principalmente, por material orgânico, minerais, nutrientes, metais pesados e microrganismos patogênicos, e suas características são muito variáveis, pois dependem do esgoto que deu origem ao lodo e do processo de tratamento do esgoto e do lodo (ANDREOLI et al., 2014; BITTENCOURT, 2014). Na TABELA 1 são apresentados teores de nutrientes e substâncias inorgânicas analisados para diferentes estações de tratamento de esgoto. Observa-se a grande variabilidade obtida nos parâmetros e também a diversidade de compostos encontrados.

Após passar pelo tratamento, o lodo deve ser disposto adequadamente. As principais alternativas de disposição final são os aterros sanitários e a disposição no solo, que pode ser benéfica, com práticas como a recuperação de áreas degradadas ou reciclagem agrícola, ou sem fins benéficos, como a prática do *landfarming* (ANDREOLI, 2014).

A escolha das alternativas para o tratamento e destinação final do lodo de esgoto é complexa, visto que envolve aspectos técnicos, econômicos, ambientais e legais, e todas as alternativas apresentam vantagens e desvantagens. Do ponto de vista sustentável, existe uma preocupação em relação à diminuição da produção do lodo, mediante uso de tecnologias que gerem menores quantidades, além da maximização da reciclagem do lodo produzido (ANDREOLI, 2014).

O descarte de lodos em aterros tem sido cada vez menos incentivado, e essa tendência deve diminuir progressivamente no mundo inteiro. A prática é restrita pelas diretivas europeias, sendo assim, países como Alemanha, Holanda e Luxemburgo não dispõem o lodo em aterros, e outros países como Dinamarca e Suécia dispõem em aterros apenas 1 % e 3 % do lodo produzido, respectivamente (STUNDA-ZUJEVA et al., 2018).

TABELA 1 - TEORES DE ELEMENTOS PRESENTES EM LODO DE DIFERENTES ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Parâmetro	Unidade	Brasil										Países UE (c) (1)		China (c) (2)	
		Franca SP (e)	Barueri SP (e)	Mangueira PE (b)	Curitiba PR (c)	Brasília DF (a)	Jundiaí SP (a)	Pacotuba ES (b)	Toledo PR (d)						
pH	-	6,1	8,7	5,7	12	-	5,9	5,2	7,5	-	-	-	-	-	-
Umidade	%	39	72	-	23	87	68	-	-	-	-	-	-	-	-
Carb. Org.	%ST	34	37	29	20	32	29	16	-	-	-	-	-	-	-
NTK	%ST	4,5	4,1	2,5	3,1	0,5	3,2	0,6	-	-	-	-	-	-	-
P	%ST	0,8	2,5	0,5	2,0	0,4	1,8	0,4	8,0	-	-	-	-	-	-
K	%ST	0,2	0,1	0,2	0,2	0,04	0,2	0,2	1,3	-	-	-	-	-	-
Ca	%ST	1,9	2,5	2,2	13	-	1,3	-	165	-	-	-	-	-	-
Mg	%ST	0,3	0,4	0,2	7,3	-	0,3	-	5,2	-	-	-	-	-	-
Mn	%ST	0,02	0,03	0,02	-	-	0,07	-	-	75 – 959	-	-	-	-	-
Fe	%ST	1,9	3,2	1,6	-	-	2,9	-	-	0,2 – 15	-	-	-	-	-
Al	%ST	-	1,8	-	-	0,3	-	-	-	0,1 – 60	-	-	-	-	-
As	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	<0,6	0,6	<0,5	-	5,6 – 56	-	-	5,3 – 12,7	-	-
Ag	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1 – 15	-	-	-	-	-
Ba	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	156	-	41 – 580	-	-	-	-	-
B	mg kg ⁻¹ ST	-	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	mg kg ⁻¹ ST	2	11	3,1	8,5	5	7,2	<0,05	5,0	0,3 – 5,1	-	-	12 – 81	-	-
Pb	mg kg ⁻¹ ST	100	206	350	43	10	184	29	143	4,0 – 430	-	-	57 – 89	-	-
Cu	mg kg ⁻¹ ST	204	80	60	120	95	722	98	123	27 – 578	-	-	156 – 3873	-	-
Co	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5 – 16,7	-	-	-	-	-
Hg	mg kg ⁻¹ ST	102	791	-	40	19	153	26	69	0,1 – 1,1	-	-	0,97-0,99	-	-
Cr	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	2,1	<4	<0,1	-	-	11 – 1542	-	-	28 – 460	-	-
Mg	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	<7	-	3,5	-	1,7 – 12,5	-	-	-	-	-
Ni	mg kg ⁻¹ ST	69	395	-	50	5	35	11	90	8,6 – 310	-	-	22 – 523	-	-
Se	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	<1,3	-	<0,5	-	3,4 – 54	-	-	-	-	-
Zn	mg kg ⁻¹ ST	1279	2827	937	549	164	500	409	1256	-	-	-	1.658 – 15.890	-	-
Ti	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	-	-	65 – 1071	-	-	-	-	-
V	mg kg ⁻¹ ST	-	-	-	-	-	-	-	-	2 – 135	-	-	-	-	-

FONTE: adaptado de BITTENCOURT (2014); FIJALKOWSKI et al. (2017); DAI et al. (2006); ONOFRE et al. (2015)

NOTAS: Carb. Org.: carbono orgânico. NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl. (a) Lodo aeróbio (b) Lodo anaeróbio (c) Lodo aeróbio caeleado (d) Não informado (1) União Europeia (2) Coleta de 3 ETES de Shanghai-China.

Apesar de existirem muitas diferenças entre o Brasil e os países da Europa, a tendência na diminuição da disposição de lodos em aterros deve ser difundida também no Brasil, onde a PNRS proíbe a disposição final de resíduos que possam ser reaproveitados. Além disso, a disposição de lodo em aterros sanitários representa um risco adicional de contaminação da área, interferindo na operação do aterro, aumentando o risco de instabilidade das células e, certamente, contribuindo para a diminuição da vida útil do aterro (BRINGHENTI et al., 2018).

A disposição do lodo no solo pode ser uma prática benéfica, pois o lodo apresenta composição basicamente orgânica, além de macro e micronutrientes, conforme apresentado na TABELA 1. Esta prática pode trazer benefícios ao solo e às plantas, podendo ser utilizado na agricultura, paisagismo, floricultura, como substrato para produção de mudas e fertilizantes, entre outros (ANDREOLI, 2014). Esta prática, promove a reciclagem dos nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo.

Visando atender à legislação específica e garantir a segurança sanitária, para a disposição de lodo no solo existe a necessidade da sua higienização adequada. No Brasil, as Resoluções CONAMA n° 375/2006 (CONAMA, 2006) e n° 380/2006 (CONAMA, 2006b) que estabeleciam os critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodo de esgoto gerado em estações de tratamento de esgoto sanitário, foram recentemente, substituídas pela Resolução n° 489/2020 (CONAMA, 2020) que estabelece os critérios e procedimentos para produção e aplicação de biofóssido em solos. Para que o biofóssido possa ser aplicado em solos, deve ser determinado o potencial agrônômico, a redução de atratividade de vetores, as substâncias químicas e a qualidade microbiológica.

A Resolução n° 489/2020 especifica duas classes de biofóssidos, A e B, para as quais os limites máximos de *Escherichia coli* por grama de sólidos totais são, 10^3 e 10^6 , respectivamente. Os processos de redução de patógenos também são especificados para cada classe. Entre os processos para a classe A são citados aquecimento em temperaturas e tempos descritos e elevação de pH, sendo exigido em alguns casos que o biofóssido apresente menos de 1 ovo viável de helminto por grama de sólidos totais. Para a classe B alguns dos processos citados são a digestão aeróbia e anaeróbia, a compostagem, a estabilização com cal e a secagem em leitos (CONAMA, 2020).

A disposição do lodo no solo, depende, ainda, de um planejamento que considere a estimativa de produção, a avaliação da qualidade, a aptidão das áreas de aplicação, a organização e operação da distribuição, entre outros (ANDREOLI, 2014). Apesar disso, de acordo com Bittencourt (2014), no Paraná, entre 2011 e 2013, foram aplicados cerca de 107 mil toneladas de lodo de esgoto higienizado em áreas agrícolas.

Por outro lado, a prática de disposição de lodo no solo tem sido questionada, pois, apesar do lodo apresentar características positivas, pode conter também substâncias perigosas. Segundo Fijalkowski e colaboradores (2017), o desenvolvimento da tecnologia e das técnicas analíticas têm contribuído para a identificação de novos contaminantes no lodo, como os orgânicos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fármacos como analgésicos, antibióticos e hormônios, produtos de higiene pessoal, nanopartículas de dióxido de titânio e de prata, por exemplo, além de patógenos como bactérias multi-resistentes e vírus emergentes como o coronavírus.

Para o caso do uso agrícola, estudos devem ser realizados para verificar se processos como compostagem e estabilização alcalina, são capazes de promover a remoção dos micropoluentes orgânicos do lodo, de modo a evitar sua entrada no ambiente (BITTENCOURT et al., 2016). Como atualmente pouco se sabe sobre a eficácia dos tratamentos comumente utilizados, na degradação de tais contaminantes, e sobre a sobrevivência e/ou permanência destes no solo, a escolha do tratamento e disposição final do lodo deve ser ainda mais cautelosa.

Uma tecnologia que tem se destacado no tratamento do lodo, é a secagem ou tratamento térmico, normalmente utilizada como uma etapa de higienização. Neste processo o lodo previamente digerido e desidratado, perde a umidade remanescente, podendo ser obtidos teores de sólidos da ordem de 90 % a 95 % e, também a eliminação dos microrganismos patogênicos (DAVID, 2002).

Possetti e colaboradores (2015) estudaram um sistema piloto de secagem térmica de lodo movido a biogás, tratando lodo de reatores UASB de uma ETE de médio porte em Curitiba, e obtiveram uma redução de 79 % da massa úmida de lodo, atingindo um teor de sólidos de 84 %. Os autores constataram que com 0,24 Nm³ de biogás foi possível secar 1 kg de lodo úmido e o processo atendeu aos requisitos da resolução vigente. Outra observação foi que, em função do poder calorífico inferior de

2.497,8 kcal kg⁻¹, o lodo poderia ser utilizado como combustível (POSSETTI et al., 2015).

Dessa forma, a secagem térmica é um processo que promove uma melhoria na qualidade do lodo, facilitando as condições de armazenagem, embalagem e até comercialização, configurando não apenas uma etapa de tratamento, mas sim um meio de fabricação de um produto, o bio-sólido, mais seguro para a reutilização posterior.

A partir das informações apresentadas, entende-se que todas as alternativas de tratamento e disposição final de lodo devem ser avaliadas, de acordo com a realidade e possibilidades locais, e, em caso de necessidade, podem ser combinados processos diferentes. Com o aumento das restrições e do controle ambientais, as opções tornam-se limitadas e, portanto, novas alternativas de reciclagem precisam ser encontradas (MARTIN et al., 2004).

Entre as várias alternativas atuais e promissoras de gerenciamento aplicadas ao lodo pré-processado, podem ser citados o uso na indústria da construção civil, a recuperação de fósforo por vários métodos, a recuperação de metais raros e a pirólise, por meio da qual o lodo pode dar origem ao bio-óleo e materiais adsorventes (CIEŠLIK et al., 2015). Tais alternativas promovem valorização deste resíduo e, portanto, vão de encontro aos preceitos da economia circular.

3.1.3 Economia circular aplicada ao saneamento

A economia circular é uma proposta de economia cíclica, que visa preservar os ciclos naturais dos materiais e, segundo Prieto-Sandoval e Jaca e Ormazabal, (2018), contrasta com a economia linear intensiva que está esgotando os recursos do planeta, pois ignora os limites do meio ambiente, causando danos de longo prazo à sociedade.

Os conceitos da economia circular foram inicialmente concebidos por economistas britânicos que apontaram que a economia tradicional de sistema aberto poderia e deveria ser convertida em um sistema circular, considerando a relação entre o uso de recursos e a geração de resíduos, descrevendo como os recursos naturais influenciam na economia e abordando a viabilidade de considerar a consciência

ambiental nos fluxos econômicos, fechando ciclos industriais (PEARCE e TURNER, 1989, apud; PRIETO-SANDOVAL, JACA; ORMAZABAL, 2018).

Em outro conceito proposto por Korhonen, Honkasalo e Sepällä (2018), a economia circular é vista como a economia construída a partir de sistemas de produção-consumo que maximizem os serviços produzidos pelo fluxo linear de materiais e energia. Isso é realizado mediante utilização de fluxos cíclicos de materiais, fontes de energia renováveis e fluxo de energia tipo cascata. Portanto, o sucesso da economia circular limita o fluxo de produção a um nível que a natureza possa tolerar e utiliza os ciclos dos ecossistemas nos ciclos econômicos, respeitando suas taxas naturais de regeneração.

Prieto-Sandoval e colaboradores (2018) revisaram o tema da economia circular em busca de um consenso e, como consequência, definiram como um sistema econômico que representa a mudança de paradigma para uma forma na qual a sociedade humana está interrelacionada com a natureza e objetiva prevenir o esgotamento dos recursos, fechar lacunas de materiais e energias e facilitar o desenvolvimento sustentável por meio da sua implementação em micro, meso e macro escalas. Os autores ainda afirmam que para atingir o modelo circular são necessárias inovações cíclicas e ambientais na forma como a sociedade legisla, produz e consome.

A partir disso, entende-se que o conceito de economia circular pode e deve ser aplicado nas mais diversas áreas e atividades como, por exemplo, no setor de saneamento. Um sistema de saneamento sustentável deve ser técnica e institucionalmente praticável, socialmente aceito pelos usuários, economicamente viável, acessível e deve contribuir para a proteção da saúde e do meio ambiente, evitando a degradação dos recursos (BRACKEN et al. 2005; KATUKIZA et al., 2012).

Além disso, o denominado saneamento ecológico e saneamento focado em recursos são abordagens alternativas para realizar o saneamento sustentável (HU et al., 2016), que englobam a segregação e a reutilização de efluentes e a recuperação de nutrientes, e de acordo com Langergraber e Muellegger (2005), também são baseados em um sistema fechado e sustentável, que diminui a lacuna entre o saneamento e a agricultura, pois os resíduos são tratados como recursos.

Outra linha de pesquisa relacionada ao saneamento sustentável que tem se destacado é a das estações de tratamento de esgoto (ETEs) sustentáveis. Dentro

deste tema, diversos autores têm proposto modificações, de modo a mitigar os impactos causados por sistemas, reatores e seus subprodutos. Seiple e colaboradores (2017) estudaram o lodo de ETE municipal como um biorrecurso sustentável nos Estados Unidos e concluíram que é uma matéria prima viável para a produção de biocombustível em larga escala. Além disso, Wang e colaboradores (2017), consideram que a partir da crise energética, a operação das estações de tratamento deve ser pautada na sustentabilidade, com baixo consumo de energia, equilíbrio entre consumo e geração ou até produção de energia.

No setor de resíduos sólidos, muitos autores estudam formas de recuperação de energia a partir dos mais diversos tipos de resíduos, valorização dos subprodutos gerados, reaproveitamento e a sustentabilidade nos aterros como um todo. Ghosh (2016) avaliou a atual situação da sustentabilidade do gerenciamento de resíduos na China e na Índia, dois países em expansão tanto em população quanto em resíduos, e ponderou que o principal obstáculo é a conscientização da população e a falta de iniciativa institucional. Ikhlal (2018), defende que uma abordagem sustentável para gerenciamento de resíduos sólidos em países em desenvolvimento deve ser focada no ciclo de vida dos resíduos, sendo uma alternativa para a redução de impactos ambientais a combinação da reciclagem com a compostagem.

Poague e colaboradores (2018) realizaram o diagnóstico operacional de uma ETE, e propuseram o reaproveitamento do biogás, a incorporação da espuma do reator UASB ao lodo e o aproveitamento do lodo na agricultura, como modificações a fim de tornar a ETE mais sustentável sob a perspectiva da economia circular.

De acordo com Bolognesi e colaboradores (2019), entre as várias opções disponíveis para a disposição de lodo de esgoto, uma possibilidade para a recuperação sustentável deste resíduo é a sua transformação em biocarvão, o que pode contribuir para a mitigação de problemas associados à disposição dos resíduos gerados nas estações de tratamento de águas residuárias. Os autores ainda ressaltam que, devido a quantidade de usos possíveis testados até então para várias aplicações, o biocarvão obtido a partir do lodo de esgoto, pode ser considerado um dos produtos finais mais relevantes em um ciclo de economia circular aplicado a águas residuárias.

Recentemente, Hu e colaboradores (2021) avaliaram os principais usos e as perspectivas futuras para a indústria do biocarvão, tendo observado que, apesar de

ainda haverem lacunas e desafios a serem explorados, a transformação de resíduos em biocarvão está associada ao sequestro carbono, à geração de um produto final que alivia as mudanças climáticas, à sustentabilidade ambiental e à implementação dos preceitos da economia circular.

3.2 BIOCARVÃO

O biocarvão é um material produzido pela decomposição térmica de material orgânico, sob fornecimento limitado de oxigênio. Recentemente, o biocarvão foi reconhecido como um material multifuncional relacionado ao sequestro de carbono, imobilização de contaminantes, redução de gases de efeito estufa, fertilização de solo e filtração de água (LEHMANN; JOSEPH, 2009; OK et al., 2016).

De acordo com Agrafioti e colaboradores (2013) é denominado biocarvão o carvão originado da biomassa e destinado ao uso agrícola. O biocarvão pode substituir o carvão ativado convencional e se tornar um adsorvente barato para remoção de poluentes, principalmente quando são utilizados resíduos na produção (ZIELIŃSKA; OLESZCZUK, 2015).

Na maioria das vezes, o biocarvão é produzido por carbonização de materiais via pirólise ou pelo processo de decomposição termoquímica do material orgânico em temperaturas elevadas entre 400 °C e 900 °C, na ausência de oxigênio. São gerados três produtos a partir da pirólise, gases, bio-óleo e biocarvão (OK et al., 2016).

As características físicas e a composição química do biocarvão dependem da matéria-prima utilizada e das condições da pirólise. Alguns fatores que influenciam são: tempo de residência, temperatura de pirólise, pressão, taxa e método de aquecimento, recipiente de reação, secagem, ativação química, fluxos de entrada (nitrogênio, gás carbônico, ar), trituração, peneiramento e ativação (LEHMANN; JOSEPH, 2009; OK et al., 2016).

Em relação à ativação do biocarvão, vários processos têm sido testados, pois a ativação química ou física pode estar associada a alterações na área superficial e, conseqüentemente, no processo de adsorção. A ativação química implica na adição de produtos químicos como sais de zinco, H_3PO_4 , KOH ou NaOH, entre outros, ao material precursor do biocarvão e apresenta como vantagens a realização da pirólise

e ativação em única etapa e a utilização de baixas temperaturas, resultando no desenvolvimento da estrutura de poros (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Por outro lado, a ativação física ocorre quando o processo de pirólise é complementado por um segundo estágio, no qual os biocarvões preparados são submetidos à gaseificação em temperaturas mais altas do que aquela utilizada para a pirólise, podendo ser utilizados gás carbônico, ar ou uma mistura entre os dois (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Dessa forma, as características físicas do biocarvão dependem não só do material orgânico utilizado mas, também, do sistema de carbonização ou pirólise, incluindo o pré e o pós-manuseio do material e do biocarvão (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

3.2.1 Produção de biocarvão a partir de lodo de esgoto

O lodo de esgoto é um material abundante e por ser um subproduto inerente ao tratamento de efluentes, deve ser valorizado (GUTIÉRREZ ORTIZ et al., 2014). Uma alternativa para reciclagem e reuso do lodo é baseada na sua transformação em biocarvão para remover poluentes remanescentes dos efluentes.

A produção de um adsorvente ou biocarvão a partir do lodo de esgoto significa uma considerável economia de materiais e uma maneira de se fazer uso de um resíduo. O tratamento de lodo representa uma parcela dos gastos de uma estação de tratamento, os quais podem ser reduzidos caso esse lodo possa ser reutilizado no tratamento dos efluentes da própria estação (ROZADA et al., 2003).

Além disso, o lodo de esgoto contém macro e micronutrientes e compostos orgânicos, os quais dependendo do tratamento térmico aplicado, podem permanecer no biocarvão, podendo servir posteriormente, como condicionantes do solo e como fonte de nutrientes para as plantas (SINGH e AGRAWAL, 2008; LEHMANN; JOSEPH, 2009). Estudos relativos à produção de biocarvão utilizando lodo de esgoto não são recentes. Alguns exemplos são apresentados no QUADRO 3.

QUADRO 3 - EXEMPLOS DE ESTUDOS QUE ABORDARAM A PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO A PARTIR DE LODO DE ESGOTO

Autor/Ano	Tipo de material / Procedência	Processo Utilizado	Aplicação / Abordagem
Beeckmans e Ng (1971)	Lodo de esgoto doméstico de sistema de lodo ativado	Pirólise em aproximadamente 700 °C	Adsorvente para COD de esgoto e corante cristal violeta
Chiang e You (1987)	Lodo aeróbio e anaeróbio de esgoto municipal	Pirólise entre 400 °C e 1000 °C	Adsorvente de vapores orgânicos
Agrafioti e colaboradores (2013)	Lodo de esgoto municipal de sistema de lodo ativado	Pirólises em 300 °C, 400 °C e 500 °C	Adsorvente de As(V) e Cr(III)
Gutiérrez-Ortiz e colaboradores (2014)	Lodo de esgoto seco ao ar	Pirólises e calcinação em 500 °C, 700 °C e 900 °C	Dessulfurização de biogás
Chen e colaboradores (2015)	Lodo de esgoto municipal	Pirólise rápida em 900 °C	Adsorvente de Cd ²⁺
Zielińska e colaboradores (2015)	Lodo de esgoto municipal digerido anaerobicamente	Pirólises em 500 °C, 600 °C e 700 °C	Efeito das propriedades do lodo nas características do biocarvão
Zielińska e colaboradores (2015 b)	Lodo de esgoto municipal digerido anaerobicamente	Pirólises em 500 °C, 600 °C e 700 °C	Adsorção de Fenantreno e Pireno
Liu e colaboradores (2016)	Lodo de ETE	Pirólises em 300 °C, 400 °C e 500 °C e 800 °C	Adsorção de 1-Naftol
Prado e colaboradores (2017)	Lodo <i>in natura</i> e caleado de ETE municipal que emprega reatores UASB	Pirólise e combustão a 600 °C	Adsorção de nitrogênio amoniacal
Wang e colaboradores (2019)	Lodo digerido municipal e caules de algodão	Co-pirólise a 600 °C	Efeitos do tempo de residência nas características
Bolognesi e colaboradores (2019)	Lodo de esgoto municipal primário e secundário e microalgas	Co-pirólise a 350 °C e 500 °C	Proposta de disposição de resíduos para a economia circular

FONTE: a autora (2021)

Beeckmans e Ng (1971) estudaram a possibilidade de produzir um material por meio da pirólise do lodo de esgoto, que apresentasse maior capacidade de adsorção do que cinzas ou carvão. O lodo pirolisado apresentou capacidade intermediária de adsorção, maior que as cinzas, porém menor que o carvão ativado, alcançando 39% de remoção de COD.

Chiang e You (1987) observaram que o lodo digerido pode ser recuperado como um adsorvente para a remoção de vapores orgânicos, também por meio de pirólise. Os autores obtiveram capacidades de adsorção de 3 mmol g⁻¹ para metil-etil-cetona, 1,76 mmol g⁻¹ para o tolueno e 2,37 mmol g⁻¹ para o tricloroetileno.

Mais recentemente, pesquisas em relação à determinação das características dos biocarvões têm sido realizadas. Por exemplo, Agrafioti e colaboradores (2013) avaliaram a pirólise lodo de esgoto a 300 °C, 400 °C e 500 °C e observaram que a temperatura ótima de pirólise depende do uso pretendido para o biocarvão. Os autores afirmaram, que altas temperaturas podem melhorar a porosidade e aumentar a eficácia da adsorção de contaminantes, enquanto baixas temperaturas estão associadas a maior rendimento na produção do biossólido.

Por sua vez, Zielińska e colaboradores (2015) estudaram as características do biocarvão pirolisado nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e observaram que o aumento da temperatura provocou aumento no pH, no teor de cinzas, na aromaticidade e no conteúdo de macro e micronutrientes. Por outro lado, o rendimento da pirólise, e as porcentagens de H, N e O diminuíram, sendo que o conteúdo de carbono elementar e área de superfície específica foram dependentes do tipo de lodo de esgoto utilizado.

Liu e colaboradores (2016) realizaram a análise termogravimétrica do lodo de esgoto para determinação da temperatura de pirólise a ser utilizada, e observaram a ocorrência dos seguintes fenômenos: i) perda de massa referente à água a 60 °C; ii) maior perda de massa entre 200 °C e 500 °C, incluindo a decomposição das proteínas entre 400 °C e 500 °C; e iii) decomposição e aromatização da matéria orgânica residual a 800 °C. Posteriormente, os autores investigaram a influência da temperatura e o papel das cinzas na formação de biocarvão de lodo. Como resultado, após a remoção das cinzas do biocarvão pirolisado a 800 °C, foi obtido um adsorvente considerado de ultra-capacidade de adsorção, de 530 mg g⁻¹ para o poluente orgânico 1-naphtol como adsorvato.

O biocarvão tem sido utilizado para as mais diversas aplicações, Gutiérrez-Ortiz e colaboradores (2014) propuseram a dessulfurização do biogás, por adsorção em lodo de esgoto tratado termicamente; enquanto Chen e colaboradores (2015) produziram biocarvão a partir do lodo de esgoto de uma estação de tratamento de esgoto doméstico na China, com a finalidade de remover de cádmio. Com dosagens de adsorvente variando de 0,5 % a 1,0%, foram obtidas remoções de, aproximadamente, 100 % de cádmio.

Prado e colaboradores (2017) utilizaram lodo de esgoto tratado termicamente, para remoção de nitrogênio amoniacal de solução de NH_4Cl . Os autores compararam lodo *in natura*, seco a 70 °C, pirolisado a 600 °C e tratado termicamente por combustão a 600 °C, com lodo calcado, seco a 70 °C e tratado termicamente por combustão a 600 °C, além de carvão ativado. O biocarvão pirolisado a 600 °C apresentou os melhores resultados, com eficiência de remoção de cerca de 40 % e capacidade de adsorção de N-NH_4^+ de 0,81 mg g⁻¹.

Devi e Saroha (2017) apresentaram uma revisão incluindo vários tipos de lodo utilizados na preparação de biocarvão e remoção de poluentes, tendo observado que o biocarvão de lodo de esgoto tem sido aplicado na adsorção dos mais diversos contaminantes. Como exemplos de aplicação podem ser citadas a remoção de metais pesados, como cádmio, arsênio, chumbo; remoção de corantes, como vermelho básico, azul de metileno e alaranjado II; remoção de fenóis e compostos fenólicos, como fenol e 2-clorofenol; remoção de fósforo e fosfatos, além de compostos variados como tolueno e antibióticos.

Trabalhos que abordam a co-pirólise, ou seja, a pirólise de lodo de esgoto combinado com outros materiais, também têm sido encontrados na literatura. Pode ser citada a pesquisa de Wang e colaboradores (2019), que avaliaram os efeitos do tempo de residência de pirólise nas características de biocarvão preparado a partir de lodo de esgoto e caules de algodão. Por outro lado, Bolognesi e colaboradores (2019) investigaram a pirólise de lodo de esgoto com microalgas, como uma solução para a disposição destes resíduos, discutindo suas propriedades, possíveis aplicações no ciclo da economia circular e vantagens da co-pirólise.

A partir disso, observa-se que tratamentos térmicos como a pirólise foram desenvolvidos mais especificamente a partir da década de 2010, sendo que unidades

de pirólise para tratamento de lodo já estão disponíveis comercialmente em países como Holanda, Alemanha, França e Estados Unidos (STUNDA-ZUJEVA et al., 2018).

Assim, em função dos resultados de estudos apresentados, entende-se que a partir do tratamento térmico do biocarvão, pode-se obter a remoção dos organismos patogênicos e a transformação do lodo em um material com propriedades de adsorção, capaz de remover poluentes remanescentes dos efluentes, concentrando macro e micronutrientes e resultando em um produto com grande potencial de reutilização.

3.2.2 Destinação final de biocarvão

Assim como é discutida a destinação final do lodo de esgoto, é importante também a reflexão sobre a destinação final do biocarvão no caso da sua utilização como adsorvente. Ainda é observada escassez na literatura em relação a esta questão. Hu e colaboradores (2021) apontam dificuldades e perspectivas referentes à utilização e regulação do uso do biocarvão como forma de auxiliar na elaboração de diretrizes e normas para adequação das duas condições.

Salvador e colaboradores (2015a) ponderam que entre a disposição final em aterros e a incineração dos adsorventes saturados, a regeneração pode ser uma alternativa para o reuso. Tal processo tem como objetivo recuperar a capacidade de adsorção do material original e pode ser realizado por processos térmicos, químicos, microbiológicos e por sistema de vácuo, os quais foram revisados pelos autores.

Entre os processos químicos, Salvador e colaboradores (2015b) consideram que a regeneração eletro-química é um método eficiente, que não requer reagentes perigosos e é capaz de destruir os poluentes, enquanto a regeneração supercrítica possibilita a recuperação de espécies sem dificuldade e de forma rápida. Por outro lado, o processo microbiológico, apesar de mais ambientalmente favorável, foi considerado inviável devido ao longo tempo demandado e a baixa eficiência de regeneração. O processo realizado por vácuo é focado na separação e purificação de gases e ainda precisa ser mais bem explorado como método de regeneração. Por fim, os autores concluem que nenhum destes métodos foi capaz de substituir os métodos tradicionais de regeneração térmica, os quais também apresentam dificuldades na recuperação dos adsorvatos, estágios de dessorção lenta, além da destruição,

bloqueio de poros e acúmulo de resíduos de carbonização, que juntos levam a uma diminuição gradual da capacidade adsorvente do material, sendo portanto, demandados mais estudos e investigações (SALVADOR et al., 2015b).

Hu e colaboradores (2021) relatam que após sua utilização, o biocarvão, pode tornar-se perigoso, em especial quando tiver sido utilizado para a retenção de metais. No entanto, para a aplicação no solo, os autores enfatizam que, embora o biocarvão possa apresentar teores de metais pesados, e compostos orgânicos acima do recomendado pelos limites de legislação específica, estes contaminantes podem não estar biodisponíveis. Neste caso, é recomendada a realização de testes de lixiviação e de toxicidade.

Agrafioti e colaboradores (2013) realizaram teste de lixiviação no lodo de esgoto e nos biocarvões produzidos a partir do lodo de esgoto, incluindo biocarvões impregnados com K_2CO_3 e H_3PO_4 . A liberação dos metais Cd, Cu, Pb, Cr e As do lodo de esgoto foi de 1 % a 3 % do total da concentração de metais, e somente o Ni alcançou 9,8 %. Por outro lado, o biocarvão diminuiu significativamente a liberação dos metais, em comparação ao lodo de esgoto, pois as concentrações obtidas no ensaio de lixiviação foram menores que 1 mg kg^{-1} para todos os metais analisados (Cd, Cu, Ni, Pb, Cr e As). De qualquer forma, todas as concentrações obtidas ficaram abaixo dos padrões da EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana), para aplicação no solo.

Os autores observaram ainda, que o biocarvão tratado com H_3PO_4 apresentou menor lixiviação de metais do que o tratado com K_2CO_3 e isso foi explicado pelos valores de pH, que foram de 2,3 e 11,6, respectivamente, sendo indicado que valores de pH próximos a 12 tendem a favorecer a solubilidade dos metais. Ressalta-se que a retenção dos metais pelos biocarvões não depende isoladamente do pH, pois a quantidade de metais lixiviados foi menor para o biocarvão que apresentou pH por volta de 6,0, logo, relata-se que a estrutura de poros e de área superficial pode aumentar sua capacidade de imobilizar metais (AGRAFIOTI et al., 2013).

Por sua vez, Liu e colaboradores (2016) realizaram testes de lixiviação em biocarvões de lodo de esgoto pirolisados a 300 °C, 400 °C, 500 °C e 800 °C e analisaram os resultados para Pb, Cd, Cu e Zn. Apenas o Zn foi detectado nas amostras dos quatro biocarvões, porém em concentrações menores do que 1 mg L^{-1} , valor que se encontra dentro do limite estabelecido pela norma padrão da China e,

portanto, os autores indicaram que o biocarvão pode ser adequado para a reutilização ambiental.

Outro teste, que pode ser relevante, é o teste de solubilização em água, realizado por Prado (2018) para o biocarvão de lodo de esgoto aeróbio pirolisado. Os principais macro e microelementos solubilizados foram K, Na, Ca, Mg, P, Ba, Cu, Mo e Zn, no entanto, as concentrações dos microelementos apresentaram-se nos limites determinados pelas resoluções CONAMA 375/06, portanto, não representando risco à saúde pública e ambiental. Após um ensaio de adsorção de lixiviado em biocarvão de lodo aeróbio pirolisado, foram avaliados os teores dos microelementos Ag, As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em solução, porém todos ficaram abaixo de 1 mg L^{-1} , atendendo aos parâmetros exigidos pela Resolução CONAMA Nº 430/2011, que determina os parâmetros para lançamento de efluentes. Isto indica que foi baixa a solubilização dos elementos citados pelo biocarvão, e que também era baixa a concentração no lixiviado, resultando em um efluente final adequado para lançamento em corpos hídricos.

Wang e colaboradores (2019), avaliaram a influência do tempo de residência de pirólise nas características e na forma de distribuição dos metais Pb, Cu, Zn, Cr, Ni e Cd em processo de co-pirólise de lodo de esgoto associado a caules de algodão, na produção de biocarvão. Os autores também aplicaram uma metodologia para avaliar os potenciais riscos ambientais dos metais. Foi observado que, embora o aumento de tempo de residência tenha aumentado o teor de metais nos biocarvões, os experimentos confirmaram que o tempo de residência mais longo, forneceu energia suficiente para promover a transformação dos metais das formas trocáveis, reduzidas e oxidáveis para a forma residual, na qual os metais ficam estáveis e não são prontamente liberados ao meio ambiente, diminuindo assim os potenciais riscos ambientais.

As partir das informações apresentadas, entende-se que é importante a realização de testes de solubilização e/ou lixiviação de metais, bem como de outros contaminantes, principalmente após a adsorção nos biocarvões. A partir dos resultados obtidos nestes testes, pode-se realizar uma investigação para identificar quais as melhores alternativas para a destinação final, inclusive para além da disposição no solo.

Entre as aplicações propostas para a utilização o biocarvão, muitas ainda podem ser viáveis, após o processo de adsorção, desde que as condições sejam avaliadas cuidadosamente. A regeneração, por exemplo, pode ser útil para recuperar poluentes adsorvidos, no entanto, a reutilização do biocarvão de lodo de esgoto como adsorvente pode não ser interessante, uma vez que a matéria-prima é abundante e necessita de destinação adequada. Hu e colaboradores (2021) relatam novos usos para o biocarvão, como aditivo para a compostagem, aditivo em eletrodos para armazenamento de energia e aditivo nos processos de digestão anaeróbia, para os quais os requisitos serão diferenciados e, por isso, apresenta-se a importância das especificações e regulação, para o uso seguro do biocarvão.

3.3 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário também denominado chorume, é o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características cor escura, odor desagradável e a elevada concentração de matéria orgânica (ABNT, 1992). Outra definição indica que o líquido é proveniente da umidade natural dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água da chuva infiltrada no interior das células de aterramento (LANGE; AMARAL, 2009).

O lixiviado pode ser definido como uma solução aquosa composta por substâncias provenientes dos resíduos divididas em quatro grupos (CHRISTENSEN et al., 1994; KJELDSEN et al., 2002):

1. matéria orgânica dissolvida, expressa como demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT), ácidos graxos voláteis e compostos recalcitrantes (compostos fúlvicos e húmicos);
2. macrocomponentes inorgânicos: cálcio, magnésio, sódio, potássio, nitrogênio amoniacal, ferro, manganês, cloro, sulfato e bicarbonato;
3. metais pesados: cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel, zinco, entre outros;
4. compostos orgânicos antropogênicos, entre eles hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e alifáticos clorados, normalmente presentes em baixas concentrações.

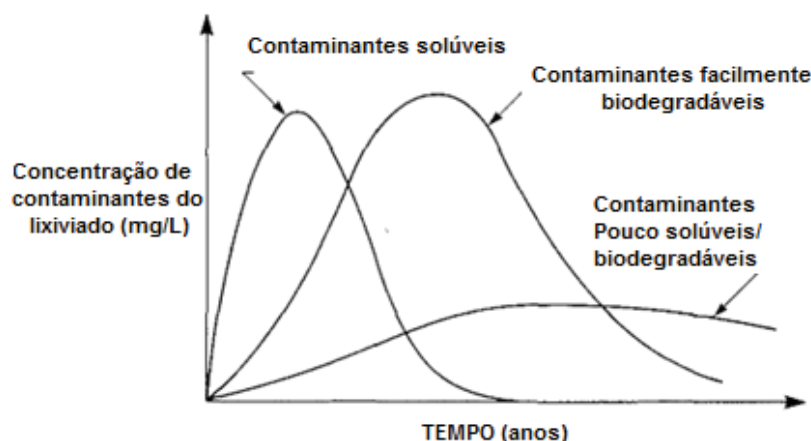
As características dos lixiviados são extremamente variáveis, e dependem de vários fatores, como: composição dos resíduos sólidos, taxas de precipitação, clima, sítio hidrológico, estação do ano, compactação, cobertura, idade do aterro, procedimentos de amostragem, interação do lixiviado com o ambiente, design e operação do aterro (REINHART; GROSH, 1998).

Com relação aos fatores intervenientes na composição do lixiviado, destaca-se a idade do aterro, pois, de acordo com Lange e Amaral (2009), o tempo de aterramento pode influenciar na qualidade dos lixiviados e, segundo El-Fadel e colaboradores (2002), a idade do resíduo e o estágio de fermentação do aterro são usualmente os fatores determinantes da composição do lixiviado.

A idade do aterro, ou o período de aterramento, influencia na composição do lixiviado, pois o tempo atua de maneira diversificada sobre a grande variedade de compostos que podem estar presentes no meio, de maneira que as substâncias sofrerão processos de transformação e degradação distintas. De acordo com a idade do aterro, o lixiviado pode ser classificado em três tipos: novo, intermediário e velho (LI, ZHOU e HUA, 2010).

A maioria dos contaminantes, especialmente os orgânicos biodegradáveis, tendem a atingir o pico de concentração no lixiviado nos primeiros meses de aterramento, seguido de uma redução. No entanto, outros contaminantes como os orgânicos pouco biodegradáveis e o ferro, tendem a persistir no lixiviado por muitos anos (FARQUHAR, 1989). Na FIGURA 1 são apresentadas as prováveis curvas das substâncias encontradas no lixiviado de aterro sanitário em função do tempo.

FIGURA 1 – CURVAS IDEALIZADAS DA PRODUÇÃO DOS CONTAMINANTES EM ATERROS EM FUNÇÃO DO TEMPO



FONTE: Adaptado de FARQUHAR (1989)

Com base na FIGURA 1, observa-se que as concentrações de substâncias pouco solúveis e pouco biodegradáveis aumentam ligeiramente após determinado período, não havendo variação posterior em função do tempo, pois param de sofrer transformação biológica. Na TABELA 2 são apresentadas as variações de alguns parâmetros que representam as características do lixiviado em função da idade do aterro.

TABELA 2 – MUDANÇAS NA CONCENTRAÇÃO DE POLUENTES CAUSADAS PELO TEMPO EM LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO

Parâmetro (mg L ⁻¹)	Idade (anos)			
	Novo 0-5	Intermediário 5-10	Velho 10-20	- > 20
DBO	10.000-25000	1.000-4.000	50 -1.000	< 50
DQO	15.000-40.000	10.000-20.000	1.000-5.000	< 1.000
Nitrogênio Total	1.000-3.000	400-600	75-300	> 50
Nitrogênio Amoniacal (N-NH₄⁺)	500 -1.500	300-500	50-200	< 30
Alcalinidade	10.000-15.000	1.000-6.000	500-2.000	< 500
SDT	10.000-25.000	5.000-10.000	2.000-5.000	< 1000
pH	5 - 6	6 - 7	7 - 7,5	7,5
Cálcio	2.000-4.000	500-2.000	300-500	< 300
Sódio e Potássio	2.000-4.000	500-1.500	100-500	< 100
Magnésio e Ferro	500-1.500	500-1.000	100-500	< 100
Cloreto	1.000-3.000	500-2.000	100-500	< 100
Fósforo Total	100-300	10-100	-	< 10

FONTE: Adaptado de FARQUHAR (1989) e LI, ZHOU e HUA (2010)

Comprovando o conhecimento sobre o processo de envelhecimento de aterros sanitários, os resultados do monitoramento de um aterro na Polônia por um período de 4 anos, obtidos por Kulikowska e Klimiuk (2008) mostraram alterações importantes causadas pelo tempo, principalmente diminuição das concentrações de matéria orgânica biodegradável e o aumento das concentrações de amônia. Por sua vez, Castrillón e colaboradores (2010) analisaram a evolução das características físico-químicas do lixiviado do aterro de Asturias, na Espanha, em operação desde 1986, e observaram que os valores de DQO atingiram o máximo de cerca de 80.000 mg L⁻¹ durante o primeiro ano de operação do aterro e que, após 18 anos, a concentração encontrada foi de 3.650 mg L⁻¹. Segundo os autores, este fato pode ser

justificado pelo número de células de digestão que o lixiviado tem que atravessar, as quais vão aumentando em função dos procedimentos operacionais ao longo dos anos.

Felici e colaboradores (2013) realizaram estudos com lixiviado gerado em um aterro sanitário de Londrina-PR, em operação há mais de 30 anos e obtiveram para o lixiviado bruto, valores elevados para cor verdadeira, de 5.110 mg Pt-Co L⁻¹; para NH₄⁺ de 1.040 mg L⁻¹, para DQO de 2.973 mg L⁻¹; para sólidos totais de 7.203 mg L⁻¹, enquanto para DBO e os sólidos suspensos foram observados valores baixos de 159 mg L⁻¹ e 56 mg L⁻¹, respectivamente. Kawahigashi e colaboradores (2014) estudaram um lixiviado considerado recalcitrante, proveniente de um aterro na cidade de Rolândia-PR, em operação desde 2003, tendo obtido valores para a cor verdadeira de 4.180 uC, para NH₄⁺ de 859 mg L⁻¹, para DQO de 1.819 mg L⁻¹ e para a DBO de 55 mg L⁻¹.

De forma similar, Ishak e colaboradores (2017) estudaram um lixiviado de um aterro sanitário na Malásia tendo observando valores para a DQO de 5.123 mg L⁻¹; para a DBO de 351 mg L⁻¹; para o NH₄⁺ de 2.700 mg L⁻¹ e para o pH de 7,95. Em função das análises, este lixiviado foi considerado de um aterro estabilizado. Baiju e colaboradores (2018), por sua vez, obtiveram DQO de 7.184 mg L⁻¹, DBO de 220 mg L⁻¹, sólidos dissolvidos de 26.420 mg L⁻¹ e pH de 8,28 e também consideraram o lixiviado como sendo de aterro estabilizado. Ghahrchi e Rezaee (2020), estudaram processos para melhorar a biodegradabilidade do lixiviado de um aterro velho, no Irã, o qual apresentava valores para a DQO de 11.387 mg L⁻¹; para a DBO de 3.110 mg L⁻¹ e para o pH de 9,3. Ainda, Jiang e colaboradores (2020), estudaram a remoção de NH₄⁺ de lixiviado estabilizado coletado em um aterro na China, tendo observado valores para as concentrações de NH₄⁺ que variaram entre 952 mg L⁻¹ e 1.964 mg L⁻¹, para a DQO entre 1.201 mg L⁻¹ e 2.160 mg L⁻¹ e da DBO entre 60 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ e pH de 8,0.

Em função das informações apresentadas, observa-se que, apesar das diferenças obtidas nas concentrações dos parâmetros, em geral, os aterros antigos, de lixiviados considerados estabilizados, maduros, velhos ou recalcitrantes, apresentam pH básico, concentrações de cor verdadeira, DQO, NH₄⁺ e sólidos dissolvidos elevadas, e concentrações mais baixas de DBO e sólidos suspensos.

Alguns autores como Pacheco e Zamora (2004), Morais e Zamora (2005), Rocha (2011), Dias (2013) e Ferreira (2014), estudaram o lixiviado produzido no Aterro

Municipal de Curitiba – Caximba, o qual encerrou suas atividades em 2010. As principais características do lixiviado avaliadas por estes autores são apresentadas na TABELA 3. Apesar da escassez de alguns dados, em um período de dez anos entre análises, entre 2004 e 2014, observa-se que os valores obtidos para os parâmetros variaram bastante, com exceção do pH que se manteve praticamente constante.

TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO PRODUZIDO NO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA AVALIADO POR DIVERSOS AUTORES, ENTRE OS ANOS DE 2004 E 2014

PARÂMETROS	PACHECO E ZAMORA (2004) ¹	MORAIS E ZAMORA (2005)	ROCHA (2011) ²	DIAS (2013) ³	FERREIRA (2014)
pH	8,6	8,4 ± 0,1	8,3	8,3	8,3 ± 0,3
DQO (mg L ⁻¹)	4.500	5.200 ± 27	9.369	3.144	2.928 ± 1.782
Cloretos (mg L ⁻¹)	270	2.590 ± 95	-	-	2.553 ± 1.132
Cor Aparente (Hz)	-	-	-	-	2.337 ± 3.339
Cor Verdadeira (Hz)	-	-	-	-	2.597 ± 3.048
DBO (mg L ⁻¹)	-	720 ± 81	-	-	-
COT (mg L ⁻¹)	-	1.058 ± 2,7	-	-	-
COD (mg L ⁻¹)	-	-	2.300	758	507
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	-	1.240 ± 45	860	-	-
Fósforo Ortofostato (mg L ⁻¹)	-	11,3 ± 0,7	3,2	-	-
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	-	-	-	39	42 ± 50
Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) (mg L ⁻¹)	-	1.114 ± 42	-	-	-
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	-	-	1.800	2.210	2.220 ± 702
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	-	1.212 ± 97	-	-	-
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	-	-	431	-	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L ⁻¹)	-	-	12.552	-	-
B (mg L ⁻¹)	-	2,1 ± 0,2	-	-	-
S (mg L ⁻¹)	-	316 ± 23	-	-	-
Ca (mg L ⁻¹)	-	10,6 ± 0,2	-	-	-
Na (mg L ⁻¹)	-	1.512 ± 47	-	-	-
K (mg L ⁻¹)	-	1.480 ± 3,5	-	-	-
Ba (mg L ⁻¹)	-	3,6 ± 0,2	-	-	-
Fe (mg L ⁻¹)	9,6	13,2	-	-	-
Mg (mg L ⁻¹)	-	9,3	-	-	-
Zn (mg L ⁻¹)	-	1,0	-	-	-
Ni (mg L ⁻¹)	-	1,4	-	-	-
Pb (mg L ⁻¹)	-	0,27	-	-	-
Cu (mg L ⁻¹)	-	0,36	-	-	-
Cr (mg L ⁻¹)	-	0,45	-	-	-
Mn (mg L ⁻¹)	-	0,29	-	-	-

FONTE: organizado pela autora (2020)

NOTAS:¹ Valores referentes a 4 amostras homogêneas. ² Valores referentes a 2 coletas ³ Média de 9 coletas

De maneira geral, as concentrações dos poluentes diminuem com o tempo, no entanto, destaca-se que para alguns parâmetros como DQO, cor, cloretos, sólidos e nitrogênio, os valores permanecem elevados mesmo após longos períodos. Ressalta-se que as elevadas concentrações de matéria orgânica e cor podem representar a fração não biodegradável ou também denominada de matéria orgânica recalcitrante. Com relação aos elementos químicos analisados, observa-se valores elevados para sódio e potássio, enquanto metais potencialmente perigosos como chumbo, cobre e cromo apresentaram concentrações baixas.

Da mesma forma, Lima (2020) utilizou o lixiviado produzido no Aterro Municipal de Curitiba (Caximba) em sua pesquisa, determinando a concentração de alguns elementos químicos, conforme apresentado na TABELA 4. Ressaltam-se as elevadas concentrações de K e Na, de 573 mg L⁻¹ e 606 mg L⁻¹, respectivamente. Comparando os valores obtidos por Lima (2020) com valores apresentados na TABELA 2, o aterro poderia ser enquadrado na idade entre 5 e 10 anos, apesar de possuir mais de 30 anos. No entanto, as concentrações destes elementos diminuíram quando comparadas com os valores obtidos por Morais e Zamora (2005), apresentados na TABELA 3, que foram 1.512 mg L⁻¹ para o Na e 1.480 mg L⁻¹ para o K.

TABELA 4 – DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DO LIXIVIADO DO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA

Parâmetro	Concentração	Parâmetro	Concentração
K (mg L ⁻¹)	573 ± 34	Zn (mg L ⁻¹)	0,13 ± 0
Na (mg L ⁻¹)	606 ± 31	Cr (mg L ⁻¹)	0,10 ± 0
Ca (mg L ⁻¹)	22 ± 2,5	Cu (mg L ⁻¹)	0,005 ± 0,002
Mg (mg L ⁻¹)	31 ± 1,7	Cd (mg L ⁻¹)	ND
Fe (mg L ⁻¹)	3,7 ± 0,03	Pb (mg L ⁻¹)	ND

FONTE: adaptado de LIMA (2020)

NOTA: ND: não detectado.

Para cálcio, magnésio e ferro, os valores observados na TABELA 4 foram baixos, de 22 mg L⁻¹, 31 mg L⁻¹ e 3,7 mg L⁻¹, respectivamente. A partir da TABELA 2, estes valores, caracterizam o aterro como velho, com mais de 20 anos. Observa-se também baixas concentrações para zinco, cromo e cobre, de 0,13 mg L⁻¹, 0,10 mg L⁻¹

¹ e 0,005 mg L⁻¹, respectivamente, e a ausência dos metais Cd e Pb. Da mesma forma que o observado para os elementos Na e K, ao comparar os valores relatados por Morais e Zamora (2005) com os dados de Zn, Cr, Cu, Fe e Pb obtidos por Lima (2020), os elementos apresentaram diminuição na sua concentração. Por outro lado, os elementos Ca e Mg apresentaram aumento, passando de 10,6 mg L⁻¹ e 9,3 mg L⁻¹, para 22 mg L⁻¹ e 31 mg L⁻¹, respectivamente.

A partir disso, ressalta-se que o tempo provoca alterações também na concentração de elementos inorgânicos e metais. Em um intervalo de tempo de 15 anos observou-se que, em geral, as concentrações diminuíram, no entanto, outros elementos apresentaram aumento na concentração e alguns metais potencialmente perigosos ainda persistiram, mesmo que em baixas concentrações, o que reforça a necessidade do monitoramento do lixiviado, mesmo após vários anos do fechamento do aterro.

3.3.1 Matéria orgânica recalcitrante e substâncias húmicas

A matéria orgânica carbonácea é determinada com base no carbono orgânico (VON SPERLING, 2005), sendo que o carbono orgânico total (COT) pode ser dividido em duas frações, o carbono orgânico particulado (COP) e o carbono orgânico dissolvido (COD) (APHA, 2005).

O carbono orgânico dissolvido (COD) é proveniente, principalmente, da decomposição de plantas e animais e também a partir da excreção destes organismos, sendo seus principais componentes os carboidratos, os lipídeos e as proteínas (que representam uma parcela mais lábil) e os compostos húmicos, os quais possuem resistência à decomposição microbiana (ESTEVES, 1998).

A matéria orgânica dissolvida em lixiviados de aterro é representada pela fração que permanece na água após a filtração em membrana com diâmetro de poros de 0,45µm, e é proveniente da biodegradação da matéria orgânica, que é similar a degradação da matéria orgânica no solo (XIE; GUAN, 2015).

A partir da estabilização da matéria orgânica, que ocorre durante vários anos em um aterro, espera-se que a biodegradabilidade do lixiviado diminua, uma vez que vão sendo esgotadas as substâncias mais facilmente biodegradáveis.

De acordo com Rodrigues e colaboradores (2009) e Gomes (2009), a baixa biodegradabilidade de lixiviado de aterros antigos pode ser atribuída a presença de substâncias recalcitrantes, que são aqueles compostos de alto peso molecular que resistem a biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente, como ácidos húmicos, fúlvicos e tânicos.

A partir de estudos espectroscópicos, Xiaoli e colaboradores (2013) mostraram que os componentes aromáticos dos ácidos húmicos de aterros anaeróbios e semi-aeróbios aumentaram com o tempo, sugerindo que o grau de maturidade e de humificação aumenta durante o processo de estabilização do lixiviado.

As substâncias húmicas podem ser definidas como uma categoria geral de substâncias orgânicas biogênicas e heterogêneas, de alto peso molecular e refratárias, com a coloração variando do amarelo ao preto. São substâncias estruturalmente complexas, macromoléculas que ocorrem em solos e águas em consequência da decomposição de resíduos e plantas devido à atividade microbiana. Apresentam em sua composição carbono, oxigênio, hidrogênio, pequenas quantidades de nitrogênio e ocasionalmente fósforo e enxofre (AIKEN et al., 1985; JONES e BRYAN, 1998).

Devido ao longo tempo para a biodegradação do material orgânico precursor e à exposição dos compostos à água, oxigênio e radiação, as substâncias húmicas podem ser consideradas moléculas velhas, que estão no final das rotas biodegradativas e oxidativas e, possivelmente, não podem sofrer alteração física ou química a menos que expostas a agentes químicos específicos (JONES e BRYAN, 1998), por isso são consideradas substâncias recalcitrantes, pois são persistentes no meio ambiente.

De acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas – IHSS (2007) e outros autores como Aiken (1985), Jones e Bryan (1998) e Baldotto; Baldotto (2014), as substâncias húmicas não pertencem a uma única classe química e, portanto, são definidas operacionalmente, em termos de sua solubilidade:

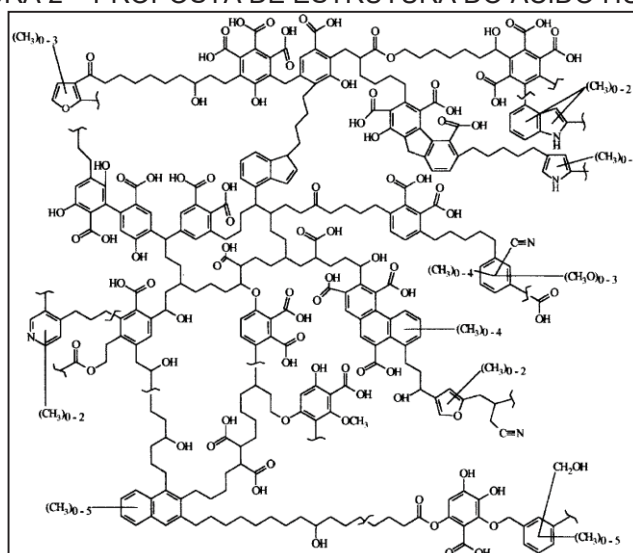
- humina, fração das substâncias húmicas que não é solúvel em água em qualquer valor de pH;

- ácido húmico, fração das substâncias húmicas que não é solúvel em condições ácidas (abaixo de pH 2), mas se torna solúvel em pH mais elevado;
- ácido fúlvico, fração das substâncias húmicas que é solúvel em todas as condições de pH.

Apesar de muitas décadas de estudo, a sua estrutura, natureza química e reatividade ainda não estão bem definidas. Na FIGURA 2 é apresentada uma das estruturas moleculares, conforme proposto por Schulten e Schnitzer (1993) e relatado por Jones e Bryan (1998). Para esta estrutura, a fórmula empírica do ácido húmico é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, e sua massa molecular é de 5539,7 u.

Outra abordagem, proposta por Piccolo (2002), sugere que as substâncias húmicas deveriam ser consideradas, na verdade, superestruturas ou associações supramoleculares de tamanho aparentemente grande, automontadas por relativamente pequenas moléculas heterogêneas ligadas principalmente por forças hidrofóbicas dispersivas, interações mais fracas como, por exemplo, as de van der Waals e pontes de hidrogênio. Segundo esta proposta, as substâncias húmicas podem conter domínios predominantemente hidrofílicos (ácidos fúlvicos) ou hidrofílico-hidrofóbicos (ácidos húmicos) (BALDOTTO e BALDOTTO, 2014).

FIGURA 2 – PROPOSTA DE ESTRUTURA DO ÁCIDO HÚMICO



FONTES: SCHULTEN e SCHNITZER (1993) apud JONES e BRYAN (1998)

As substâncias húmicas representam mais de 60% do carbono orgânico total encontrado em lixiviados de aterros sanitários. Os ácidos fúlvicos predominam em

lixiviados jovens e instáveis, diminuindo a concentração com o tempo, enquanto os ácidos húmicos aumentam a concentração com o tempo, diminuindo eventualmente quanto o lixiviado se torna mais estabilizado e diluído (ARTIOLA-FORTUNY; FULLER, 1982).

A presença de substâncias húmicas no lixiviado de aterro sanitário apresenta grande interesse devido a sua estabilidade estrutural e potencial de toxicidade (TONG et al., 2015). Jones e Bryan (1998) ressaltam que as substâncias húmicas apresentam importantes interações coloidais na presença de outras substâncias como argilas, íons metálicos, herbicidas e pesticidas.

Além disso, os ácidos húmicos se destacam no transporte de poluentes no meio ambiente, por serem capazes de transportar metais traço (pela formação de quelatos) e pesticidas em geral (PEIXOTO et al., 2018). De acordo com Senesi e Chen (1989) a presença de grande variedade de grupos químicos funcionais na estrutura molecular das substâncias húmicas, as torna capazes de se ligar quimicamente em vários compostos orgânicos, como pesticidas, gasolina, derivados de plástico, surfactantes e detergentes. Botero (2010) em estudo sobre as interações das substâncias húmicas com nutrientes e contaminantes, observou afinidade das substâncias húmicas com Cálcio, Magnésio, Chumbo (II), Alumínio (III), além dos interferentes endócrinos 17 α -etinilestradiol e bisphenol A.

Com relação à toxicidade, Polo-Cavia e colaboradores (2016) indicaram que mesmo baixos níveis de poluição antropogênica representados pelo ácido húmico e nitrato de amônia interferem na resposta comportamental de anfíbios, alterando a atividade de natação frente à sinais de predadores. A partir disso, torna-se importante a identificação e análise das substâncias húmicas além do solo, também no meio aquático e em efluentes.

3.3.2 Métodos de análise de matéria orgânica dissolvida e substâncias húmicas

De acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), a determinação de substâncias húmicas aquáticas é realizada pela medição do carbono orgânico dissolvido (COD), no entanto algumas técnicas diferenciadas e mais específicas têm sido testadas e utilizadas.

Técnicas como espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de massa, entre outras, têm sido utilizadas por pesquisadores como Kang e colaboradores (2002), Xiaoli e colaboradores (2013) e Peixoto e colaboradores (2018), para a caracterização de lixiviados de aterro e identificação de substâncias húmicas, com informações sobre a estrutura química da matéria orgânica, grupos funcionais presentes, propriedades estruturais, massa molecular, entre outras. A partir de tais características pode-se identificar o grau de aromaticidade, o nível de recalcitrância, a distribuição da massa molecular e suas variações com o grau de estabilização do aterro.

De acordo com Sheng e colaboradores (2007), embora algumas técnicas avançadas tenham disponibilizado uma grande quantidade de informações sobre a estrutura e as propriedades funcionais dos ácidos húmicos, muitas dessas técnicas são caras e demoradas, necessitando de instrumentos complexos e podem sofrer interferências, portanto, ainda são necessários métodos para uma análise quantitativa rápida e sensível das substâncias húmicas.

Outra maneira de analisar as substâncias húmicas é pelo método de quantificação de proteínas de Lowry e colaboradores (1951), modificado por Frolund e colaboradores (1995), e adaptado para a análise de lixiviado por Moravia (2010). O método é executado com e sem adição de sulfato de cobre (CuSO_4), e a interferência da cor no ensaio sem adição de CuSO_4 é atribuída à presença de substâncias húmicas (MORAVIA et al., 2011).

Campos (2013) utilizou o método “Equivalente em Ácidos Húmicos” (Eq. AH), o qual segundo o autor estava em estudo por Ferraz e colaboradores (2012). Neste método as concentrações de DQO solúvel, carbono orgânico total (COT) e COD são correlacionadas por regressão linear às concentrações de ácidos húmicos, no entanto, foram observadas diferenças nos resultados quando utilizados valores de DQO e COD.

3.3.2.1 *Espectroscopia de ultravioleta-visível e de fluorescência*

Devido as suas propriedades comuns de absorção de luz e emissão de fluorescência em determinados comprimentos de onda, a matéria orgânica dissolvida

tem sido frequentemente estudada pela espectroscopia de ultravioleta visível e de fluorescência. Estas técnicas analíticas apresentam facilidade no uso, respostas rápidas, baixo custo e alta sensibilidade (LI; HUR, 2017).

Na espectroscopia de absorção de ultravioleta visível (UV-Vis), a quantidade de luz absorvida pela amostra é avaliada em função do comprimento de onda, podendo ser obtidas informações tanto de caracterização quantitativa quanto qualitativa. Ao incidir a luz ultravioleta visível em uma amostra, parte da luz será absorvida pelas partículas e, portanto, ocorrerá a atenuação do feixe de luz aplicado, dependendo da concentração das moléculas absorventes e do caminho sobre o qual ocorre a absorção (SKOOG et al., 2005).

Dessa forma, para a determinação quantitativa de diversos compostos é utilizada a Lei de Beer ou Lei de Beer-Lambert (equação 1), em que se pode observar que a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente, ao caminho óptico do meio absorvente e à absortividade molar da espécie (SKOOG et al., 2005).

$$A = \varepsilon \times b \times c \quad (1)$$

em que:

A: absorbância

ε : absortividade molar

b: caminho óptico

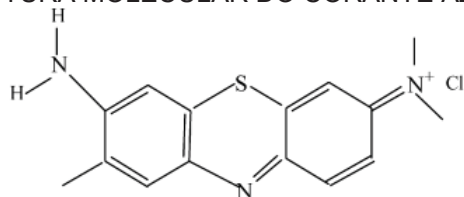
c: concentração da espécie

Lima (2017) e Lima e colaboradores (2017) determinaram a concentração de substâncias húmicas por espectroscopia de UV-Vis. O método utilizado foi denominado de Sheng modificado e foi proposto por Šír e colaboradores (2012), que adaptaram para lixiviados de aterros sanitários, a metodologia utilizada por Sheng e e colaboradores (2007), para determinação da concentração de substâncias húmicas em águas naturais. O método de Sheng modificado baseia-se na ligação do corante azul de toluidina às moléculas de ácidos húmicos, que resulta na formação de um complexo que pode ser detectado pela leitura da absorbância no comprimento de onda de 603 nm.

De acordo com Sheng e colaboradores (2007), as substâncias húmicas contém vários grupos funcionais carregados negativamente, os quais, em pH neutro, podem ligar-se, por meio de interações eletrostáticas, a corantes básicos como o azul

de toluidina, cuja estrutura molecular é apresentada na FIGURA 3. Lima (2017) comparou as metodologias de Lowry e colaboradores (1951) e de Sheng e colaboradores (2007) modificadas e através da análise dos resultados concluiu que as duas eram estatisticamente semelhantes, além disso, o método de Sheng modificado foi considerado simples, rápido, de baixo consumo de amostra e de fácil execução.

FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE TOLUIDINA



FONTE: SHENG et al. (2007)

Por outro lado, de forma qualitativa, podem ser obtidos os espectros de absorção de ultravioleta visível, produzidos a partir dos valores de absorbância *versus* o comprimento de onda. Os espectros são característicos para uma dada molécula e podem ser utilizados para auxiliar na identificação de uma espécie molecular (SKOOG et al., 2005).

Canellas e colaboradores (2000), por exemplo, utilizando os espectros de UV-Vis, avaliaram as características dos ácidos húmicos obtidos por meio de composto de resíduos sólidos urbanos e de lodos de estação de tratamento de esgoto, e observaram a presença de compostos aromáticos nas duas amostras, sendo sugerida a presença de grupos aromáticos mais condensados no ácido húmico proveniente do lodo.

Kang e colaboradores (2002), prepararam soluções de 100 mg L⁻¹ de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de 3 lixiviados diferentes e também de ácido húmico comercial e, comparando seus espectros de UV-Vis, perceberam que o do ácido húmico comercial apresentou os valores mais elevados de absorbância, seguido pelo lixiviado produzido no aterro mais antigo.

Com o avanço dos estudos nesta área, também têm sido utilizados os coeficientes de absorção de UV-Vis em comprimentos de onda específicos para representar ou prever as concentrações de carbono orgânico dissolvido (LI; HUR, 2017). Um exemplo de utilização é a determinação da absorbância em comprimento de onda de 254 nm, pois a absorbância apresenta uma forte relação linear com o COD

(LEE et al., 1981 apud ZOUBOULIS et al., 2004). De acordo com Sheng e colaboradores (2007), este método é usualmente utilizado para determinar o grau de aromaticidade das substâncias húmicas.

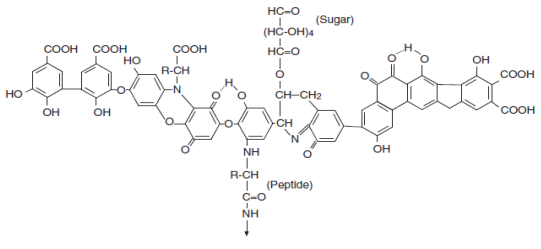
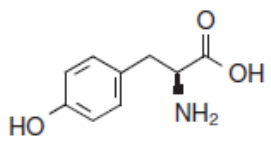
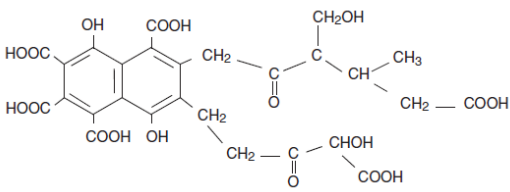
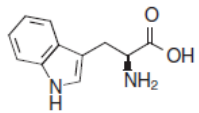
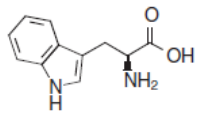
A espectroscopia de fluorescência é uma técnica qualitativa bastante utilizada para a caracterização da matéria orgânica dissolvida em águas naturais e, mais recentemente, aplicada para analisar lixiviados de aterros sanitários em trabalhos como os de Huo e colaboradores, 2009; Yunus e colaboradores, 2011 e Xie; Guan, 2015.

A fluorescência é um tipo especial de luminescência associada à emissão da luz por grupos funcionais de moléculas, denominadas fluoróforos, em estados eletronicamente excitados. Os fluoróforos absorvem energia na forma de luz, em comprimentos de onda específicos, denominados *banda*, liberando-a na forma de emissão de luz em maior comprimento de onda específico (COBLE, 1996). A energia de emissão geralmente é menor do que a de absorção, portanto, a fluorescência ocorre normalmente em energias mais baixas ou comprimentos de onda mais longos, enquanto o espectro de emissão de um fluoróforo é normalmente um espelho do espectro de excitação (CARSTEA, 2012).

Entre a complexa mistura heterogênea da matéria orgânica dissolvida, as proteínas e as substâncias húmicas são os componentes mais estudados pela fluorescência, sendo que as proteínas são caracterizadas pela tirosina e pelo triptofano e as substâncias húmicas pelo ácido húmico e ácido fúlvico (CARSTEA, 2012), conforme apresentado na TABELA 5.

De acordo com Carstea (2012), o sinal de fluorescência pode ser registrado de diferentes maneiras: i) como espectro de fluorescência de emissão; ii) como espectro de excitação; iii) como espectro de fluorescência sincronizado e iv) como espectro de excitação-emissão, sendo que o último é utilizado para a detecção da mistura de múltiplos compostos complexos. O espectro de excitação-emissão gera matrizes por meio das quais são originados gráficos ou mapas de contorno, o que permite a obtenção de informações altamente detalhadas. As matrizes apresentam simplicidade para análise, pois as imagens são coloridas, com as maiores intensidades sendo representadas pela coloração vermelha e as menores pela coloração azul, conforme apresentado na FIGURA 4.

TABELA 5 – PRINCIPAIS BANDAS E ESTRUTURA MOLECULAR DOS FLUORÓFOROS

Bandas	λ Excitação (nm)	λ Emissão (nm)	Prováveis compostos	Estrutura Molecular dos Fluoróforos
A	230	400-500	Ácido húmico*	
B	215-245	265-315	Tirosina	
C	300-350	400-500	Ácido fúlvico*	
T1	290	350	Triptofano	
T2	230	350	Triptofano	

FONTE: Adaptado de COBLE (1996), CARSTEA (2012), HUDSON et al. (2007) e LEITHOLD (2017)
 NOTAS: λ =comprimento de onda *Estrutura molecular hipotética dos ácidos húmico e fúlvico

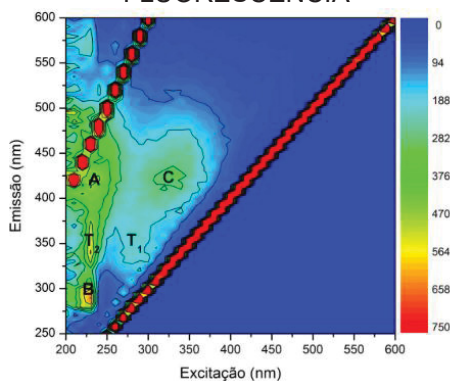
A combinação das técnicas de espectroscopia de UV-Vis e de fluorescência também tem sido muito utilizada, pois resulta em informações mais completas e que facilitam o entendimento das características da matéria orgânica, inclusive na caracterização e avaliação de processos de tratamento.

As duas técnicas vêm sendo aplicadas na caracterização dos lixiviados de aterros sanitários, podendo ser utilizadas para identificar contaminação por lixiviados em águas subterrâneas e auxiliar na discriminação de lixiviados de diferentes aterros (BAKER; CURRY; 2004), na observação da evolução da fluorescência durante os processos de tratamento (SUN et al., 2008), na análise da transformação da matéria orgânica dos lixiviados (HE et al., 2011), entre outros.

Liu e colaboradores (2015), por exemplo, fracionaram a matéria orgânica dissolvida presente no lixiviado e avaliaram as modificações das características de cada fração, ao serem submetidos aos tratamentos *stripping*, fenton, reator de

batelada sequencial e coagulação, com auxílio dos espectros de UV-Vis e fluorescência.

FIGURA 4 – MATRIZ DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DE FLUORESCÊNCIA



FONTE: LEITHOLD (2017)

NOTAS: A: ácido húmico. C: ácido fúlvico. T1 e T2: triptofano. B: tirosina. Bandas definidas por COBLE (1996) e CARSTEADT (2012)

O cálculo de índices é outra forma de utilização das espectroscopias de ultravioleta visível e fluorescência. Os índices de absorção, segundo Li e Hur (2017), são definidos como os índices dos coeficientes de absorção em dois comprimentos de onda diferentes e têm sido utilizados para avaliar as fontes e a composição da matéria orgânica dissolvida. No QUADRO 4 podem ser observados os principais índices de espectroscopia de ultravioleta visível e de fluorescência, o cálculo realizado, a principal aplicação e/ou valores de referência e exemplos de autores que utilizaram os índices no estudo do lixiviado.

Os índices A285 e o SUVA, por exemplo, são a razão entre a absorbância de UV-Vis no comprimento de onda de 285 nm e 254 nm, respectivamente e o COD, sendo que o primeiro indica se os compostos são predominantemente pedogênicos refratários ou aquagênicos alifáticos e o segundo relaciona o conteúdo aromático da matéria orgânica pela concentração do carbono orgânico. Já os índices A300/A400 e A250/A365 são razões entre as absorbâncias de UV-Vis correlacionadas negativamente ao grau de humificação e ao peso molecular dos compostos, respectivamente. Utilizando as intensidades de fluorescência, podem ser calculados os índices chamados de razão de fluorescência (FR), o qual indica a fonte da matéria orgânica, se alóctone pedogênica ou alóctone antrópica e o índice de humificação (HIX) que se refere ao grau de humificação da matéria orgânica (ROSTAN E CELLOT,

1995; WESTERHOFF; ANNING, 2000; CLARET et al., 2003; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; HUGUET et al., 2009).

QUADRO 4 – ÍNDICES DE UV-VIS E DE FLUORESCÊNCIA UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

Índice	Técnica Utilizada	Cálculo	Aplicação/ Valores de Referência	Fonte ¹	Aplicação no lixiviado ²
A285	UV-Vis	Razão entre absorvância em 285 nm e o COD (g L ⁻¹)	- 20 L g ⁻¹ representa compostos pedogênicos refratários (ácido fúlvico) -10 L g ⁻¹ representa compostos aquagênicos (compostos alifáticos)	ROSTAN e CELLOT, (1995)	MA et al. (2021)
SUVA	UV-Vis	Razão entre absorvância em 254 nm e o COD (mg.m) ⁻¹	Conteúdo aromático da matéria orgânica por unidade de concentração de carbono orgânico	WESTERHOFF e ANNING, (2000)	LEE; HUR (2016); LI et al. (2018)
A300/ A400	UV-Vis	Razão entre absorvância em 300 e 400 nm	Correlacionado negativamente ao grau de humificação	CLARET et al., (2003)	CHEN et al. (2020)
A250/ A365	UV-Vis	Razão entre absorvância em 250 e 365 nm	Correlacionado negativamente ao peso molecular e à aromaticidade da molécula	PEURAVUORI; PIHLAJA, (1997)	LI et al. (2018)
FR	Fluorescência	Emissão com $\lambda_{Exc}=370$ nm e razão entre as IF nos $\lambda_{Em}=450$ e 500 nm	-Valor menor que 1,5: MO autóctone pedogênica; -Valor maior que 1,8 MO autóctone ou autóctone antrópica	WESTERHOFF e ANNING, (2000)	ARYAL et al. (2016); GU et al. (2018)
HIX	Fluorescência	Razão entre a soma das IF entre 300 e 345 e soma entre 435 e 480, na $\lambda_{Exc}=254$ nm	-Indica o grau de humificação – Valores: até 4 (MO autóctone), de 4 a 6 (fraca característica húmica), de 6 a 10 (importante característica húmica), maior que 16 (forte característica pedogênica)	HUGUET et al. (2009)	LEE; HUR (2016); ARYAL et al. (2016)

FONTE: Adaptado de LEITHOLD (2017) e BAETTKER (2019)

NOTAS: ¹Referência básica que aborda os índices. ²Exemplo de utilização dos índices para avaliar lixiviado de aterro sanitário. FR: Razão de fluorescência. IF: intensidade de fluorescência, λ_{Exc} : comprimento de onda de excitação, λ_{Em} : comprimento de onda de emissão. HIX: Índice de humificação

De maneira geral, por meio dos índices, é possível avaliar se a matéria orgânica é composta majoritariamente por substâncias refratárias ou alifáticas; se as

substâncias são predominantemente aromáticas e de alto peso molecular ou o contrário, de fonte autóctone ou alóctone, pedogênica ou antrópica, além de permitir a determinação do grau de humificação. E a caracterização mais detalhada da matéria orgânica tende a facilitar a escolha do tratamento mais adequado a ser empregado.

3.3.3 Tecnologias para tratamento de lixiviado

Vários processos têm sido testados objetivando a remoção da matéria orgânica recalcitrante, tanto na etapa de tratamento, quanto na de pós-tratamento. Tendo em vista o aprimoramento do tratamento do lixiviado ou nos casos em que o processo de oxidação biológica é dificultado pela presença de materiais refratários, normalmente são utilizados os processos físico-químicos combinados ao tratamento biológico. Isso promove a remoção dos não-biodegradáveis ácidos húmicos e fúlvicos e/ou compostos indesejáveis como metais pesados ou compostos orgânicos tóxicos (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Alguns exemplos de tratamentos e suas eficiências são apresentados no QUADRO 5, o qual também traz informações sobre a idade do aterro e a relação DBO/DQO, que sugere o estágio de degradação em que os resíduos se encontram. De acordo com Castrillón e colaboradores (2010), a taxa de DBO/DQO pode ser um critério útil na escolha de um processo de tratamento adequado.

Segundo Kjeldsen e colaboradores (2002), quando o aterro se encontra na fase metanogênica, a concentração da matéria orgânica dissolvida diminui significativamente e a taxa DBO/DQO fica abaixo de 0,1. O lixiviado produzido pode ser classificado como novo com valores de DBO/DQO acima de 0,5, entre 0,1 e 0,5 moderado e abaixo de 0,1 lixiviado velho ou estabilizado (GOMES et al., 2006).

Conforme apresentado no QUADRO 5, observa-se uma grande tendência e necessidade da combinação de tratamentos para obter uma efetiva remoção da matéria orgânica recalcitrante, podendo ser ressaltada a dificuldade do tratamento dos lixiviados, pois a maioria dos aterros foram considerados estabilizados, e em nenhum dos casos obteve-se a remoção total da matéria orgânica, sendo que as concentrações da DQO no efluente final variaram de 92 mg L⁻¹ a 1600 mg L⁻¹, aproximadamente.

QUADRO 5 – EXEMPLOS DE TRABALHOS QUE RELATAM REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

(continua)

Autor	Etapa	Idade do Aterro	Relação DBO/DQO	Classificação	Tipo de Tratamento	Maior eficiência (% remoção)	Concentração final de DQO
Rodriguez et al. (2004)	Pós-tratamento	32 anos	< 0,1	Estabilizado	Adsorção com amberlite (XAD 4, XAD 8, IR-120) e CAG ¹	DQO: 81 %	200 mg L ⁻¹
Zouboulis et al. (2004)	Tratamento	-	-	-	Coagulação com biofloculante em solução sintética de ácidos húmicos (300 mg/L)	AH: 85 %	-
	Pós-tratamento	-	0,08	Estabilizado	Coagulação com biofloculante	DQO: 45 % AH estimado: 85 %	412 mg L ⁻¹
Morais (2005)	Pré-tratamento	15 anos	≈ 0,1	Moderado	O ₃ /OH·UV/H ₂ O ₂ , Fenton, Foto-fenton ¹ e UV/TiO ₂	DQO: 48-55 % COD: 88-97 % Cor: 80-83 %	2292 mg L ⁻¹
	Tratamento	15 anos	0,32	Moderado	Foto – fenton + Lodo Ativado	DQO: 84 % Cor: 91 %	1604 mg L ⁻¹
Deng (2007)	Tratamento	-	< 0,05	Estabilizado	Fenton	DQO: 61 %	429 – 507 mg L ⁻¹
Rodrigues et al. (2009)	Tratamento	33 anos	0,04-0,06	Estabilizado	Coagulação/Floculação +stripping amônia +ozonização + tratamento biológico	DQO: 92 % COD: 95 %	198 - 240 mg L ⁻¹

NOTAS: DQO: demanda química de oxigênio, DBO: demanda bioquímica de oxigênio, COT: carbono orgânico total, SH: substâncias húmicas, CAG: carvão ativado granular, POA: processos oxidativos avançados, AH: ácido húmico, AF: ácido fúlvico, COD: carbono orgânico dissolvido, ABS: absorvância em 254 nm e Turb: turbidez. ¹: Tratamento que apresentou a maior eficiência.

QUADRO 5 – EXEMPLOS DE TRABALHOS QUE RELATAM REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

(continuação)							
Autor	Etapa	Idade do Aterro	Relação DBO/DQO	Classificação	Tipo de Tratamento	Maior eficiência (% remoção)	Concentração final de DQO
Moravia, Lange e Amaral (2011)	Tratamento	9 anos	0,03	Estabilizado	POA + Fenton	Cor: 76 % DQO: 77 % COT: 67 % SH: 50 %	548 mg L ⁻¹
Campos (2013)	Tratamento	-	0,5	Moderado	Solução lactose +2% lixiviado pré-tratado por air stripping + lodos ativados	DQO: 92 % COD ≈95 % Cor: 10 % AH: 55 %	≈ 92 mg L ⁻¹
	Tratamento	-	0,05	Estabilizado	Solução lactose +2% lixiviado bruto + lodos ativados	DQO: 91 % COD ≈95 % Cor: 12 % AH: 72 %	≈ 100 mg L ⁻¹
Felici et al. (2013)	Pós-tratamento	30 anos	0,01	Estabilizado	Coagulação (FeCl ₃) Floculação- Sedimentação	DQO: 81 % Cor: 98 %	433 mgO ₂ L ⁻¹
Kawahigashi et al. (2014)	Pós-tratamento	11 anos	0,03	Estabilizado	Adsorção com CAG	Cor: 100 % DQO: 76 % COT: 67 %	167 mg L ⁻¹
Pedro-Cedillo et al. (2015)	Tratamento	-	0,08	Estabilizado	Adsorção com CAG	Cor: 92 % DQO: 90 % COT: 94 %	1135 mg L ⁻¹

QUADRO 5 – EXEMPLOS DE TRABALHOS QUE RELATAM REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

							(conclusão)
Autor	Etapa	Idade do Aterro	Relação DBO/DQO	Classificação	Tipo de Tratamento	Maior eficiência (% remoção)	Concentração final de DQO
Lima et al. (2017)	Tratamento	27 anos	-	Estabilizado ²	Coagulação-Floculação + Fenton ¹	Cor: 95 % COT: 75 % DQO: 68 % SH: 82 % AH:77 % AF: 93 % ABS: 93 %	408 mg L ⁻¹
	Tratamento	35 anos	-	Estabilizado ²	Coagulação-Floculação + Fenton ¹	Cor: 93 % COT: 73 % DQO: 71 % SH: 81 % AH:76 % AF: 90 % ABS: 84 %	590 mg L ⁻¹
Ishak et al. (2017)	Tratamento	-	0,07	Estabilizado	Coagulação-Floculação + Fenton	COT: 85 % DQO: 84 % Turb: 100 %	820 mg L ⁻¹
	Pós-tratamento	-	0,07	Estabilizado	Carvão Ativado	DQO: 38 % COT: 30 %	361 mg L ⁻¹
Baju et al. (2018)	Tratamento	-	0,03	Estabilizado	Heterogêneo eletro-fenton combinado com processo biológico	DQO: 97 %	192 mg L ⁻¹

NOTA: 1. Tratamento que apresentou a maior eficiência. 2. De acordo com a idade do aterro, pois não apresentou dados de DBO.

FONTE: a autora (2019)

Entre as tecnologias utilizadas para o tratamento avançado de águas residuárias, a adsorção pode ser considerada um dos processos mais eficientes, reduzindo os níveis dos compostos tóxicos do meio ambiente (NASCIMENTO et al., 2014). No entanto, observa-se no QUADRO 5, que o tratamento por adsorção é pouco empregado, apesar de apresentar bons resultados para o tratamento de lixiviado.

A adsorção tem sido objeto de estudo, aplicada para o tratamento de vários tipos de efluentes, mediante utilização de diferentes adsorventes. Também tem sido utilizada em combinação com outros processos, para pré- ou pós-tratamento de água residuária. Entre os adsorventes convencionais utilizados podem ser citados o carvão ativado, as zeólitas, sílicas e vermiculitas.

Dias (2013) por exemplo, utilizando colunas de leito fixo preenchidas com vermiculita expandida para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário obteve remoção de 38% da concentração da DQO e 60% de $N-NH_4^+$, enquanto Ferreira (2014), utilizando colunas preenchidas com zeólita, observou uma remoção 48% da concentração da DQO e 71% de $N-NH_4^+$.

Por outro lado, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado nos tratamentos avançados de águas residuárias, sendo que para o tratamento de lixiviados, se destaca na remoção de nitrogênio amoniacal e de substâncias orgânicas (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; FOO e HAMEED, 2009).

Segundo Castrillón e colaboradores (2010), é possível reduzir a concentração da matéria orgânica não biodegradável remanescente do tratamento biológico por adsorção com carvão ativado, apesar da capacidade de adsorção ser moderada (15 – 150 mg DQO g^{-1} de adsorvente).

Rodríguez e colaboradores (2004), testaram carvão ativado e os adsorventes Amberlite XAD 4, XAD 8 e IR-120, tendo obtido os melhores resultados com o carvão ativado granular, alcançando 81 % de remoção da DQO.

Kawahigashi e colaboradores (2014), testaram distintos tipos de carvão ativado granular comercial em colunas para o pós-tratamento de lixiviado e obtiveram remoções entre 94 % e 100 % para cor verdadeira, entre 45 % e 76 % para DQO e entre 23 % e 76 % para COT, sendo considerado eficiente para remoção de matéria orgânica recalcitrante.

Por outro lado, Ishak e colaboradores (2017) utilizaram o carvão ativado em pó na etapa de pós-tratamento de lixiviado para a remoção do H_2O_2 remanescente do

tratamento com Fenton e alcançaram mais de 90 % de eficiência, também tendo sido obtida uma remoção complementar de 30 % para o COT e 38 % para DQO, elevando a remoção de matéria orgânica global.

Embora o carvão ativado seja muito utilizado e apresente boa capacidade de adsorção conforme relatado, na literatura são expostos alguns desafios como, por exemplo, a diminuição da eficiência de remoção de concentrações de poluentes, conforme apresentado por Novelo e colaboradores (2009), que identificaram diminuição de 20 % a 30 % na eficiência de remoção de DQO em colunas de carvão ativado tratando lixiviado, para tempo de retenção de 4 a 8 horas.

A condição de queda da eficiência também foi observada por Kawahigashi e colaboradores (2014), que utilizaram colunas de carvão ativado granular no pós-tratamento de lixiviado e após 4 ensaios sucessivos de adsorção, observaram o incremento dos valores residuais de cor, sem tendência de melhora da qualidade do efluente até o final do ensaio. Os autores consideraram, portanto, que nas condições estudadas, foi alcançada a exaustão da capacidade de adsorção do carvão ativado.

A eficiência diminui progressivamente pois os poros disponíveis para adsorção são preenchidos com moléculas de adsorvato, até que seja alcançada a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente. De acordo com o modelo de Langmuir, um dos modelos mais utilizados para representar os processos de adsorção, existe um número determinado de sítios no adsorvente e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

A partir disso, quando se atinge a capacidade máxima de adsorção, é necessária a regeneração do adsorvente, por meio da dessorção, para que o material possa ser utilizado em um novo ciclo de adsorção e não descartado como resíduo.

Em relação aos adsorventes convencionais, muitos autores relatam a necessidade da regeneração do material (BOOKER et al., 1996; HIGARASHI et al., 2008; LEE et al., 2015). Isto tornaria possível inclusive a recuperação dos componentes previamente adsorvidos, porém, esta é uma etapa que requer reagentes, energia e tempo, podendo inclusive gerar mais subprodutos.

Outro desafio em relação à utilização do carvão ativado em pó para adsorção de microconstituintes, conforme citado por Platz, Menzel e Wett (2012), está relacionado à separação do adsorvente do efluente, após o processo de adsorção, isso devido ao pequeno tamanho das partículas (1-100 μm) em combinação com altas

taxas de fluxo das estações de tratamento de efluentes. Os autores testaram diversas técnicas de separação, sendo que o filtro de pano apresentou o melhor desempenho, com taxas de retenção das partículas do carvão ativado em pó, acima de 95%.

Foo e Hameed (2009) relatam que tendo em vista o alto custo e a necessidade de regeneração do carvão ativado granular, tem sido explorada a adsorção utilizando materiais naturais, de baixo custo e renováveis, citando como exemplos a casca e fibra de palmeira, palmito, quitosana, milho, casca de arroz, entre outros. Gutiérrez Ortiz et al. (2014) e Chen et al., (2015) corroboram com a necessidade da busca por materiais alternativos, pois o carvão ativado geralmente apresenta um alto custo.

3.3.4 Tratamento de lixiviado com biocarvão

Relatos de aplicação do biocarvão no tratamento de lixiviado têm sido apresentados na literatura, entre eles pode-se citar os resultados produzidos por Ching e colaboradores (2011), que produziram biocarvão a partir de grãos de café, ativado com ácido sulfúrico em diferentes taxas de impregnação, e pirolisados por 60 minutos em 600 °C, e obtiveram remoções de 77 % de ferro e 84 % de fósforo ortofosfato do lixiviado.

Foo e colaboradores (2013) testaram a utilização de biocarvão preparado a partir de sementes de frutos de tamarindo, impregnado com hidróxido de potássio, pirolisado em 700 °C e ativado utilizando forno de micro-ondas, e os resultados mostraram que o processo de adsorção foi eficiente para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO, sendo a capacidade de adsorção obtida 85 mg g⁻¹ e 55 mg g⁻¹, respectivamente.

Shehzad e colaboradores (2016) utilizaram o fruto de uma árvore nativa da Malásia, a manga do mar, para a produção de biocarvão a partir da pirólise em 600 °C, por 1 hora. O biocarvão preparado foi ativado com hidróxido de potássio e depois testado no tratamento de lixiviado, sob diferentes condições, sendo obtidas remoções máximas de 91 % de cor e 85 % da concentração de DQO.

Por outro lado, na Lituânia, Chemerys e Baltrėnaitė (2017) produziram biocarvão a partir do pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris L.*) para adsorção de metais, como Cu, Zn, Cr, Pb e Ni de lixiviado de aterro sanitário. Para o biocarvão com tamanho de partícula de 1 mm, foi observada uma concentração de DBO efluente

menor do que 200 mg L^{-1} , enquanto no lixiviado não tratado a concentração foi de 600 mg L^{-1} . Em relação aos metais, foi observada redução de aproximadamente 200 mg L^{-1} da concentração de Cr e $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ na concentração de Pb, após adsorção do lixiviado em biocarvão com diâmetro médio de 1 mm e dose de adsorvente de $13 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$. Uma redução menor do que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ da concentração de Ni foi observada em biocarvão com tamanho de partícula de 5 milímetros e dose de adsorvente de $18 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$. Não foi observada remoção de Zn e Cu.

Prado (2018) produziu biocarvão a partir de lodo de esgoto pirolisado, em temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário, com a concentração inicial de 3000 mg L^{-1} . Utilizando dose de 50 g L^{-1} , foi obtida remoção de cerca de 400 mg L^{-1} , o que representa eficiência de 16%. Por outro lado, Chávez e colaboradores (2018), produziram biocarvão a partir de resíduos de café, tratado com H_3PO_4 e H_2O_2 e, utilizando dose de 4 g L^{-1} obtiveram um valor mais expressivo para a remoção da amônia, de 47 %, além de 51 % de remoção da concentração da DQO; 66 % de cloro; 81% de bromo e 97 % de cobre, para o biocarvão tratado apenas com H_3PO_4 .

Na literatura também estão disponíveis resultados de alguns estudos recentes, que abordam o tratamento de lixiviado por processos combinados, incluindo o biocarvão em alguma das etapas de tratamento. Wang e colaboradores (2017), prepararam biocarvão a partir de lodo de esgoto por pirólise lenta. Neste estudo, para o tratamento de contaminantes refratários de lixiviado pré-tratado em biorreator de membrana, foram combinados os processos de adsorção com o processo de oxidação avançada com persulfato. Os autores obtiveram para o processo completo, remoção de 56 % da concentração de COT e 53 % de amônia. Para o processo de adsorção, considerado isoladamente, foram obtidos 5 % e 16 % para a remoção de COT e de amônia, respectivamente.

Aftab e colaboradores (2019) utilizaram biocarvão de madeira macia de pinho e carvão ativado, em um processo combinado de osmose direta, para mitigar a colmatação da membrana pelo lixiviado de aterro sanitário. A aplicação do processo proporcionou um aumento superior a 57 % no volume filtrado e maior do que 80 % na recuperação do fluxo. Os autores ressaltaram ainda que a adsorção de componentes fluorescentes ocorreu, preferencialmente, na ordem: triptofano > ácido fúlvico > ácido húmico.

Kwarciak-Kozłowska e colaboradores (2019) utilizaram biocarvão produzido a partir de miscantus (planta da família da grama) e obtiveram 53 % de remoção da DQO de lixiviado, além de 84 % de remoção de Ni, 98 % de Zn, 80 % de Cu, 87 % de Cd e 95 % de Pb. Luo e colaboradores (2019) utilizaram biocarvão de casca de arroz tratado com HCl (6 M) e NaOH (3 M) e ativado com ácido fosfórico e obtiveram 82% de remoção de DQO e 100% de remoção de N-NH₄⁺ no tratamento de lixiviado diluído 12,5 vezes.

Jayawardhana e colaboradores (2019) utilizaram biocarvão produzido a partir de resíduos sólidos municipais para remoção de benzeno de lixiviado de aterro sanitário e obtiveram capacidade de remoção de 39,6 µg g⁻¹ em pH 9,0. Lam e colaboradores (2020) produziram biocarvão de resíduo de casca de palmeira por processo de micro-ondas com ativação em vapor para o tratamento de lixiviado, o material apresentou elevada capacidade de adsorção (595 mg g⁻¹), tendo removido 65 % da concentração da DQO.

Lima (2020) produziu biocarvão de cascas de laranja com tratamento térmico por pirólise a 400 °C, ativado com KOH. Para este biocarvão a capacidade de adsorção máxima foi de 9 mg g⁻¹ com remoção de 27 % da concentração de nitrogênio amoniacal de lixiviado velho e, capacidade de adsorção máxima de 11,6 mg g⁻¹ com remoção de 15 % da concentração de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro novo. Recentemente, Zeng e colaboradores (2021) prepararam carvões ativados de lodo de esgoto com diferentes carburantes e ativadores para tratamento de lixiviado e, a melhor performance foi obtida com o carvão preparado com talos de milho como carburante e ZnCl₂ como ativador, para o qual foi obtido 82,25% de remoção de DQO.

A partir dos resultados promissores em relação à remoção de contaminantes apresentados, entende-se que a adsorção com biocarvão é uma tecnologia com potencial para ser aplicada ao lixiviado de aterro sanitário, tanto para o pré-tratamento, quanto para o pós-tratamento. No caso do pré-tratamento, pode melhorar a biodegradabilidade do lixiviado para as etapas seguintes, enquanto no pós-tratamento, pode proporcionar a remoção de concentrações remanescentes e a adequação aos requisitos para lançamento em corpos receptores. Os biocarvões também podem ser combinados com outros processos ou utilizados como opção principal de tratamento, visto que podem ser produzidos com matérias-primas de baixo custo.

3.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez por H. Kayser em 1881. McBain introduziu o termo absorção em 1909 e propôs o termo sorção para adsorção e absorção. O termo sorção é utilizado para descrever todo o tipo de captura de uma substância externa de sólidos ou líquidos assim como da superfície interna de sólidos porosos ou líquidos (DABROWSKI, 2001; SKOULIKIDES, 1989 apud INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

A similaridade entre os termos absorção e adsorção acaba tornando a distinção entre eles complexa, no entanto, segundo Tien (2019), em um processo de absorção de gases, por exemplo, uma mistura de gases é colocada em contato com um líquido, para que ocorra a fusão de um ou mais componentes no líquido. A adsorção por outro lado, é um fenômeno de superfície. As operações de adsorção exploram a habilidade de alguns sólidos para concentrar substâncias específicas de soluções gasosas ou líquidas em suas superfícies. Assim, a partir do contato dos fluidos com esses sólidos, a separação ou purificação pode ser obtida (TIEN, 2019).

Inglezakis e Pouloupoulos (2006), de forma similar, definem o termo adsorção como a captura de componentes gasosos ou líquidos de misturas para a superfície externa e/ou interna de sólidos porosos. E o fenômeno de absorção é definido pela interação de espécies do adsorvato com átomos, íons ou moléculas do adsorvente, diferenciando a absorção do fenômeno principal da adsorção, que ocorre na interface.

Segundo Bergmann e Machado (2015), a adsorção é essencialmente um fenômeno de superfície e a penetração de moléculas do adsorvato na fase sólida é normalmente definida como absorção, sendo que os termos sorção, sorvente, sorbato e sortivo também são utilizados para denotar adsorção e absorção quando ambas ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidas. Nesta pesquisa, optou-se pelo uso do termo adsorção, referindo-se ao processo de tratamento como um todo, consolidado na literatura.

Assim, a adsorção é o processo pelo qual ocorre o acúmulo de substâncias presentes em um fluido na superfície de um sólido, acontecendo uma transferência de massa do adsorvato em direção ao adsorvente. De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (2006), dependendo do tipo de ligação envolvida, a adsorção pode ser classificada como fisissorção, quimissorção e adsorção eletrostática:

- I. adsorção física ou fisissorção: não é observada troca de elétrons, em vez disso, ocorrem atrações intermoleculares entre sítios de energia favoráveis. É caracterizada por energias de interação comparáveis aos calores de vaporização (condensação). O adsorvato é mantido na superfície pelas forças relativamente fracas de Van der Waals, e múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção é baixo e, portanto, este tipo de adsorção só é estável em temperaturas abaixo de 150 °C;
- II. adsorção química ou quimissorção: envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, como resultado, é formada uma ligação química. É caracterizada por energias de interação entre a superfície do adsorvente e o adsorbato comparáveis à força das ligações químicas (dezenas de kcal mol⁻¹) e, conseqüentemente, é muito mais forte e mais estável em temperaturas elevadas do que a fisissorção. Geralmente, apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida;
- III. adsorção eletrostática: é um termo reservado para as forças atrativas de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados e é comumente classificada como troca iônica.

Em relação à quimissorção, Nascimento e colaboradores (2014) ressaltam que o processo é altamente específico e que nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, ou seja, nem todas as moléculas podem ser adsorvidas quimicamente. O calor de adsorção tende a ser da ordem do calor de reação, normalmente acima de 20 kcal mol⁻¹, e como a adsorção química só ocorre em sítios ativos, ela é também denominada *localizada*, podendo ser rápida se a energia de ativação for nula ou baixa, e, lenta se a energia de ativação for elevada. Por outro lado, a fisissorção ou adsorção física é inespecífica, apresentando calor de adsorção, em geral, abaixo de 10 kcal mol⁻¹ e ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo denominada *não localizada*. Como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. A reação é, em geral, mais rápida do que a quimissorção, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são diferentes, entretanto, os mecanismos não são completamente independentes e a distinção entre uma espécie

ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara. Embora a distinção entre quimissorção e fisissorção seja útil, existem muitos casos intermediários e nem sempre é possível caracterizar um sistema de forma totalmente clara e evidente (NASCIMENTO et al., 2014; BERGMANN; MACHADO 2015). A partir disso, entende-se que no processo de adsorção pode ocorrer a adsorção química, física ou uma mistura de ambos os processos, o que foi denominado por Tran e colaboradores (2016), como adsorção abrangente.

3.4.1 Equilíbrio da adsorção

A partir do momento que o adsorvato e o adsorvente são colocados em contato, as moléculas tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração na fase líquida permaneça constante. Nesse ponto, o sistema atinge o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

Geralmente, a quantidade de material adsorvido é determinada em função da concentração e em temperatura constante, sendo a função resultante chamada de isoterma de adsorção. A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. No final do período de teste, a quantidade de adsorvato remanescente em solução é determinada (TCHOBANOGLIOUS, BURTON E STENSEL, 2003; NASCIMENTO et al., 2014). A concentração do adsorvente após o equilíbrio é dada pela equação (2):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

em que:

q_e : massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, ou capacidade de adsorção, em mg g^{-1} ;

C_0 : concentração inicial de adsorvato, em mg L^{-1} ;

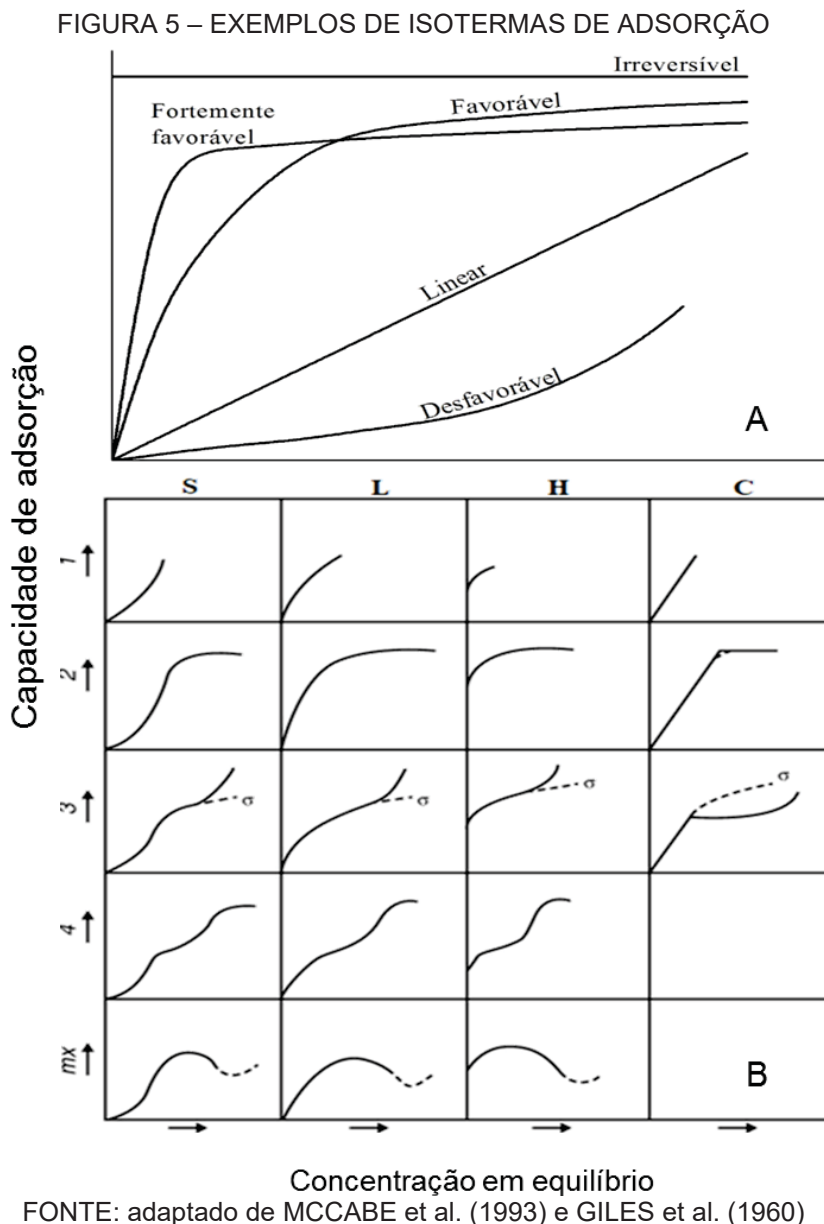
C_e : concentração final de equilíbrio do adsorvato após adsorção, em mg L^{-1} ;

V : volume de líquido no reator, em L;

m : massa de adsorvente, em g.

A partir da análise do gráfico gerado pela concentração de equilíbrio versus capacidade de adsorção, pode-se obter informações relevantes sobre o processo e

os mecanismos de adsorção. Na FIGURA 5 são apresentados alguns formatos característicos de isotermas.



A isoterma *linear* da Figura 5A, indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma *favorável*, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é relativamente alta, enquanto na isoterma *fortemente favorável* a máxima capacidade de adsorção é alcançada nas menores concentrações de equilíbrio. Por outro lado, na isoterma *desfavorável*, a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é baixa, mesmo nas maiores

concentrações de equilíbrio, enquanto na isoterma *irreversível* a quantidade adsorvida é independente da concentração (MCCABE et al. 1993; NASCIMENTO et al., 2014).

Na Figura 5B, é apresentada a classificação de acordo com Giles e colaboradores (1960), na qual as isotermas são classificadas em 4 grupos principais, de acordo com a inclinação da parte inicial da curva e em subgrupos. A classe S é considerada *desfavorável*, a L *favorável*, a H *fortemente favorável* e a C, *linear*.

Para o início da classe S é relatado que a adsorção torna-se mais favorável com o aumento da concentração, o adsorvato é hidrofóbico e existe uma moderada atração intermolecular e forte competição entre os sítios ativos. As curvas L são as mais conhecidas, sendo que a curva L2 ocorre na maioria dos casos de adsorção de substâncias em soluções aquosas. A inclinação inicial indica que à medida que os sítios vão sendo preenchidos, torna-se mais difícil para outra molécula encontrar um sítio disponível, ocorrendo baixa competição. As curvas H são um caso especial das curvas L, em que o adsorvato tem alta afinidade com o adsorvente, podendo ser completamente adsorvido em baixas concentrações, ou pelo menos, não há uma concentração remanescente que possa ser determinada. Nas curvas C, a disponibilidade de sítios permanece constante em todas as concentrações, até a saturação, seguindo a lei de Henry (GILES et al. 1960).

Ainda, de acordo com Giles e colaboradores (1960), as curvas do subgrupo 1 representam processos incompletos, que não atingiram a saturação; os platôs observados no subgrupo 2 indicam a saturação em monocamada; o subgrupo 3 indica o desenvolvimento de uma nova superfície na qual pode ocorrer adsorção, e o segundo platô do subgrupo 4 representa a completa saturação da nova superfície. Por fim, a queda observada no subgrupo *mx* indica que a isoterma tem um máximo, ocorrendo uma interação entre soluto-soluto.

Muitas equações e modelos foram propostos para o ajuste dos dados experimentais da adsorção, sendo que os parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos fornecem informações úteis sobre as propriedades da superfície, mecanismos de adsorção e interação entre adsorvato e adsorvente (LIMA et al., 2016).

O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados e, de acordo com a literatura (NASCIMENTO et al., 2014; LIMA et al., 2016; e PICCIN et al., 2017; TIEN, 2019), seus principais pressupostos são:

- i. a adsorção ocorre em um número fixo de sítios, bem definidos;
- ii. todos os sítios são energeticamente iguais ou equivalentes;
- iii. cada sítio pode comportar apenas uma molécula de adsorvato;
- iv. a adsorção ocorre em monocamada;
- v. não existem interações laterais entre as moléculas adsorvidas;
- vi. a superfície é uniforme.

A isoterma de Langmuir é representada pela equação (3), não linearizada.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio, em mg g⁻¹;

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção, em mg g⁻¹;

K_L : constante de Langmuir, de interação adsorvato/adsorvente, em L mg⁻¹;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio, em mg L⁻¹.

De acordo com Nascimento e colaboradores (2014), a constante K_L é relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato e, em geral, adsorventes eficientes apresentam elevados valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L .

O modelo de Freundlich é o mais antigo, e mais frequentemente utilizado. É um modelo empírico e consiste em uma equação exponencial, assumindo que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração do adsorvato. Os principais pressupostos são (NASCIMENTO et al., 2014; LIMA et al., 2016; PICCIN et al., 2017; TIEN, 2019):

- i. adsorção ocorre em superfície heterogênea;
- ii. não há limite para a capacidade de adsorção;
- iii. o processo ocorre em multicamada;
- iv. existem vários tipos de sítios ativos, com energias diferentes;
- v. considera as interações adsorvato-adsorvato.

A isoterma de Freundlich é representada pela equação (4).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio, em mg g⁻¹;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio, em mg L⁻¹;

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície (expoente de Freundlich);
 K_F : constante de equilíbrio de Freundlich, em $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} (\text{g}^{-1})$.

Em geral, a adsorção favorável tende a apresentar um valor da constante de Freundlich, n , entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre adsorvato e adsorvente. Por outro lado, se o valor de n for igual a 1, indica que a adsorção é linear e as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Ainda, se o valor de n for menor do que 1, a adsorção pode ser considerada desfavorável (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de isoterma de Sips também é um modelo empírico, com três parâmetros, que consiste na combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, e pode ser representado pela equação (5) (LIMA et al., 2016).

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (5)$$

em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por g de adsorvente no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio, em mg L^{-1} ;

$Q_{\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção de Sips, em mg g^{-1} ;

K_s : constante de equilíbrio de Sips, em $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_s}$;

n_s : expoente que deve ser $0 < 1/n_s \leq 1$.

De acordo com Lima et al. (2016), em baixas concentrações de adsorvato a equação de Sips é reduzida à isoterma de Freundlich, mas em elevadas concentrações de adsorvato prevê adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. Quando N_s é igual a 1, os parâmetros de Sips serão os mesmos da isoterma de Langmuir. Nestes casos, devem ser comparados os valores do coeficiente de determinação R^2 e do erro quadrático. Caso o ajuste tenha sido pior para Sips, normalmente, o modelo de Langmuir deverá ser o escolhido por ser um modelo mais simples, com apenas dois parâmetros.

3.4.2 Cinética da adsorção

A cinética da adsorção representa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo e pode ser conduzida por diferentes processos. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica,

concentração inicial, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho de poros. Os aspectos cinéticos da adsorção devem ser avaliados para o conhecimento mais detalhado dos mecanismos, características e possibilidades de aplicação, trazendo informações além da taxa de adsorção, sobre o tempo de equilíbrio e a efetividade do adsorvente. Vários modelos são utilizados para examinar o processo de adsorção, sendo os mais utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO et al., 2014; DOTTO et al., 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem é originado da cinética de reações químicas e é baseado na capacidade dos sólidos de adsorver, sendo representado pela equação de Langergren (equação 6) (NASCIMENTO et al., 2014; LIMA et al., 2016; DOTTO et al., 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

em que:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t , em mg g^{-1} ;

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, em min^{-1} ;

t : tempo de contato em min.

A integração da equação (6), aplicando as condições de contorno para $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$, resulta na equação (7), não linear, rearranjada.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1.t}) \quad (7)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção em equilíbrio e é representado pela equação (8) (NASCIMENTO et al., 2014; LIMA et al., 2016; DOTTO et al., 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Da mesma forma, a integração da equação (8), aplicando as condições de contorno para $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t=q_t$ em $t=t$, resulta na equação (9), não linear, rearranjada.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (9)$$

em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t , em mg g^{-1} ;

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

t : tempo de contato em min.

Um terceiro modelo baseado na ordem da reação foi proposto por Liu e Shen (2008), pois segundo os autores a ordem da reação deve ser determinada a partir dos dados experimentais, não devendo ser pré-definida como um valor fixo. Este modelo é denominado de modelo de n -ordem ou de ordem geral e é representado pela equação (10):

$$\frac{dq}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (10)$$

em que:

k_n : taxa constante;

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t , em mg g^{-1} ;

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

n : ordem da adsorção, em relação a concentração efetiva dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente.

A equação (10) para n diferente de 1, resolvida e rearranjada, resulta na equação cinética de ordem geral de adsorção, representada pela equação (11).

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_n(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (11)$$

Quando n é igual a 1, a equação é reduzida ao modelo de pseudo-primeira ordem e, quando n é igual a 2, ao modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de ordem geral pode ser utilizado sem quaisquer restrições pré-definidas e o expoente n pode ser um número racional inteiro ou não inteiro qualquer (LIU E SHEN, 2008; LIMA et al., 2016).

Além dos modelos baseados na ordem das reações, também são muito aplicados os modelos de transferência de massa por difusão, nos quais considera-se, na maioria das vezes, o tamanho do raio da partícula do adsorvente e três etapas para a transferência de massa: i) transferência de massa externa; ii) difusão intra-partícula e iii) adsorção nos sítios ativos. A transferência de massa externa corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula do adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula. A difusão intra-partícula é relativa ao movimento do adsorvato no interior da partícula do

adsorvente, sendo que o mecanismo ocorre pela difusão no poro, difusão na superfície ou uma combinação de ambos. Por fim, a adsorção nos sítios ativos é relativa à interação do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014; DOTTO et al., 2017).

O modelo de Vermeulen (VERMEULEN, 1953), é baseado na lei de Fick e na difusão intra-partícula, ou seja, difusão no interior da partícula, e é representado pela equação (12).

$$q_t = q_e \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{D \pi^2 t}{r^2}\right)} \quad (12)$$

em que:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t , em mg g^{-1} ;

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg g^{-1} ;

D : coeficiente de difusão intra-partícula, em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

t : tempo, em s^{-1} ;

r : raio médio da partícula, em cm .

3.4.3 Termodinâmica da adsorção

Outra condição fundamental para avaliar o processo de adsorção é a determinação das características termodinâmicas, como variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°). A partir destas características é possível determinar se a adsorção é favorável, espontânea, endotérmica ou exotérmica. Além disso, é possível obter informações sobre a desordem na interface sólido-líquido e sobre a natureza da adsorção, se quimissorção ou fisissorção (PICCIN et al., 2017).

Considerando o processo de adsorção como uma reação, o adsorvente reage com o adsorvato e quando o equilíbrio termodinâmico é atingido, a energia livre de Gibbs (ΔG°) tende a zero, podendo ser calculada pela equação (13) (LIU e LIU, 2008; TRAN, YOU e CHAO 2016; PICCIN et al., 2017).

$$\Delta G^\circ = -R T \ln (K_{eq}) \quad (13)$$

em que:

R : constante universal dos gases ideais, igual a $8,3144 \text{ J mol}^{-1}$;

T : temperatura em Kelvin;

K_{eq} : constante termodinâmica de equilíbrio, adimensional (também é encontrada na literatura como K_c , K_d ou K_e).

A relação entre a energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e da entropia (ΔS°) é dada pela equação (14).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

A equação de Van't Hoff é então obtida a partir da substituição da equação (13) na equação (14), resultando na equação (15). A partir da equação da reta obtida pelo gráfico de $\ln(K_{eq})$ versus $1/T$, obtém-se os valores de ΔH° e ΔS° , conforme equação (15). Este gráfico é conhecido como gráfico de Van't Hoff.

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

A determinação da constante termodinâmica de equilíbrio pode ser obtida por meio das constantes dos vários modelos utilizados no ajuste das isotermas e, também, pelo coeficiente de partição. Tal determinação ainda é considerada um tópico em discussão, pois pode ser calculada de várias maneiras e as abordagens diferentes em relação ao uso das equações, como formas linearizadas ou não linearizadas e diferenças entre as unidades, por exemplo, levam a grandes variações nos valores das variáveis termodinâmicas (LIU e LIU, 2008; TRAN, YOU e CHAO, 2016 ; PICCIN et al., 2017).

De acordo com Tran, You e Chao (2016), a constante de equilíbrio a partir da constante de Langmuir é fornecida pela equação (16).

$$K_{eq} = 55,5 \times 1000 \times K_L \quad (16)$$

em que:

K_{eq} : constante termodinâmica de equilíbrio, adimensional;

K_L : constante de Langmuir;

55,5: número de mols da água pura por litro.

Para o cálculo por meio da constante de Freundlich, a equação (17) é recomendada.

$$K_{eq} = K_f \cdot \rho \cdot \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \quad (17)$$

em que:

K_{eq} : constante termodinâmica de equilíbrio, adimensional;

K_f : constante de Freundlich, em $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} (\text{g}^{-1})$;

ρ : densidade da água pura, usualmente, $1,0 \text{ g mL}^{-1}$;

n: constante de Freundlich.

Tran e colaboradores (2017) salientam que o método ótimo para os cálculos termodinâmicos deve ser selecionado de acordo com os dados obtidos para o equilíbrio de adsorção, sendo selecionada a opção que apresentou o melhor ajuste. Também é considerada importante a avaliação do coeficiente de correlação obtido na equação de Van't Hoff. Lima e colaboradores (2019) também ressaltam que a estimativa adequada dos parâmetros termodinâmicos, depende da determinação correta da constante termodinâmica de equilíbrio, que será aplicada na equação de Van't Hoff.

Os resultados dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos são de grande importância para entender se um adsorvente apresenta as características necessárias para realizar o processo de adsorção, como afinidade e espontaneidade, por exemplo, conforme apresentado no QUADRO 6 (DIAS, STEINER E BRAGA, 2015).

QUADRO 6 – CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS DA ADSORÇÃO

Processo de Adsorção	Características Termodinâmicas
Espontâneo	ΔG° (-)
Não espontâneo	ΔG° (+)
Exotérmico	ΔH° (-)
Endotérmico	ΔH° (+)
Afinidade entre adsorvente e adsorvato	ΔS° (+) e ΔG° (-)
Falta de afinidade entre adsorvente e adsorvato	ΔS° (+) e ΔG° (+)

FONTE: Traduzido de DIAS, STEINER e BRAGA (2015)

Os valores negativos de ΔG° indicam que o processo é favorável e espontâneo, sendo que quanto maior a magnitude do valor, maior a espontaneidade. Valores positivos de ΔH° indicam processo endotérmico, enquanto valores negativos, exotérmico. A magnitude do ΔH° pode fornecer informação sobre as interações que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente, pois a fisissorção geralmente apresenta valores menores do que 20 kJ mol^{-1} ou 25 kJ mol^{-1} , enquanto as interações eletrostáticas variam entre 20 e 80 kJ mol^{-1} e a quimissorção pode apresentar valores de 80 kJ mol^{-1} a 450 kJ mol^{-1} , pois quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas. Valores negativos de ΔS° indicam que a

aleatoriedade diminui na interface sólido-líquido, enquanto valores positivos sugerem a possibilidade de mudanças estruturais ou reajustes. Além disso, se o valor do ΔH° contribuir mais que a multiplicação entre T e ΔS° para a obtenção de um valor negativo para ΔG° (equação 14), a adsorção é um processo controlado pela entalpia, caso contrário, é controlado pela entropia (NASCIMENTO et al., 2014; PICCIN et al., 2017).

3.4.4 Mecanismos de adsorção em biocarvão

De acordo com Ambaye e colaboradores (2021) e Barquilha e Braga (2021), nos processos de quimiossorção e fisissorção diferentes mecanismos podem estar envolvidos na remoção dos poluentes. A remoção de compostos orgânicos, mais especificamente, tem sido relacionada com os seguintes mecanismos:

- enchimento de poros, no qual o tamanho dos poros do adsorvente deve ser compatível com as moléculas do adsorvato, o biocarvão deve ter uma pequena quantidade de material volátil e o processo deve ocorrer em baixa concentração de contaminantes;
- interações hidrofóbicas, as quais ocorrem quando moléculas apolares tendem a interagir com biocarvão de superfície também hidrofóbica em solução aquosa, reduzindo a entropia do sistema e demandando menos energia;
- partição, que ocorre quando o adsorvato orgânico interage com a porção não carbonizada do biocarvão. Este mecanismo normalmente é mais eficiente quando o biocarvão apresenta elevado teor de material volátil e em elevadas concentrações de contaminantes;
- interações eletrostáticas, que envolvem a adsorção de compostos orgânicos ionizáveis em superfícies de biocarvões carregadas positivamente. As cargas da superfície são altamente influenciadas pelo pH da solução e diferentes condições podem promover atração ou repulsão eletrostática;
- interações π , definidas pela atração que ocorre entre compostos insaturados que levam ao empilhamento das moléculas ou quando as moléculas contendo ligações π agem como receptoras, quando a temperatura de pirólise do biocarvão é menor que 500 °C, ou doadoras de elétrons (quando a temperatura é maior que 500 °C);

- ligações de hidrogênio, uma interação formada entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio ligado a outro átomo eletronegativo. Comumente ocorre entre grupos funcionais contendo oxigênio.

Como exemplo de estudos que investigaram os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, Wang e colaboradores (2017) investigaram a adsorção combinada com sistema oxidativo avançado para a remoção de contaminantes refratários em biocarvão de lodo de esgoto. Para a adsorção de clorofenol os autores observaram protonação e desprotonação dos grupos funcionais, conforme alterações no pH, inferindo que as interações eletrostáticas estariam envolvidas no processo. Por outro lado, Luo e colaboradores (2019) utilizaram biocarvão de casca de arroz e observaram que o tratamento do material adsorvente com ácido fosfórico melhorou a performance da remoção de COD, cor e NH_4^+ de lixiviado de aterro sanitário, pois o ácido húmico do lixiviado possivelmente interagiu com grupos de fósforo oxigenados por meio de ligações de hidrogênio e interações π .

Assim, ressalta-se que os mecanismos envolvidos dependem das características físico-químicas e propriedades do biocarvão (material adsorvente) e também do adsorvato (AMBAYE et al., 2021) e, portanto, como os adsorventes possuem características distintas e podem ser aplicados para diversos contaminantes, é importante a realização de estudos específicos para investigação dos mecanismos.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A técnica do planejamento experimental pode ser utilizada para definir uma sequência de experimentos e é considerada uma forma útil e simples de otimização multivariada que tem como objetivo extrair do sistema em estudo o máximo de informações, utilizando um número menor de experimentos, quando comparado ao processo univariado de otimização, que observa uma variável por vez. Além disso, esta técnica permite avaliar a interação entre as variáveis que normalmente se relacionam produzindo efeitos sinérgicos ou antagônicos (PERALTA-ZAMORA et al., 2005; CUNICO et al., 2008; BARROS NETO et al., 2001).

Um sistema atua como uma função, que opera sob as variáveis de entrada (fatores) e produz como saída as respostas observadas. Para executar um planejamento fatorial, devem ser especificados os níveis em que cada variável será

estudada e, assim, devem ser realizados experimentos em todas as possíveis combinações de níveis dos fatores, configurando assim um planejamento fatorial completo (BARROS NETO, et al., 2001).

De acordo com Nascimento e colaboradores (2014), o planejamento experimental pode ser aplicado nos processos de adsorção em várias etapas, tanto no preparo do material adsorvente como na fase de ensaios de adsorção, podendo ser utilizadas variáveis como granulometria, temperatura, pH, massa de adsorvente, concentração do adsorvato, velocidade de agitação, entre outras. Peralta-Zamora e colaboradores (2005) ressaltam que a seleção de variáveis, níveis estudados e a resposta utilizada no planejamento deve ser criteriosa, a partir do conhecimento prévio do sistema em estudo e da literatura.

3.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

A partir das informações apresentadas referentes à utilização de biocarvão no processo de adsorção, realizou-se uma pesquisa de tópicos na base de dados *Web of Science*, incluindo os termos “*biochar*” e “*adsorption*” e foram encontradas 7.268 publicações, entre artigos e revisões, para o período entre 1945 e 2022. Observou-se também que o interesse pela área aumentou consideravelmente na última década, visto que no ano de 2010 foram publicados 19 trabalhos, enquanto no ano de 2020 foram 1.622 trabalhos. Para o ano de 2021 foram identificados 1.843 trabalhos e 2022 até o momento da pesquisa, foram publicados 264 trabalhos, o que ressalta a relevância e a atualidade da utilização de biocarvão como adsorvente.

Considerando que o aumento da geração de lodo de esgoto implica a necessidade de novas alternativas para o seu gerenciamento, e considerando também a transformação deste resíduo da estação de tratamento de esgoto em bio sólido com valor agregado, que pode ser utilizado como adsorvente de contaminantes presentes em várias águas residuárias, foi realizada uma segunda pesquisa com os termos “*biochar*”, “*adsorption*” e “*sewage sludge*”. Neste caso, entre os anos de 1945 e 2022, foram identificadas um total de 639 publicações, com apenas 1 trabalho do ano de 2010, 147 trabalhos publicados em 2020 e 168 em 2021. Da mesma forma, observa-se que houve um crescimento do número de pesquisas nos últimos dez anos.

Comparando-se o número total das publicações obtido na primeira pesquisa que incluiu apenas “biocarvão” e “adsorção”, com o total da segunda pesquisa, observa-se que com a inclusão do termo “lodo de esgoto” foram obtidos cerca de 30% do número de publicações, apesar da grande disponibilidade e do potencial que o biocarvão de lodo de esgoto apresenta. Ressalta-se que a pesquisa realizada por tópicos retorna trabalhos que citam, incluem e/ou discutem os termos pesquisados, mas não necessariamente abordam de maneira específica o tema principal.

Tendo em vista a possibilidade de utilizar biocarvão no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, a pesquisa dos termos “*biochar*”, “*adsorption*” e “*landfill leachate*” resultou em 42 publicações para o período entre 1945 e 2022, sendo que apenas 1 trabalho foi publicado em 2013, 9 trabalhos em 2020 e 16 trabalhos em 2021. Cabe salientar que nestes resultados estão incluídas pesquisas que utilizaram biocarvões produzidos a partir de diversos materiais, como biocarvão de madeira e resíduos lenhosos, por exemplo, para remover diferentes contaminantes como metais, substâncias orgânicas e inorgânicas de lixiviado e também de soluções sintéticas.

Na última consulta, incluindo os termos “*biochar*”, “*adsorption*”, “*landfill leachate*” e “*sewage sludge*”, obteve-se apenas 7 artigos para o período entre 1945 e 2022. No entanto, nenhum deles focou apenas no biocarvão de lodo de esgoto como alternativa para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. A partir disso, destaca-se a relevância e a contribuição desta pesquisa.

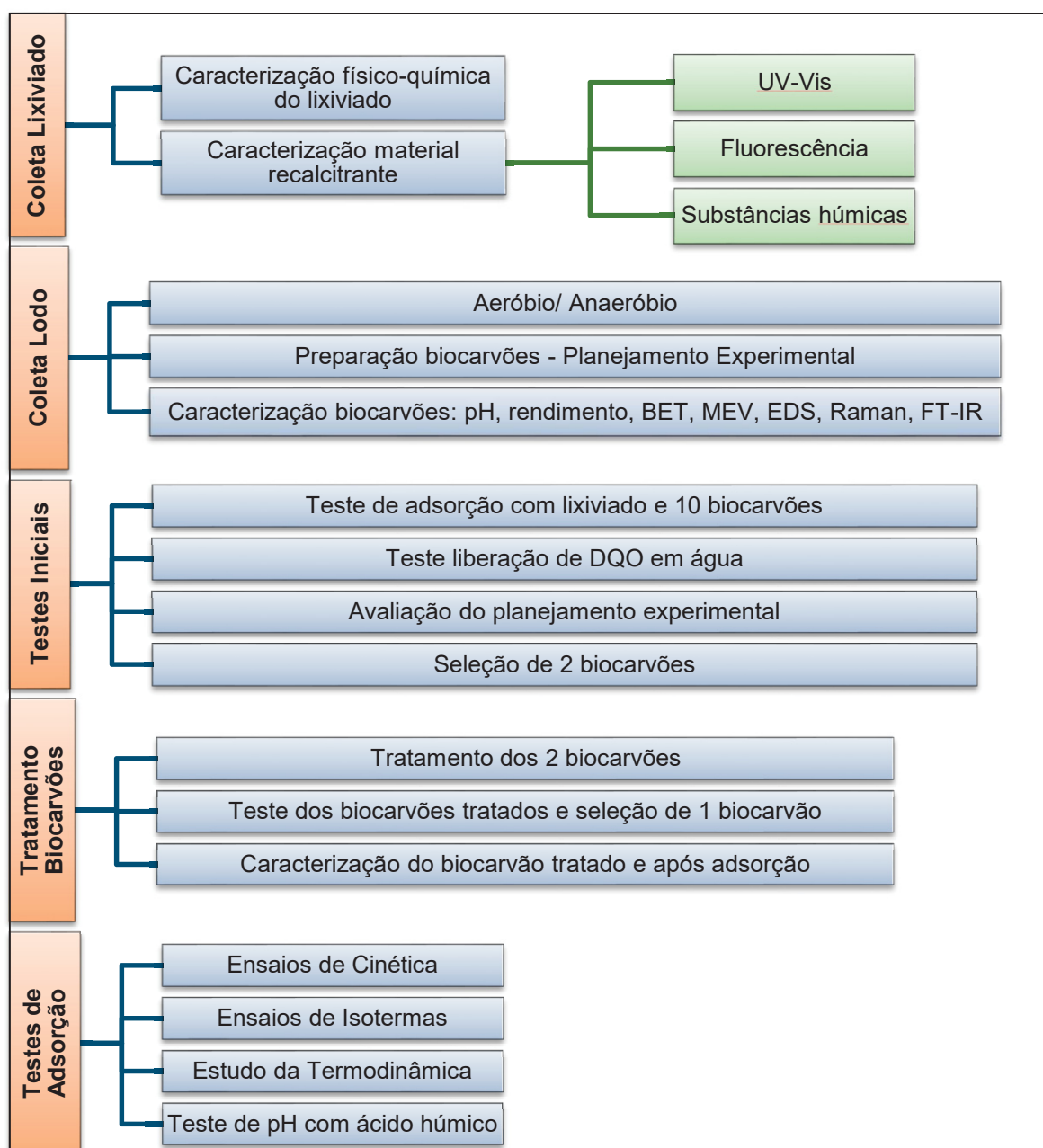
Finalmente, considerando os preceitos da economia circular, esta pesquisa propôs a hipótese: “o biocarvão de lodo de esgoto pode ser uma alternativa ao carvão ativado na remoção de matéria orgânica não biodegradável, inclusive substâncias húmicas, do lixiviado de aterro sanitário”, partindo da premissa que o lodo de esgoto e o lixiviado de aterro sanitário são matrizes que, em função tanto da quantidade gerada quanto do potencial poluente, merecem atenção específica e, se possível, gerenciamento associado.

4 METODOLOGIA

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa foi dividida em etapas, de acordo com os objetivos específicos, sendo o delineamento experimental apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 – ETAPAS DA PESQUISA



FONTE: a autora (2021)

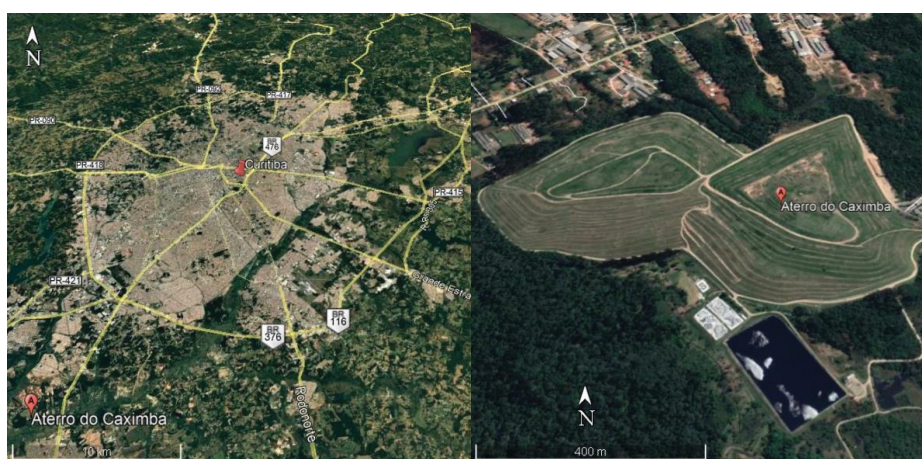
NOTAS: BET: área de superfície específica, volume e tamanho de poros. MEV: microscopia eletrônica de varredura. EDS: espectroscopia por dispersão de raios X

Os ensaios, análises e procedimentos em sua maioria foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto, do Departamento de Hidráulica e Saneamento, na Universidade Federal do Paraná.

4.2 ÁREA DE ESTUDO

O lixiviado foi coletado no Aterro Sanitário de Curitiba, localizado no bairro Caximba, na região sul de Curitiba – PR (FIGURA 7), cujas coordenadas geográficas são 25°37'29"S e 49°20'66"W. O aterro entrou em operação em 1989, encerrando suas atividades em 2010, após 21 anos, durante os quais recebeu resíduos de Curitiba, Almirante Tamandaré, São José dos Pinhais e outros 16 municípios da Região Metropolitana de Curitiba (DIAS, 2013; FERREIRA, 2014).

FIGURA 7 – LOCALIZAÇÃO E VISTA DO TOPO DO ATERRO DO CAXIMBA



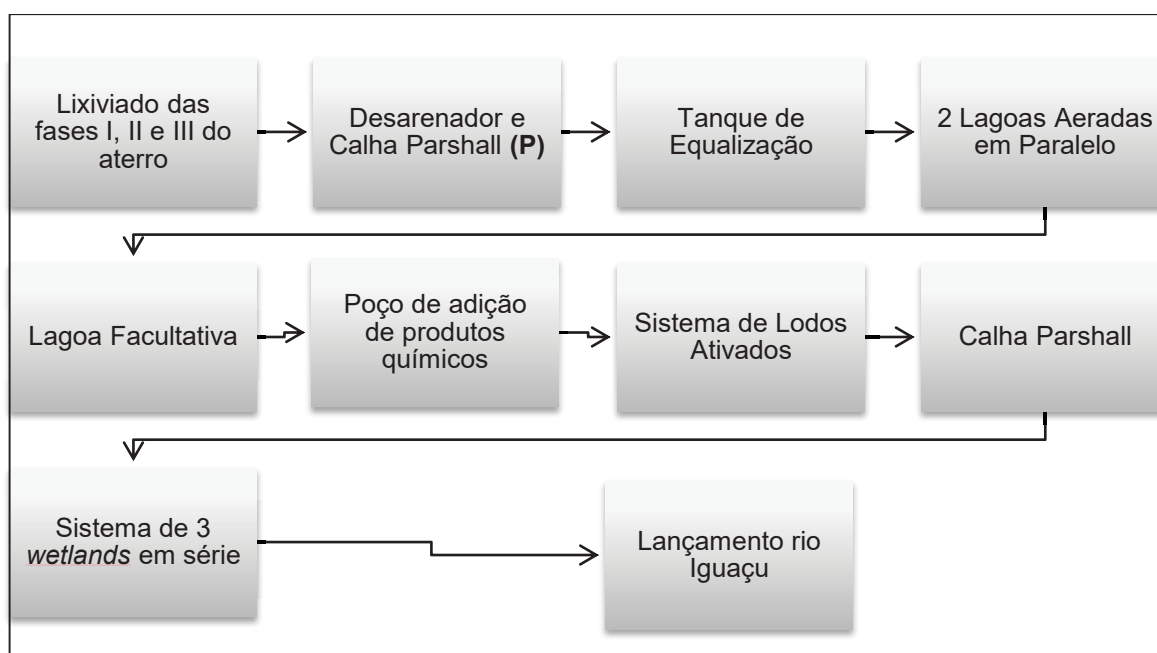
FONTE: adaptado de Google Earth (2020)

Durante a vida útil do aterro, foram dispostos cerca de 12 milhões de toneladas de resíduos, gerando vazões variáveis de lixiviado, em julho de 2014, por exemplo, foi gerada uma vazão média de $7,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. O aterro possui sistema de tratamento de lixiviado próprio, que era composto por lagoa de equalização, lagoas aeradas, lagoa facultativa e uma segunda lagoa de equalização, tratamento físico-químico e *wetland* de fluxo superficial (FERREIRA, 2014).

Em função do aumento da recalcitrância do lixiviado gerado, conseqüente da idade do aterro, e com vistas à melhora da qualidade do efluente lançado, o sistema de tratamento sofreu modificações. Na FIGURA 8 é apresentado o fluxograma atual

do sistema implantado no aterro, concebido a partir de informações fornecidas pelo Departamento de Limpeza Pública, da Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba.

FIGURA 8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO IMPLANTADO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DO ATERRO MUNICIPAL DE CURITIBA



FONTE: adaptado de Departamento de Limpeza Pública, Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Curitiba (2019)

NOTA: P indica o ponto de coletas de lixiviado

O sistema compreende um desarenador e calha de Parshall seguidos de um tanque de equalização, que recebe todo o lixiviado gerado e distribui para duas lagoas aeradas ligadas em paralelo. Deste ponto, o efluente segue para a lagoa facultativa, de onde é bombeado para um pequeno poço, localizado em cota superior, no qual são adicionados produtos químicos, oxidante e anti-espumante (etapa química). O lixiviado é então encaminhado para um sistema de lodos ativados, passando por outra calha de Parshall que leva a 3 *wetlands* sequenciais seguindo, então, para lançamento no rio Iguaçu.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Foram realizadas duas coletas de lixiviado bruto, a primeira no dia 24/04/19, na calha Parshall, na entrada do sistema, denominado P1. No dia 23/07/19, foi

coletada uma amostra neste mesmo ponto, que foi denominado P2. Em ambos os momentos foram utilizados galões plásticos de cerca de 20 L para a coleta, e o lixiviado remanescente da caracterização foi transferido para garrafas plásticas de 1 L, identificadas e datadas, que foram armazenadas no congelador para serem utilizadas nos ensaios subsequentes. Avaliando dados das estações pluviométricas próximas ao aterro (estação bairro Umbará e Araucária-PR), foi observado um valor médio de 50 mm de chuva acumulada nos três dias anteriores à coleta de P1. Por outro lado, para P2, os dados disponíveis indicaram menor intensidade de precipitação pluviométrica, tendo sido registrado um total aproximado de 12 mm para todo o mês de Julho (CEMADEN, 2020; IAT, 2020). Os parâmetros avaliados para a caracterização do lixiviado são apresentados no QUADRO 7 e os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM).

QUADRO 7 – PARÂMETROS DETERMINADOS NA CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Parâmetros	Metodologia/Equipamento Empregado	Unidade
pH	Direto, Pontenciométrico	-
Turbidez	Turbidímetro portátil	NTU
Alcalinidade	Método Titulométrico – APHA (1998)	mgCaCO ₃ L ⁻¹
Cloretos	Método 4500-Cl ⁻ B – APHA (2005)	mg L ⁻¹
Condutividade	Condutivímetro portátil	mS Cm ⁻¹
DQO	Refluxo Fechado, Colorimétrico 5220D – APHA (2005)	mg L ⁻¹
DQO Dissolvida	Refluxo Fechado, Colorimétrico 5220D – APHA (2005)	mg L ⁻¹
COD	TOC 5000-A SHIMADZU	mg L ⁻¹
Absorbância 254 nm	Espectrofotômetro UV-Visível Varian, modelo Cary 50	-
Cor Aparente	Colorímetro Nessler Quanti 200 e Colorímetro DR/890 HACH	uC
DBO	Método Manométrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
ST	Método Gravimétrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
STF	Método Gravimétrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
STV	Método Gravimétrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
SST	Método Gravimétrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
SDT	Método Gravimétrico – APHA (2005)	mg L ⁻¹
N-NH₄⁺	Método Titulométrico 4500 N-NH ₃ C – (APHA, 1998)	mg L ⁻¹
P-PO₄³⁻	Método do Ácido Ascórbico – APHA (1998)	mg L ⁻¹

FONTE: a autora (2019)

Para a análise da DQO dissolvida, o procedimento foi o mesmo da DQO, no entanto as amostras foram filtradas previamente em membrana de acetato de celulose com malha de 0,45 μm . Com o intuito de determinar a recalcitrância do lixiviado, foram avaliados a cor verdadeira, a DQO, a DBO, o COD e a absorvância em 254 nm, sendo que esta última é utilizada para indicar o grau de aromaticidade do efluente.

4.3.1 Avaliação qualitativa e quantitativa da matéria orgânica recalcitrante

A análise qualitativa da matéria orgânica recalcitrante foi realizada por espectroscopia de fluorescência. De acordo com Carstea (2012), esta técnica é uma abordagem promissora para avaliação dos componentes orgânicos aquáticos e poluentes orgânicos devido a sua rápida análise e alta sensibilidade.

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica de matrizes de excitação-emissão (MEE), com auxílio dos equipamentos do LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas), do Departamento de Química e Biologia (UTFPR). Os espectros de fluorescência foram obtidos com o auxílio do fluorímetro Cary Eclipse (Varian Inc), em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e água pura como branco. Os comprimentos de onda (λ) de excitação e emissão foram entre 200 nm e 600 nm com um intervalo de 5 nm e velocidade de leitura de 8000 nm min^{-1} .

O espectrofotômetro UV-Visível Varian, modelo Cary 50, foi utilizado para determinar as absorvâncias entre 200 nm e 800 nm, com intervalo de 1 nm, e velocidade de leitura de 4800 nm min^{-1} . A criação das matrizes (MEE) e o cálculo dos índices de fluorescência e ultravioleta, foram realizados com o auxílio do código Python *Fluorescence Excitation-Emission Matrix Code* (FEEMC 2.0), desenvolvido por Kozak e colaboradores (2021). As matrizes foram normalizadas utilizando os valores de carbono orgânico dissolvido (COD), as absorvâncias de UV-Visível e a banda Raman (espalhamento) da água.

Para a determinação quantitativa da matéria orgânica recalcitrante, foi utilizado o método de Sheng modificado, que determina a concentração de substâncias húmicas (ŠÍR et al., 2012). Entretanto, em função da observação de elevadas absorvâncias para a concentração de azul de toluidina descrita no método, algumas adequações foram realizadas.

A determinação da concentração das substâncias húmicas foi realizada a partir da preparação de uma curva de calibração. Uma solução estoque de ácido húmico com a concentração de 1000 mg L^{-1} , foi preparada a partir da dissolução de 1 g de ácido húmico comercial (Sigma Aldrich) em 1 L de NaOH 0,1 M, sob agitação leve até a dissolução completa, conforme Zouboulis e colaboradores (2004). A partir da solução estoque foram preparados padrões com pH 8 (ajustados com solução de HCl), nas concentrações de 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} e 60 mg L^{-1} , assim como relatado por Lima (2017).

Para a análise das substâncias húmicas, foram misturados em tubos de vidro de 10 mL, 1 mL de solução de azul de toluidina (entre $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 2,5 mL de solução tampão de citrato-fosfato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e 0,5 mL de solução de EDTA ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), para remover possíveis cátions interferentes. Volumes de 2 mL e 4 mL foram utilizados nos testes. Os tubos foram agitados em vórtex e deixados em repouso por 20 minutos para, então, ser realizada a leitura em espectrofotômetro, sendo testados os comprimentos de onda de 603 nm e 630 nm (SHENG et al., 2007; ŠÍR et al., 2012; LIMA, 2017).

4.4 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

4.4.1 Coleta de lodo de esgoto

Para realizar os testes de produção do biocarvão, foram coletados lodos de esgoto provenientes de sistemas de tratamento aeróbio e anaeróbio, localizados em Curitiba, Paraná. O lodo aeróbio foi coletado em agosto de 2019, na ETE Belém – SANEPAR. O sistema de tratamento da ETE Belém compreende 2 tanques de aeração prolongada em valo de fluxo orbital, também conhecido como carrossel, com circulação de lodo excedente, seguidos por 2 decantadores secundários (PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA, 2017). Na sequência, o lodo é conduzido para um adensador e então para a centrífuga. A amostra foi coletada na saída da centrífuga, antes de passar pela higienização com cal.

Por sua vez, o lodo anaeróbio, foi coletado na ETE CIC-XISTO – SANEPAR, em outubro de 2019, a qual, no momento também recebia o lodo proveniente da ETE Santa Quitéria. Na ETE CIC-XISTO, o tratamento é realizado por 7 reatores

anaeróbios de lodo fluidizado (RALF), seguidos de lagoa aerada/lagoa facultativa aerada. Na ETE Santa Quitéria são empregados seis RALFs seguidos de duas unidades de floculação/flotação (PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA, 2017; SNIRH, 2022). O lodo coletado também foi o desaguado, sem adição de cal.

Os lodos foram coletados em galões de 30 L, sendo que uma pequena fração foi reservada para a determinação do teor de sólidos totais e o restante foi submetido à secagem em estufa da marca Lucadema, em temperatura de aproximadamente 100 °C, por cerca de 72 horas. Após a secagem foi analisado novamente o teor de sólidos totais e em seguida os teores de sólidos voláteis e sólidos fixos de acordo com os procedimentos especificados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Foi realizada também a análise de pH dos lodos conforme metodologia especificada pela EMBRAPA (2017). Para tanto, os lodos foram macerados e passados em peneira de 425 µm (retidos em 150 µm). O método indica o uso da proporção de sólido e água de 1:2,5. Foram utilizados tubos falcon com capacidade de 50 mL e 4 g de lodo em 10 mL de água pura. As amostras foram agitadas por 60 segundos e deixadas em repouso por 1 hora. Após o repouso, foram agitadas ligeiramente e, então, realizada a leitura do pH em pHmêtro de bancada (QX 1500 Plus da marca Qualxtron).

As análises de MEV, EDS, Espectroscopia de Raman e Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), também foram realizadas para os dois lodos coletados, de acordo com a metodologia a ser apresentada adiante.

4.4.2 Planejamento experimental

Para facilitar a organização e a avaliação das condições a serem testadas na pirólise, a partir da coleta dos lodos aeróbio e anaeróbio, foi utilizado um planejamento fatorial de 2² com ponto central. Para estes ensaios foi utilizada a metodologia descrita por Barros Neto e colaboradores (2001).

Foram selecionadas duas variáveis para o planejamento, o tempo de pirólise e a temperatura de pirólise, as quais foram estudadas em dois níveis, o menor representado por (-), o maior por (+) e o ponto central, representando por (0), conforme a TABELA 6. O mesmo planejamento foi utilizado tanto para o lodo aeróbio quanto

para o lodo anaeróbio. A TABELA 6 também apresenta a combinação das variáveis utilizada para o cálculo dos efeitos da temperatura e do tempo de pirólise sobre as respostas obtidas nas análises de rendimento, pH, área de superfície específica, volume e tamanho de poros, explicadas adiante no item 4.4.4.

TABELA 6 – DADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO COM LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO

Variáveis	Níveis		
	Menor (-)	Ponto Central (0)	Maior (+)
Tempo Pirólise (t) (min)	60	90	120
Temperatura Pirólise (T) (°C)	450	650	850

Condições	Variáveis			
	t	T	t x T	R
1	-	-	+	R1
2	+	-	-	R2
3	-	+	-	R3
4	+	+	+	R4
5	0	0	0	-
Efeito do tempo	$(- R1 + R2 - R3 + R4/2)$			
Efeito da temperatura	$(- R1 - R2 + R3 + R4/2)$			
Efeito de segunda ordem	$(+ R1 - R2 - R3 + R4/2)$			

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: t: tempo de pirólise, T: temperatura de pirólise, R: resposta

Os tempos e as temperaturas foram escolhidos com base em estudos anteriores do grupo e em dados da literatura, visando à otimização das características dos biocarvões produzidos. Prado (2018) realizou a pirólise do lodo de esgoto em temperatura de 450 °C por 120 minutos. Com vistas a obter áreas de superfície específica altas, foram selecionadas duas temperaturas mais elevadas, de 650 °C e 850 °C para serem testadas. Os tempos de residência foram baseados no trabalho de Wang et al. (2019) que testaram tempos de residência entre 30 e 150 minutos e observaram que as áreas de superfície específica apresentaram aumento até o tempo de 90 minutos e após isso apresentaram diminuição. Portanto foram escolhidas além de 120 minutos, dois tempos de residência inferiores. Além disso, sugere-se que

biocarvões produzidos com tempos de residência e temperaturas maiores, apresentam maior aromaticidade (TAN et al., 2014; WANG et al., 2019).

4.4.3 Pirólise do lodo de esgoto

Após a secagem em estufa, os lodos foram armazenados em sacos plásticos e fechados. Para o processo de pirólise, amostras de lodo seco foram desagregadas em gral com pistilo, transferidas para cadinhos de porcelana com tampa, pesados, aspergidos por 2 minutos com nitrogênio gasoso, conforme procedimento apresentado por Prado (2018), e envolvidos com papel alumínio, para diminuir ainda mais o contato com o oxigênio (CHEMERYYS; BALTRÉNAITĖ, 2017).

Os cadinhos foram então colocados em mufla Fornitec, F3 – DM/T Trifásica, a qual também recebeu um fluxo de nitrogênio gasoso, através do orifício da porta, por 2 minutos. Foram realizadas cinco etapas de pirólise, com rampa de aquecimento média de $14\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, organizadas conforme a TABELA 7. As temperaturas para o tratamento térmico foram: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos de 60 minutos, 90 minutos e 120 minutos, de acordo com o planejamento experimental.

Os biocarvões foram retirados da mufla e após atingirem a temperatura ambiente, foram macerados em gral com pistilo, passados em peneira com malha de $425\text{ }\mu\text{m}$ e armazenados em potes plásticos esterilizados e fechados.

TABELA 7 – CONFIGURAÇÃO DO PREPARO DOS BIOCÁRVÕES POR PIRÓLISE DOS LODOS DE ESGOTO

Étapas	Lodos	Temperatura	Tempo	Rampa de Aquecimento
Pirólise 1	Aeróbio e Anaeróbio	$450\text{ }^{\circ}\text{C}$	60 min	$14,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
Pirólise 2	Aeróbio e Anaeróbio	$450\text{ }^{\circ}\text{C}$	120 min	$14,7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
Pirólise 3	Aeróbio e Anaeróbio	$650\text{ }^{\circ}\text{C}$	90 min	$15,7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
Pirólise 4	Aeróbio e Anaeróbio	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$	60 min	$11,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$
Pirólise 5	Aeróbio e Anaeróbio	$850\text{ }^{\circ}\text{C}$	120 min	$14,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

FONTE: a autora (2020)

4.4.4 Caracterização inicial dos biocarvões

Inicialmente, para todos os biocarvões produzidos, foram determinados os parâmetros apresentados a seguir. Para fins de comparação, foram analisados o pH, a área de superfície específica, o volume e o tamanho de poros de uma amostra de carvão ativado comercial. Para os dois biocarvões selecionados para as próximas etapas, adicionalmente foi avaliado o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}).

4.4.4.1 pH em água

A determinação do pH foi realizada de acordo com método especificado por EMBRAPA (2017), descrito no item 4.4.1, sendo a leitura do pH realizada em pHmêtro de bancada (QX 1500 Plus da marca Qualxtron).

4.4.4.2 Rendimento da produção de biocarvão

A determinação do rendimento do biocarvão produzido a partir de lodos de esgoto foi realizada pela diferença entre o peso do biocarvão e o peso seco do lodo de esgoto submetido à pirólise (AGRAFIOTI et al., 2013), conforme a equação (18):

$$\% \text{Rendimento} = \frac{W1}{W2} \times 100 \% \quad (18)$$

em que:

W1: peso do biocarvão

W2: peso do lodo seco antes da pirólise

4.4.4.3 Área de superfície específica, volume de poros e tamanho médio dos poros

Para a determinação destas características físicas dos biocarvões foram utilizados os métodos BET (Brunauer - Emmett -Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), nos quais são produzidas isotermas de adsorção e de dessorção. A análise foi realizada no laboratório de Mineralogia do Solo no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, da UFPR, em equipamento *Quantachrome NovaWin* - NOVA

Instrument. O gás utilizado foi o nitrogênio e o pré-tratamento da amostra denominado *outgas* foi realizado por 4 horas na temperatura de 120 °C.

4.4.4.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de raios X (EDS)*

Os ensaios para a produção das micrografias eletrônicas foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR), em microscópio eletrônico JSM-636 OLV (marca *Jeol*), a 15kV, acoplado a um detector de energia dispersiva de raio X. As amostras de biocarvão foram fixadas em suportes de alumínio com fitas de cobre e, após as análises de EDS, para visualização, foram metalizadas com ouro. Na análise do EDS foram avaliados três pontos da superfície de cada amostra. Para a MEV foram aplicados aumentos de 100x, 500x, 1.000x, 5.000x e 15.000x.

4.4.4.5 *Espectroscopia de Raman*

A análise de espectroscopia Raman, utilizada para determinar a aromaticidade dos biocarvões produzidos foi realizada no CME/UFPR, utilizando-se um microscópio Confocal Witec Alpha 300R, com potência do laser de 69,5 mW e comprimento de onda de excitação em torno de 530 nm. Os dados foram suavizados utilizando o método de 10 pontos de Savitski-Golay no programa *Origin 9.0*.

4.4.4.6 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)*

Esta análise foi realizada no LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas) da UTFPR, em equipamento da marca Varian, modelo 640-IR, pelo método do KBr. Foram realizadas 16 determinações com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

4.4.4.7 *Ensaio do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})*

O ensaio do pH_{pcz} foi utilizado para a identificação das cargas superficiais do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A análise foi baseada no experimento dos

11 pontos relatado por Regalbuto e Robles (2004). Foi preparada uma solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, a partir desta, preparadas soluções com pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0 e 12,0, ajustadas com soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1} . Em erlenmeyers, foram adicionadas 0,2 g de biocarvão com 20 mL de cada solução, os quais foram mantidos sob agitação a 100 rpm, por 24 horas, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo então medidos os valores finais de pH.

4.5 ENSAIO INICIAL UTILIZANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A partir do planejamento fatorial utilizado para a produção dos biocarvões, foi realizado o primeiro teste de adsorção em batelada, utilizando os adsorventes previamente preparados e uma amostra de lixiviado descongelada de P2.

Em função da característica do planejamento experimental, isto é, 2 níveis com duas variáveis (2^2), apenas 4 ensaios são necessários para avaliar todas as combinações possíveis. Mas, para este ensaio, o ponto central foi avaliado em triplicata, pois assim pode ser utilizado para determinar a tendência de linearidade e cálculo do erro experimental, conforme apresentado por Peralta-Zamora e colaboradores (2005) e Cunico e colaboradores (2008).

A partir da definição das variáveis e dos níveis, foi definida a necessidade da realização de 7 ensaios, conforme apresentado na TABELA 8. Os ensaios foram organizados a partir dos sinais dispostos em uma ordem padrão, na qual a primeira coluna começa com o nível menor (-) e depois alterna-se com o nível maior (+). Dessa forma, na primeira coluna alternou-se de um em um (- + - +) e a segunda coluna alternou-se de dois em dois (- - + +), ficando o ponto central representado pela triplicata (0 0 0). A ordem dos sinais foi utilizada para os cálculos dos efeitos a partir das respostas de DQO e COD obtidas para cada ensaio. O desvio dos efeitos foi calculado a partir do desvio padrão obtido para os valores do ponto central.

Os parâmetros utilizados no ensaio são apresentados na TABELA 9. Foram pesadas massas de 1,0 g de cada biocarvão em frascos Erlenmeyer, aos quais foram adicionados 50 mL de lixiviado e fechados com *Parafilm*®. No mesmo ensaio, foi adicionado um frasco contendo 1,0 g de carvão ativado comercial e 50 mL de lixiviado, para fins de comparação.

TABELA 8 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA O TESTE DOS BIOCÁRVÕES DE LODO AERÓBIO E ANAERÓBIO

Variáveis	Níveis		
	Menor (-)	Ponto Central (0)	Maior (+)
Tempo de pirólise (t) (min)	60	90	120
Temperatura (T) (°C)	450	650	850

Ensaio	Variáveis	
	(t)	(T)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0
Efeito global do tempo (t)	$[(-R1 + R2 - R3 + R4/2)] \pm DP$	
Efeito global da temperatura (T)	$[(-R1 - R2 + R3 + R4/2)] \pm DP$	
Efeito de segunda ordem (t x T)	$[(+R1 - R2 - R3 + R4/2)] \pm DP$	

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: R: resposta obtida para as porcentagens de remoção de DQO e COD. DP: desvio padrão dos valores obtidos como resposta no ponto central.

TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS INICIAIS COM OS BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS

Parâmetros Utilizados	
Tempo de Agitação	24 horas
Temperatura	25 °C
Velocidade de Agitação	100 rpm
Massa de adsorvente	1,0 g
Volume de adsorvato	50 mL

FONTE: a autora (2020)

A dose de adsorvente (20 g L^{-1}) foi escolhida com base nos trabalhos de Rodríguez e colaboradores (2004), Li e colaboradores (2010), Ferreira (2014) e Prado (2018). A temperatura de 25°C foi escolhida por se aproximar da temperatura ambiente brasileira, a qual também foi utilizada por Prado (2018), enquanto a velocidade de agitação escolhida (100 rpm) foi a intermediária entre os trabalhos de Li e colaboradores (2010), que utilizou 150 rpm, e Ferreira (2014) e Prado (2018), que utilizaram 50 rpm. Como esta etapa foi realizada previamente aos experimentos para

a determinação da cinética de adsorção, o tempo de agitação escolhido foi de 24 horas (TRAN et al., 2017), sendo investigado de forma mais aprofundada nos ensaios cinéticos, descritos conforme apresentado nos itens 4.9.1 e 4.9.4.

Para a realização do ensaio foi utilizada uma incubadora com agitação orbital, TE-421, marca Tecnal. Após a finalização do teste, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, transferidas para tubos falcon de 50 mL, centrifugadas e analisadas para a determinação da concentração da DQO e da cor aparente.

O restante das frações das amostras foi filtrado em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e reservado em frascos de vidro previamente calcinados a 550°C para determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), absorvâncias entre 200 nm e 800 nm, em espectrofotômetro UV-Visível Varian, modelo Cary 50 e intensidades de fluorescência em fluorímetro Cary Eclipse (Varian Inc), de acordo com os mesmos procedimentos relatados no item 4.3.1. Todas as amostras foram diluídas 200 vezes para as análises de espectroscopia.

As porcentagens ou eficiências de remoção de DQO, COD e cor aparente foram calculadas de acordo com a equação (19):

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \% \quad (19)$$

em que:

C_i : concentração inicial, em mg L⁻¹;

C_f : concentração final, em mg L⁻¹.

A partir dos dados de remoção de DQO, foi realizado o cálculo de capacidade de adsorção (q), conforme a equação (20):

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (20)$$

em que:

q : capacidade de adsorção, em mg g⁻¹;

C_o : concentração inicial de adsorvato, em mg L⁻¹;

C_e : concentração final do adsorvato após adsorção, em mg L⁻¹;

V : volume de lixiviado utilizado, em L;

m : massa de biocarvão, em g.

A correlação de Pearson foi utilizada para avaliar a relação linear entre as eficiências de adsorção de DQO, COD e cor com as características dos biocarvões pH, área de superfície específica, tamanho de poros, volume de poros e razão ID/IG,

com teste de significância bilateral (*2-tailed test*) e nível de confiança de 95%, com o auxílio do programa *Origin 9.0*.

Para identificar a possibilidade de ocorrer liberação ou dissolução de matéria orgânica e outras substâncias dos biocarvões em água, foi realizado um ensaio com características idênticas ao teste de adsorção, porém utilizando 50 mL de água pura ao invés de lixiviado. Foram utilizados os mesmos parâmetros da TABELA 9, e foi avaliada a DQO.

Após a avaliação dos resultados obtidos, foi possível identificar os biocarvões que apresentaram melhor desempenho, os quais foram utilizados nas próximas etapas.

4.6 TRATAMENTO QUÍMICO DOS BIOCARVÕES

Visando melhorar as propriedades do biocarvão, como aumentar a área de superfície específica e também remover impurezas, melhorando conseqüentemente o desempenho da adsorção, foram testados alguns tratamentos químicos para os biocarvões. Para isso, uma nova etapa de pirólise foi realizada para produzir biocarvão utilizando os lodos aeróbio e anaeróbio. Ambos os lodos receberam tratamento térmico a 850 °C, com tempos de aquecimento de 120 minutos (com rampa de aquecimento de 14,8 °C min⁻¹), para o lodo aeróbio, e 60 minutos (rampa de aquecimento de 14,3 °C min⁻¹), para o lodo anaeróbio. Estes procedimentos estão em conformidade com os resultados da etapa anterior e seguiram os mesmos procedimentos de pirólise descritos no item 5.4.3. Os rendimentos foram calculados conforme equação (3). Os novos biocarvões foram macerados, peneirados entre 425 µm e 150 µm, lavados com água pura, produzida por osmose reversa, em equipamento da marca Quimis, secos em estufa a 105 °C e armazenados em potes plásticos com tampa. Em uma primeira etapa, ambos os biocarvões produzidos foram submetidos à lavagem ácida e à adição de base para correção do pH.

4.6.1 Lavagem ácida

A lavagem ácida foi realizada em uma fração dos biocarvões preparados, conforme procedimento adaptado de Wang e Liu (2017). Os biocarvões foram lavados

três vezes com HCl 0,1 M na proporção massa por volume de 1:50 e, então, enxaguados com água pura, também por três vezes, na mesma proporção. A lavagem foi realizada utilizando um funil com papel filtro qualitativo. O papel contendo os biocarvões lavados foi posteriormente levado à estufa para secagem a 105 °C por 24 horas. Para o biocarvão aeróbio também foram testadas as proporções de lavagem 1:10 e 1:25.

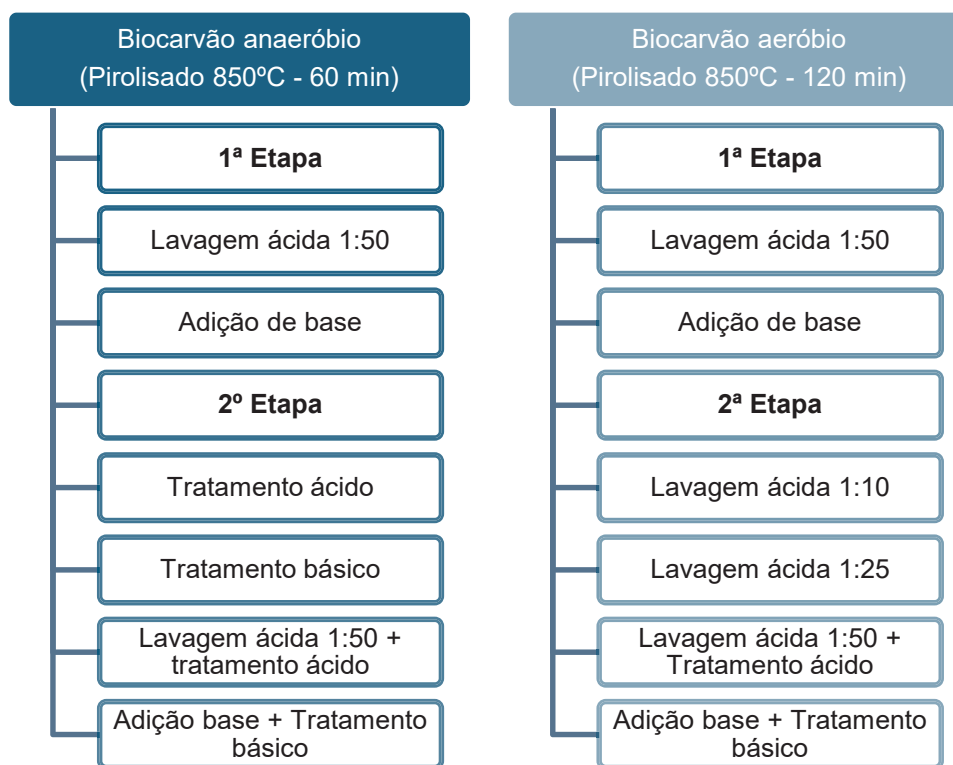
4.6.2 Adição de base

A partir dos ensaios de pH_{PCZ} , o pH da segunda fração de biocarvões foi corrigido, conforme descrito por Prado (2018). Os biocarvões pesados foram misturados com água pura, na proporção 1:2,5. Os valores do pH foram medidos com pHmêtro de bancada (QX 1500 Plus da marca Qualxtron), corrigidos para pH 9,5 (pH acima dos valores de pH_{PCZ} obtidos), utilizando NaOH 1 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ e, então, levados para secar em estufa a 105 °C por 24 horas. Após a secagem, o pH dos biocarvões foi corrigido para 9,7, e então as amostras foram retornadas para a estufa, para a secagem final e armazenamento.

4.6.3 Tratamentos ácido e básico

Após serem submetidos à lavagem ácida e ao ajuste de pH com base, em uma segunda etapa, os biocarvões de lodos aeróbio e anaeróbio passaram por tratamentos ácido e básico adicionais. As amostras foram submersas em soluções de HCl e NaOH 1 M, na proporção 1:5 por 24 horas, de acordo com procedimento adaptado de Sun et al. (2013). Subsequentemente, os biocarvões passaram por três lavagens com água pura, na proporção 1:50 e secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. As etapas de tratamento de cada biocarvão são apresentadas, esquematicamente, na FIGURA 9.

FIGURA 9 – ESQUEMA DAS ETAPAS E DIFERENTES TRATAMENTOS APLICADOS AOS BIOCÁRVÕES



FONTE: a autora (2021)

4.6.4 Testes de adsorção com os biocarvões tratados

Para determinar o desempenho dos biocarvões preparados em diferentes condições, foram organizados o segundo e o terceiro testes de adsorção em batelada. Para isso foram retiradas do congelador, amostras do lixiviado da segunda coleta, P2, filtrado em membrana de fibra de vidro para remoção de partículas. Os ensaios foram realizados em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421. Os parâmetros utilizados no ensaio foram os mesmos apresentados na TABELA 9. Foram pesadas massas de 1,0 g de cada biocarvão em frascos Erlenmeyer, aos quais foram adicionados 50 mL de lixiviado. Os frascos foram fechados com *Parafilm*® e mantidos sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, por 24 horas. Após todo o procedimento, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose, com malha de 0,45 µm, e analisadas para a determinação da concentração da DQO dissolvida, do COD e da cor verdadeira, (método espectrofotométrico de comprimento de onda único, 2120C), (APHA, 2012).

4.7 PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO EM MAIOR ESCALA

Após avaliação da melhor condição de tratamento químico, foi realizada uma terceira etapa de pirólise, para produzir biocárvão em maior quantidade. Esta etapa foi realizada no laboratório de Cerâmica, nas Usinas Piloto, do Departamento de Engenharia Química. Foram pesadas alíquotas de lodo aeróbio desagregado em cadinhos de porcelana com tampa, os quais foram aspergidos com N₂ gasoso e envolvidos em papel alumínio. Foram realizadas três bateladas de pirólise, em forno mufla elétrico marca Linn, modelo Elektro Therm. A temperatura foi ajustada para 850 °C, com tempo de pirólise de 120 minutos e a rampa de aquecimento programada para 15 °C min⁻¹. Os rendimentos foram calculados para cada cadinho pirolisado, de acordo com a equação (18).

4.7.1 Teste de adsorção dos novos biocárvões produzidos

Tendo em vista a utilização de um novo forno mufla para a preparação dos biocárvões, foi realizado um novo teste de adsorção, com pequenas variações do tipo de tratamento previamente definido, a partir dos ensaios anteriores. Neste quarto teste de adsorção, foi utilizado o novo biocárvão produzido, a partir do tratamento ácido, porém sem lavagem ácida prévia, e, foi também avaliada, a ordem do tratamento aplicado, lavagem ácida seguida de tratamento ácido, e o inverso, tratamento ácido seguido de lavagem ácida, novamente utilizando lixiviado de P2.

Da mesma forma, foram utilizados 1 g de biocárvão com 50 mL de lixiviado, que permaneceram em agitação (incubadora orbital, marca Tecnal, modelo TE-421) a 100 rpm, em 25 °C, por 24 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose, com malha de 0,45 µm, e analisadas para a determinação da concentração da DQO dissolvida, da cor verdadeira e da absorbância em 245 nm.

Por fim, após a avaliação dos últimos testes, todo o biocárvão produzido foi submetido à lavagem ácida, na proporção de 1:50 e, na sequência, ao tratamento ácido, sendo então armazenado em pote plástico.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO TRATADO E APÓS ADSORÇÃO

Para a caracterização do biocarvão tratado e após adsorção, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- pH em água, conforme metodologia descrita no item 4.4.1;
- área de superfície específica, distribuição de poros e diâmetro médio dos poros: a análise foi realizada no laboratório de Materiais e Energias Renováveis, Setor Palotina, da UFPR. As amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas a 100 °C, posteriormente submetidas a um pré-tratamento em vácuo, a 150 °C por 4 horas e analisadas em equipamento Nova 2000e, Quantachrome, utilizando N₂ gasoso;
- microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de raios X (EDS): realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME/UFPR), conforme descrito no item 4.4.4.4. Para o MEV foram aplicados aumentos de 20.000x e 95.000x.
- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Esta análise foi realizada no LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas) da UTFPR, conforme apresentado anteriormente.

4.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para todos os ensaios descritos neste item foram utilizados frascos Erlenmeyer para a reação, os quais após adição de biocarvão e da amostra em questão, foram fechados com *Parafilm*®. Os ensaios foram realizados em batelada, em incubadora com agitação orbital, marca Tecnal, modelo TE-421, conforme apresentado na FIGURA 10. Para realização dos testes com lixiviado, foram utilizadas amostras da coleta P2, retirados do congelador previamente aos ensaios. As análises de COD realizadas neste item foram analisadas pelo método do UV-persulfato – 5310 (APHA, 2012), no LAMAQ (Laboratório Multiusuário de Análises Químicas) da UTFPR.

FIGURA 10 – RESUMO DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO REALIZADOS



FONTE: a autora (2021)

4.9.1 Determinação da cinética de adsorção com solução padrão de ácido húmico

Os ensaios para a determinação da cinética de adsorção foram realizados com solução padrão de ácido húmico a 250 mg L^{-1} , ajustada para pH 9,0 com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH foi selecionado a partir do pH do lixiviado, que se apresentava em 9,2. A concentração foi definida com base na análise de uma solução de ácido húmico na concentração de 1.000 mg L^{-1} . Para a cor e a absorvância em 254 nm, foram obtidos valores de $22.116 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ e 33,9, respectivamente. Para o COD, a concentração foi estimada em 700 mg L^{-1} . Estas concentrações quando comparadas com os valores obtidos para o lixiviado bruto ($3.030 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ para a cor, 11,3 para a absorvância e 487 mg L^{-1} para o COD), representam concentrações cerca de 7 vezes, 3 vezes e 2 vezes maior do as concentrações obtidas para o lixiviado. Sendo assim, a solução estoque de ácido húmico a 1000 mg L^{-1} cujo preparo foi descrito no item 5.3.1, foi diluída 4 vezes, resultando na concentração de 250 mg L^{-1} , a fim de se aproximar ao máximo dos valores observados para o lixiviado.

Para a determinação da cinética da adsorção deste ensaio, foram preparados 20 frascos com porções de 0,5 g de biocarvão, aos quais foram adicionados 25 mL de solução padrão de ácido húmico. Os frascos permaneceram sob agitação a 100 rpm, a 25 °C e foram retirados da incubadora, em duplicata, nos tempos de 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 360 min, 480 min, 600 min, 1440 min, 2160 min e 2880 min, até atingir 48 horas. As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose, com malha de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, analisadas para a determinação das concentrações da DQO dissolvida, cor verdadeira e absorvância em 254 nm.

4.9.2 Isotermas com solução padrão de ácido húmico

Os ensaios para a determinação das isotermas, foram realizados com 9 soluções de ácido húmico a 100 mg L⁻¹, 200 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, 600 mg L⁻¹, 700 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹, diluídas a partir de uma nova solução estoque de ácido húmico a 2000 mg L⁻¹, com pH 9,0.

Da mesma forma, foram pesadas porções de 0,5 g de biocarvão, adicionadas 25 mL de cada solução padrão em frascos Erlenmeyer, em duplicata, os quais foram fechados com *Parafilm*® e colocados em incubadora sob agitação a 100 rpm por 48 horas (tempo determinado pelo ensaio de cinética). Foram realizados três ensaios, nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C. Após o término de cada ensaio, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose com malha de 0,45 µm, e analisadas para a determinação da DQO, cor e absorbância em 254 nm. Da mesma forma, também foram analisadas previamente, para estes parâmetros, as 9 soluções padrões utilizadas nos ensaios.

4.9.3 Adsorção com solução padrão de ácido húmico em diferentes valores de pH

Para este ensaio, foram preparadas diferentes soluções de ácido húmico de concentração 500 mg L⁻¹, diluídas a partir da solução estoque de ácido húmico a 2000 mg L⁻¹, com pH 9,0. Os valores de pH foram corrigidos com soluções de HCl e NaOH para 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 e 10,0. Da mesma forma que nos ensaios anteriores, foram pesadas porções de 0,5 g de biocarvão, adicionadas 25 mL de cada solução padrão em frascos Erlenmeyer, em duplicata, os quais foram fechados com *Parafilm*® e colocados em incubadora sob agitação a 100 rpm por 48 horas, em temperatura de 25 °C.

Todas as soluções preparadas e as amostras após o ensaio, foram filtradas em membrana de acetato de celulose, com malha de 0,45 µm e analisadas para a determinação das concentrações da DQO dissolvida, cor verdadeira e absorbância em 254 nm.

4.9.4 Determinação da cinética de adsorção com lixiviado

Para a realização deste ensaio, foram preparados 20 frascos com 1 g de biocarvão e 50 mL de lixiviado da coleta P2. Os frascos permaneceram sob agitação, a 100 rpm, a 25 °C, e foram retirados em duplicata nos tempos de 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min, 360 min, 400 min, 600min e 1440 min. Subsequentemente, cada amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose com malha de 0,45 µm e analisada para a determinação das concentrações da DQO dissolvida, cor verdadeira, COD e absorvância em 254 nm.

4.9.5 Determinação da isoterma de adsorção com lixiviado

O ensaio para a determinação da isoterma de adsorção com lixiviado foi realizado com soluções preparadas de lixiviado da coleta P2 em 10 concentrações diferentes, de 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % e o último em 100 %, ou seja, sem diluição. Para a realização dos ensaios, foram utilizadas porções de 0,5 g de biocarvão e 25 mL de cada concentração pré-preparada. Os frascos foram agitados em agitador orbital a 100 rpm, na temperatura de 25 °C, por 48 horas. Ao final, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose com malha de 0,45 µm e analisadas para a determinação das concentrações da DQO dissolvida, cor verdadeira, COD e absorvância em 254 nm. Também foram analisadas para estes parâmetros, as 10 soluções de lixiviado preparadas, previamente ao ensaio.

4.9.6 Análise qualitativa das amostras

Para a avaliação qualitativa das amostras foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de ultravioleta visível, utilizando espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu, modelo 1601PC e espectroscopia de fluorescência utilizando fluorímetro Horiba Fluorolog 3, do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) do Departamento de Física da UFPR. Os procedimentos utilizados são os mesmos relatados no item 4.3.1. Todas as amostras foram diluídas dez vezes e as matrizes de excitação e emissão (MEE) e o cálculo dos índices de absorvância e de fluorescência

foram realizados com o auxílio do código Python *Fluorescence Excitation-Emission Matrix Code* (FEEMC 2.0), desenvolvido por Kozak e colaboradores (2021).

4.9.7 Ajuste dos dados aos modelos matemáticos

Os dados experimentais das análises de DQO realizadas foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir pela equação (3), Freundlich pela equação (4) e Sips pela equação (5). Para os dados de cinética, foram usados os modelos de pseudo-primeira ordem, ajustando a equação (7), pseudo-segunda ordem pela equação (9), n-ordem pela equação (11) e modelo de Vermeulen pela equação (12). As equações dos modelos foram ajustadas através de regressão não linear com auxílio do software *Origin 8.5*.

4.9.8 Cálculos para a determinação das características termodinâmicas da adsorção

Os cálculos da termodinâmica de adsorção foram realizados a partir dos dados experimentais de DQO, obtidos para as isotermas de adsorção com o padrão de ácido húmico, nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C (288 K, 298 K e 308 K, respectivamente). Utilizou-se o coeficiente obtido pelo modelo matemático que apresentou o melhor ajuste para o cálculo do K_{eq} (constante de equilíbrio), com o auxílio da equação (17). Os valores de K_{eq} estimados foram plotados em um gráfico versus $1/T$, sendo T as temperaturas utilizadas em kelvin. Pelo ajuste linear da curva foi determinada a equação de Van't Hoff (equação 15), permitindo a estimativa direta dos parâmetros ΔS° e ΔH° pelos coeficientes angular e linear da reta. A energia livre de Gibbs, (ΔG°) foi calculada a partir da equação (13).

4.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A avaliação da diferença estatística foi determinada por Análise de Variância (ANOVA) de fator único associada ao teste de Tukey, com nível de significância de 0,05, com o auxílio do software *OriginPro 9.0*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A caracterização do lixiviado foi realizada para amostras coletadas em duas datas, uma em abril e outra em julho de 2019. Na TABELA 10 são apresentados os parâmetros analisados para as coletas realizadas.

TABELA 10 – PARÂMETROS AVALIADOS PARA OS PONTOS P1 E P2, DAS DUAS COLETAS DE LIXIVIADO

Parâmetros Avaliados	Lixiviado Bruto (P1)	Lixiviado Bruto (P2)
Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	4.264 ± 588	5.980 ± 450
Cloretos (mgCl ⁻ L ⁻¹)	965 ± 35	1.471 ± 19
Condutividade (mS cm ⁻¹)	10,1 ± 0,8	16,3
Cor (uC)	3.750	3.000
Turbidez (NTU)	16,4 ± 1,6	13,4 ± 1,4
pH	9,2 ± 0,03	9,2 ± 0,02
DQO (mg L ⁻¹)	949 ± 63	1.315 ± 104
DQO Dissolvida (mg L ⁻¹)	810 ± 68	1.232 ± 169
DBO (mg L ⁻¹)	150 ± 0	160 ± 0
COD (mg L ⁻¹)	402 ± 5	487 ± 5
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	10,3 ± 1,0	14,4 ± 0,1
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	1.549 ± 0	1.693 ± 172
ST (mg L ⁻¹)	3.717 ± 83	5.313 ± 121
STF (mg L ⁻¹)	2.748 ± 114	4.018 ± 206
STV (mg L ⁻¹)	969 ± 30	1.295 ± 85
SST (mg L ⁻¹)	95 ± 10	22 ± 7
SDT (mg L ⁻¹)	3.622 ± 94	5.291 ± 114
DBO/DQO	0,16	0,12
Abs 254 nm	7,4	15,3

NOTAS: Valores médios ± desvio padrão
 FONTE: a autora (2019)

Quando os valores do lixiviado bruto, apresentados na TABELA 10, são comparados com os valores da TABELA 2 (Seção 4.3), que apresenta as variações de alguns parâmetros em função da idade do aterro, as concentrações obtidas para os parâmetros alcalinidade e cloretos estão relacionadas à idade entre 5 e 10 anos, pois são relatados valores entre 1.000 mg L⁻¹ e 6.000 mg L⁻¹ para alcalinidade e entre 500 mg L⁻¹ e 2.000 mg L⁻¹ para cloretos. Por outro lado, comparando os valores

apresentados na TABELA 2 (Seção 4.3) das concentrações da DBO (entre 50 mg L⁻¹ e 1.000 mg L⁻¹), DQO (entre 1.000 mg L⁻¹ e 5.000 mg L⁻¹), e sólidos dissolvidos (entre 5.000 mg L⁻¹ e 10.000 mg L⁻¹), com os resultados obtidos, a idade do aterro em estudo estaria entre 10 e 20 anos. E os valores obtidos para nitrogênio amoniacal e pH são mais elevados do que os relatados para aterros com mais de 20 anos (nitrogênio amoniacal < 20 mg L⁻¹ e pH 7,5).

Dessa forma, considerando que o Aterro Sanitário de Curitiba, localizado no bairro Caximba iniciou sua operação em 1989 e finalizou em 2010, no momento da coleta, em 2019, existiam células do aterro com 30 anos e células mais recentes com 9 anos, ambas produzindo lixiviado que é misturado na entrada da estação de tratamento. Sendo assim, justifica-se uma oscilação em relação à classificação da idade do aterro e os valores obtidos para os parâmetros avaliados.

Ao observar os resultados de análises do lixiviado bruto realizadas em estudos anteriores, conforme TABELA 3, (Seção 4.3), pode-se destacar algumas diferenças em relação aos valores obtidos neste trabalho, como, por exemplo, o aumento do pH, que variava entre 8,3 e 8,6, e relativamente às coletas realizadas em abril e julho de 2019, encontra-se em 9,2; a diminuição da concentração da matéria orgânica, pois as concentrações de DQO, que variavam entre 2.928 mg L⁻¹ a 9.369 mg L⁻¹, atualmente encontram-se entre 948 mg L⁻¹ e 1.315 mg L⁻¹.

Outros parâmetros que apresentaram diferença nos valores das concentrações foram a DBO, que era 720 mg L⁻¹, tendo variado, para as duas coletas entre 150 mg L⁻¹ e 160 mg L⁻¹; o COD cujos valores variaram entre 507 mg L⁻¹ e 2.300 mg L⁻¹, (Tabela 3, Seção 4.3) e, nesta pesquisa, tendo variado entre 401 mg L⁻¹ e 487 mg L⁻¹. Também foi observada, diminuição na concentração de cloretos, cujos valores variavam entre 2.553 mg L⁻¹ e 2.590 mg L⁻¹, enquanto neste trabalho, variou entre 965 mg L⁻¹ e 1.471 mg L⁻¹.

A diminuição dessas concentrações e o aumento do pH estão relacionados ao processo de envelhecimento do aterro, pois a decomposição dos resíduos em um aterro passa por quatro estágios, que são: fase inicial aeróbia, fase ácida anaeróbia, fase inicial metanogênica e fase metanogênica estável. As maiores concentrações de matéria orgânica são observadas na segunda fase, e durante a fase inicial metanogênica, os ácidos produzidos na fase anterior são convertidos em metano e CO₂ e, à medida que os ácidos vão sendo consumidos, o pH aumenta. Na última fase,

o lixiviado apresenta concentração mais baixa de COD e o pH continua aumentando até alcançar a estabilidade (KJELDSEN et al., 2002). Dessa forma, entende-se que o lixiviado em estudo pode estar transitando entre as fases inicial metanogênica e metanogênica estável.

Portanto, destaca-se também uma distinção nas concentrações dos parâmetros entre as coletas, pois o lixiviado bruto apresentou valores mais elevados na segunda coleta, para quase todos os parâmetros, como alcalinidade, cloretos, condutividade, cor, DQO, sólidos e absorvância em 254 nm. As diferenças obtidas reafirmam a variabilidade das características do lixiviado, que pode ter sofrido interferência das taxas de precipitação, que foram maiores na primeira coleta, conforme relatado no item 4.3, além de outras condições do tempo, estação do ano, entre outras.

Em termos de concentração de matéria orgânica, observou-se que a DQO dissolvida apresentou valores bastante próximos daqueles para a DQO total, o que indica que a maior parte da matéria orgânica encontra-se dissolvida, o que era esperado, visto que, de maneira geral, lixiviados de aterros sanitários podem conter elevados teores de matéria orgânica dissolvida (KJELDSEN et al., 2002).

A concentração elevada de substâncias dissolvidas também pode ser observada ao se comparar as concentrações de sólidos dissolvidos, de 3.622 mg L⁻¹ para P1 e 5.292 mg L⁻¹ para P2 com as baixas concentrações de sólidos suspensos, de 95 mg L⁻¹ e 22 mg L⁻¹ para P1 e P2, respectivamente.

Em relação ao fator de biodegradabilidade (DBO/DQO), cujos valores variaram de 0,12 e 0,16, determinados para P1 e P2, respectivamente, permitem afirmar que o lixiviado estudado está estabilizado, e os resultados são similares àqueles obtidos por Labanowski e colaboradores (2010), 0,18; por Zouboulis e colaboradores (2004) e Cedillo e colaboradores (2015), 0,08, os quais também estudaram lixiviados de aterros velhos. A classificação está de acordo com Gomes e colaboradores (2006), que classificam os lixiviados brutos em: i) novo, para valores acima de 0,5; ii) intermediário, para valores entre 0,1 e 0,5; e iii) velho, ou estabilizado, para valores abaixo de 0,1.

Para a avaliação da razão inversa, dada por DQO/DBO, foram encontrados valores de 6,3 e 8,2, para a P1 e P2 respectivamente. Comparativamente a valores utilizados para a avaliação da biodegradabilidade de águas residuárias, esta relação

pode ser considerada elevada quando for maior do que 3,5 ou 4,0. Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que a fração inerte ou não biodegradável é elevada e que há uma possível indicação para o tratamento físico-químico (VON SPERLING, 2005).

Outra forma de caracterizar o lixiviado é mediante análises espectroscópicas, como a absorvância determinada na faixa de comprimento de onda de 254 nm, que fornece indicação sobre a presença de compostos aromáticos. Neste caso, foi observado um menor valor de absorvância para o lixiviado bruto de P1 em relação a P2, cujos valores foram de 7,4, e 15,3, respectivamente, o que sugere características mais aromáticas para o lixiviado da segunda coleta, ou um efeito de diluição ocasionado pela precipitação observada na primeira coleta.

Lima e colaboradores (2017) relataram valores de absorvância em 254 nm de 14 para um aterro com 27 anos de operação e 25 para outro com 35 anos de operação. Portanto, o valor obtido para P2 está de acordo com a idade do aterro em estudo, cuja operação foi iniciada em 1989. O valor obtido para P1, por outro lado, é semelhante ao determinado por Gu e colaboradores (2018), que estudaram um lixiviado gerado em um aterro chinês, para o qual a relação DBO/DQO foi de 0,01, com valor de absorvância em 254 nm de 6,2.

5.1.1 Avaliação qualitativa da matéria orgânica recalcitrante

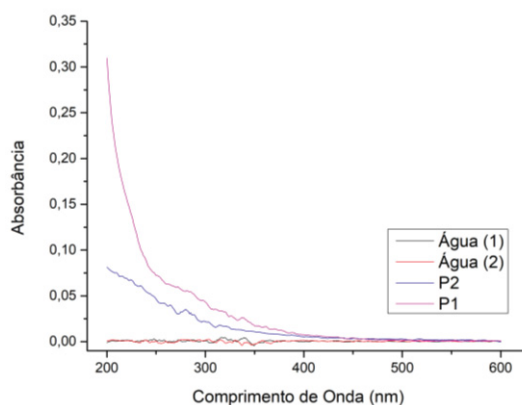
Na FIGURA 11 são apresentados os espectros de ultravioleta visível, realizados por varredura entre os comprimentos de onda de 200 nm e 600 nm, para ambas as coletas de lixiviado e, também, para a água pura usada como branco nas diferentes coletas.

Fortes absorvâncias podem ser observadas na faixa de 200 nm a 300 nm, sendo que os valores foram maiores para P2 (considerando a diluição aplicada), o que indica a presença de estruturas aromáticas, pois de acordo com Pacheco e Peralta-Zamora (2004), tais estruturas absorvem fortemente a radiação UV-Visível na região entre 250 nm e 300 nm.

As matrizes de excitação e emissão (MEE) para a espectroscopia de fluorescência são apresentados na FIGURA 12. Como pode ser observado, as bandas A e C, referentes ao ácido húmico e ao ácido fúlvico, respectivamente, para P1 e P2, apresentaram-se com maior intensidade, indicando a presença destes

compostos na matriz de lixiviado estudada. Por outro lado, as bandas das substâncias lábeis, representadas pelas proteínas, como T1 e T2, referentes à tirosina, e a banda B referente ao triptofano, apresentaram menor intensidade do que as bandas húmicas, indicando a baixa presença de substâncias biodegradáveis no lixiviado estudado.

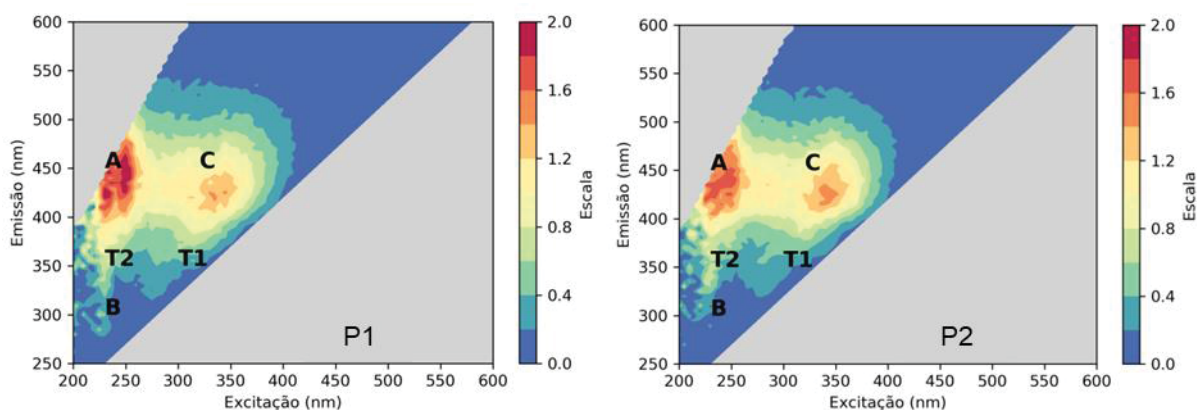
FIGURA 11 – ESPECTRO ULTRAVIOLETA VISÍVEL OBTIDO PARA OS PONTOS P1 E P2 DO LIXIVIADO



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Diluição de P1: 100x. Diluição de P2: 200x.

FIGURA 12 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO OBTIDAS PARA O LIXIVIADO NOS PONTOS P1 E P2



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Diluição de P1: 100x. Diluição de P2: 200x. Bandas A (ácido húmico) e C (ácido fúlvico) referentes à matéria orgânica recalcitrante, T1 e T2 (triptofano) e B (tirosina) referentes à matéria orgânica lábil.

Os resultados estão de acordo com os de Xie e Guan (2015), que obtiveram matrizes tridimensionais de fluorescência, para lixiviados produzidos em três aterros diferentes, com tempos de aterramento de 4, 5 e 6 anos, e observaram que as características dos espectros variaram de acordo com estes tempos, sendo que

quanto maior o tempo de aterramento, menor a intensidade das bandas referentes as proteínas e maior a intensidade das bandas de ácido fúlvico. Dessa forma, como o lixiviado em estudo é mais antigo (31 anos), a intensidade das bandas lábeis é ainda menor que a intensidade das bandas recalcitrantes.

Na TABELA 11 são apresentados os picos de intensidade de fluorescência para todas as bandas estudadas. Como pode ser observado, os picos referentes à matéria orgânica lábil (B, T1 e T2) são menos intensos do que os picos referentes a matéria orgânica refratária (A e C), confirmando que a matéria orgânica facilmente biodegradável está menos presente do que a matéria orgânica recalcitrante.

TABELA 11 – PICOS DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS NAS MEE DO LIXIVIADO PARA OS PONTOS P1 E P2

Picos	A	B	C	T1	T2
P1	1,96	0,33	1,49	0,43	0,86
P2	1,78	0,29	1,52	0,40	0,72

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Diluição de P1: 100x. Diluição de P2: 200x.

Os índices de ultravioleta visível (UV-Vis) e de fluorescência calculados são apresentados na TABELA 12. De acordo com Ma e colaboradores (2021), para valores de A285, razão entre absorbância em 285 nm e o COD, próximos de 20 g L⁻¹, a matéria orgânica apresenta característica mais refratária ou fúlvica. Nesta pesquisa, foram obtidos valores próximos de 14 g L⁻¹ para P1 e 24 g L⁻¹ para P2, portanto, indicando característica mais refratária ou maior presença de ácido fúlvico para P2, enquanto P1 apresenta característica intermediária entre compostos refratários e alifáticos.

TABELA 12 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA DE UV-VIS E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS PONTOS P1 E P2

Índices	A285 (g L ⁻¹)	SUVA (mg.m) ⁻¹	A300/A400	A250/A365	FR	HIX
P1	14,34	1,86	6,58	6,66	1,98	10,83
P2	24,16	3,13	4,51	4,17	2,38	10,64

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Diluição de P1: 100x. Diluição de P2: 200x. A285 ~ 20 g/L, matéria orgânica de carbono orgânico refratário ou compostos fúlvicos; SUVA > 4,4 (mg.m)⁻¹, predominância de características refratárias; A300/A400: inversamente proporcional ao grau de humificação; A250/A365: inversamente proporcional ao peso molecular e aromaticidade; FR > 1,8, origem alóctone antrópica; HIX entre 6 e 10, importante característica húmica.

Por outro lado, Ma e colaboradores (2021) obtiveram para o A285 o valor de 2,21, para um lixiviado de aterro sanitário também com valor para a concentração de COD próximo de 400 mg L⁻¹. No entanto, o valor baixo pode ser justificado em função do período de operação do aterro, de apenas 7 anos, podendo ainda apresentar concentrações mais elevadas de matéria orgânica lábil.

Para o parâmetro SUVA, razão entre a absorvância em 254 nm e a concentração de COD, que representa o conteúdo aromático da matéria orgânica, e está positivamente relacionado com a aromaticidade, tem-se que valores menores do que 1,2 indicam a predominância de características lábeis, enquanto valores maiores do que 4,4 indicam características refratárias (JIANG et al., 2019; MA et al., 2021). Nesta pesquisa, foram obtidos valores de 1,86 (mg.m)⁻¹ e 3,13 (mg.m)⁻¹, o que indica características mais refratárias para P2 e mais lábeis para P1.

Baettker e colaboradores (2020) obtiveram para o SUVA valores entre 0,46 e 2,64 em diversas coletas de lixiviado de um aterro mais jovem, também de Curitiba-PR. Ma e colaboradores (2021) obtiveram de maneira similar, valores variando entre 0,04 e 2,31, corroborando com o resultado obtido pelos autores para o A285 que indicou que a matéria orgânica apresenta características mais lábeis. Estes resultados ressaltam a grande variabilidade observada para este tipo de efluente.

De acordo com Chen e colaboradores (2020), valores elevados para o índice A300/A400 indicam pequeno grau de condensação da matéria orgânica dissolvida. Assim, de acordo com esta premissa, os menores valores obtidos para P2 indicam matéria orgânica com característica mais condensada do que para P1, ou seja, mais aromática.

Por outro lado, o índice A250/A365 é inversamente proporcional ao peso molecular de substâncias húmicas (LI et al., 2018), portanto o menor valor obtido para P2 indica um peso molecular mais elevado para a matéria orgânica do lixiviado desta coleta. Baettker e colaboradores (2020) em outro aterro da região de Curitiba, encontraram valores de A250/A365 que variaram entre 3,30 e 5,38 para o lixiviado, semelhantes aos encontrados neste trabalho e Li e colaboradores, (2018) obtiveram um valor de 2,99 para lixiviado maduro de um aterro na China.

Para a Razão de Fluorescência (FR) (TABELA 12), valores abaixo de 1,5 podem indicar matéria orgânica alóctone pedogênica, enquanto valores acima de 1,8, estão associados à origem autóctone ou alóctone antrópica (LEITHOLD, 2017;

BAETTKER, 2019; MA et al., 2021). Os resultados obtidos, acima de 1,8 indicaram, portanto, que a matéria orgânica tem fonte alóctone antrópica, ou seja, proveniente de atividades humanas como é o caso do lixiviado em estudo, e não de origem natural.

O Índice de humificação (HIX) indica o grau de humificação da amostra, sendo que valores menores do que 4 indicam matéria orgânica autóctone, valores entre 4 e 6 sugerem fraca característica húmica, valores entre 6 e 10, importante característica húmica e valores acima de 16, indicam forte característica húmica com contribuição pedogênica (HUGUET et al., 2009; MA et al., 2021). Portanto, em função dos resultados obtidos para os pontos analisados, os valores de HIX indicaram importante característica húmica. Por sua vez, Gu e colaboradores (2018), analisaram lixiviado que apresentava relação DBO/DQO igual a 0,01, e obtiveram o valor de 8,96 para o HIX, similar aos valores de 10,83 e 10,64 encontrados para os pontos analisados nesta pesquisa. Sendo assim, esses autores também consideraram que o efluente apresentava alto grau de humificação.

Com base na análise das características obtidas para P1 e P2 a partir dos índices de UV-Vis e de fluorescência, observou-se que em geral, na coleta de P2 a matéria orgânica apresentou característica refratária, enquanto para P1, a característica foi intermediária entre lábil e refratária. Tendo em vista que a diferença entre os pontos P1 e P2 é de apenas três meses, entende-se que as alterações podem estar associadas à diluição do lixiviado devido à chuva observada anteriormente à coleta de P1, conforme mencionado anteriormente.

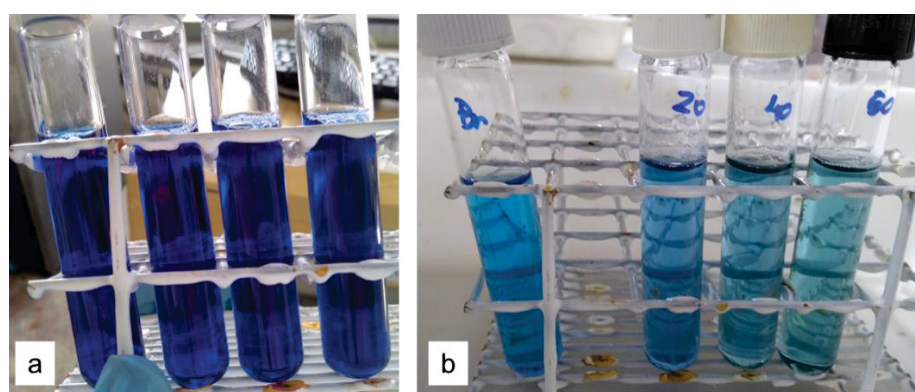
5.1.2 Avaliação quantitativa da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado

Nesta etapa foram realizados alguns testes para reproduzir o método de Sheng modificado (ŠÍR et al., 2012), utilizado para a determinação da concentração de substâncias húmicas. O método é baseado na ligação do corante azul de toluidina às moléculas de ácido húmico, o que produz um complexo que causa a diminuição da absorvância (SHENG et al., 2007).

Inicialmente foi utilizada a concentração de azul de toluidina de $1,5 \times 10^{-3}$ mmol L⁻¹ conforme recomendado por vários autores (SHENG et al., 2007; ŠÍR et al., 2012 e LIMA et al., 2017), no entanto, a leitura no UV-Vis foi prejudicada devido ao elevado valor de absorvância obtido, com valores maiores que 2,5. Como consequência, foi

impossível a observação da diminuição da absorbância pela ligação do corante com o ácido húmico (FIGURA 13a). Assim, visando possibilitar a leitura, a solução de azul de toluidina foi diluída 10 vezes, ficando com uma concentração de $0,15 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$. Entretanto, para esta concentração não foram obtidos resultados lineares para a curva de calibração (FIGURA 13b), tanto em 603 nm quanto em 630 nm, os dois comprimentos de onda citados pela literatura (SHENG et al., 2007; ŠÍR et al., 2012). Todas as curvas de calibração testadas são apresentadas na FIGURA 14.

FIGURA 13 – CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS NOS TESTES INICIAIS DO MÉTODO DE SHENG MODIFICADO



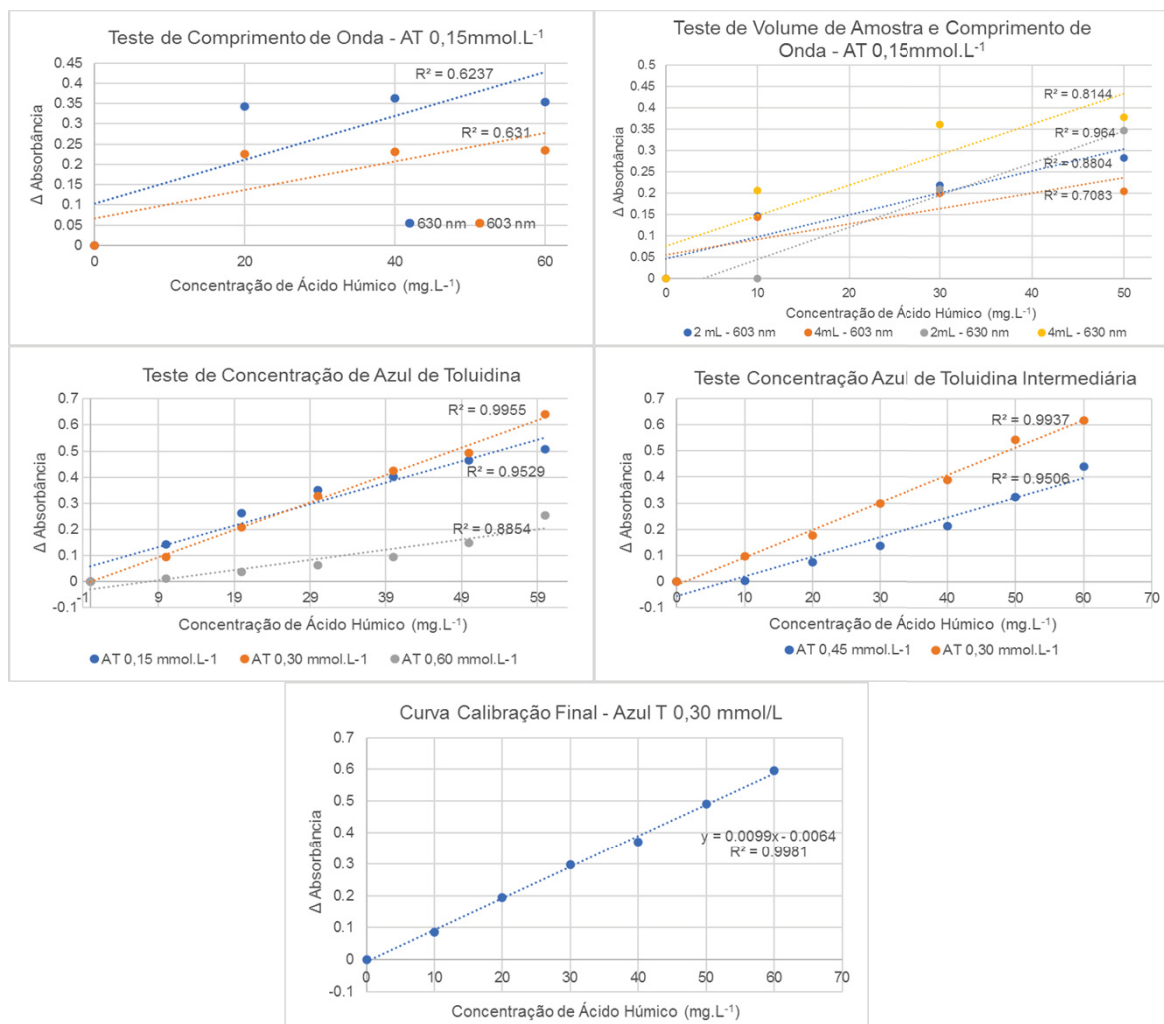
FONTE: a autora (2021)

Ainda com a concentração de $0,15 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, foi realizado um novo teste para avaliar o volume de amostra que melhor se ajustaria. De acordo com o método utilizado por Sheng e colaboradores (2007) são utilizados 2 mL de amostra para o comprimento de onda de 630 nm, enquanto Šír e colaboradores (2012) adaptaram o método citado para uso com lixiviado, tendo sido utilizados 4 mL de amostra para o comprimento de onda de 603 nm. Assim, nesta pesquisa, o melhor resultado foi obtido para a condição de 2 mL e para o comprimento de onda de 630 nm, o que produziu o ajuste da reta com R^2 igual a 0,964 (FIGURA 14).

Na sequência foram realizados os testes para determinar a concentração ideal de azul de toluidina. Para isso foram testados além de $0,15 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, as concentrações de $0,30 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, $0,60 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, $0,90 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,2 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$. O melhor resultado foi obtido para a concentração de $0,30 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, o que produziu o ajuste da reta com R^2 igual a 0,9955. Enquanto para as últimas concentrações, que são mais elevadas, o valor limite da absorbância foi ultrapassado, conforme demonstrado na FIGURA 13a. A concentração intermediária

de azul de toluidina de $0,45 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ também foi testada, no entanto, novamente, a concentração de $0,30 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou o melhor resultado.

FIGURA 14 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO TESTE PARA O MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SHENG MODIFICADO



FONTE: a autora (2021)

NOTAS: AT= azul de toluidina, Δ = variação da absorvância, calculada pela diferença entre a absorvância do branco e a absorvância da amostra.

Tendo sido definidas as melhores condições para a curva de calibração do método, novos reagentes foram preparados e foi realizada a curva de calibração final, para a qual obteve-se para o ajuste da reta um R^2 de 0,9981 (FIGURA 14). Utilizando-se esta curva, foi analisada uma amostra de lixiviado da coleta P2 na diluição de 2x e outra na diluição de 10x, para os quais foram obtidos os valores de $98,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $393,8 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dos resultados pode-se inferir que a diferença entre os valores obtidos está relacionada à presença de possíveis interferentes presentes no lixiviado, os quais

podem ligar-se ao azul de toluidina, mascarando o resultado da concentração de ácido húmico. Sheng e colaboradores (2007) avaliaram os efeitos dos interferentes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , além de carboidratos e proteínas. Estes autores observaram que a interferência média ficou abaixo de 5 %. Portanto, em função da característica complexa do lixiviado, os componentes sozinhos ou combinados podem vir a afetar a análise. Visando minimizar os interferentes, foram então testadas outras diluições para o lixiviado, cujos resultados são apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 – ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PARA DIFERENTES DILUIÇÕES DE LIXIVIADO

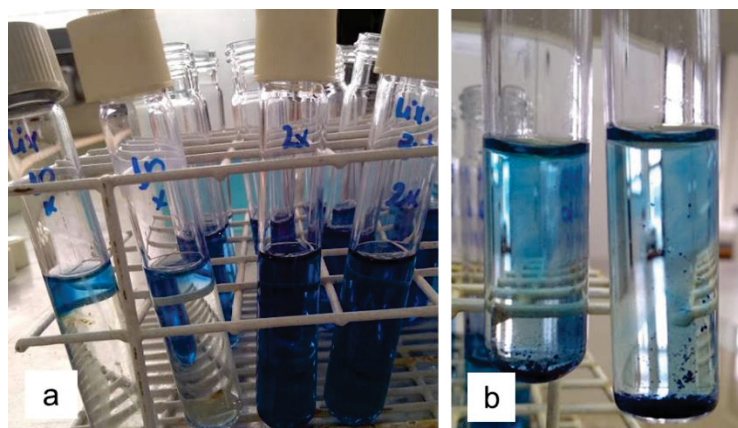
Diluição do Lixiviado (P2)	Concentração de Ácido Húmico (mg L^{-1})
1:5	245 ± 7
1:10	481 ± 2
1:20	833 ± 6
1:30	806 ± 2
1:40	833 ± 6
1:50	989 ± 31
1:100	1.373 ± 321

FONTE: a autora (2021)

Observou-se que os valores para a concentração de ácido húmico aumentaram à medida em que foi aumentada a diluição realizada. A partir dos resultados obtidos, entende-se que as diluições entre 1:20 e 1:40 foram as mais adequadas, pois apresentaram valores similares. Podendo-se deduzir que houve certa estabilidade nesta faixa de diluição. Provavelmente, estas diluições aproximam-se do valor real da concentração de ácido húmico presente no lixiviado, além de apresentarem menores valores para o desvio padrão, entre 2 mg L^{-1} e 6 mg L^{-1} .

Além disso, outro ponto importante a ser considerado em relação as análises é que, cerca de 1 hora após a preparação, as soluções das amostras apresentaram separação de fases, diminuindo a intensidade da coloração azul do corante, tornando-se transparente, conforme apresentado na FIGURA 15a. Esta observação está de acordo com aquelas relatadas por Sheng e colaboradores (2007), que registraram um tempo de reação de 20 minutos, sendo que, neste período de tempo, foi observado que a absorvância da solução diminuiu ao mínimo, permanecendo estável por mais uma hora. Após o período de uma hora, também pôde ser observada a formação de um precipitado azul (FIGURA 15b).

FIGURA 15 – COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS ANALISADAS PELO MÉTODO DE SHENG MODIFICADO APÓS A LEITURA



FONTE: a autora (2021)

Uma possível explicação para a formação do precipitado, seria a ligação do corante com o EDTA excedente, provocando a diminuição da coloração. Por outro lado, para a presença de elevadas concentrações interferentes presentes na amostra, Sheng e colaboradores (2007) indicam a possibilidade de aumento da concentração de EDTA para remover os cátions e para eliminar proteínas e polissacarídeos utilizar pré-tratamento.

Neste ponto, cabe salientar que, por se tratar de um método novo e ainda pouco abordado na literatura, ainda podem existir limitações na técnica, havendo questões que necessitam de estudos químicos mais aprofundados. Sendo assim, tendo em vista as instabilidades encontradas, neste momento, ficou inviabilizada a continuação do uso desta técnica para os demais experimentos desta pesquisa.

Por fim, um resumo das características mais relevantes observadas em termos de matéria orgânica recalcitrante, para o lixiviado estudado, é apresentado no QUADRO 8. As análises físico-químicas, qualitativas e quantitativas do lixiviado em estudo, permitem deduzir que as suas características estão relacionadas a aterro antigo, que se encontra, provavelmente, entre as fases metanogênica e metanogênica estável. Pode ser evidenciada a presença de matéria orgânica predominantemente dissolvida e recalcitrante como os ácidos húmicos e fúlvicos, compostos aromáticos e de alto peso molecular, que contribuem para a baixa biodegradabilidade desta água residuária.

QUADRO 8 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO EM ESTUDO COM RELAÇÃO À MATÉRIA ORGÂNICA E A IDADE DO ATERRO

Principais características do lixiviado	
pH básico	Presença de sólidos dissolvidos
Matéria orgânica dissolvida	Presença de compostos aromáticos
Baixa biodegradabilidade	Presença de ácidos húmico e fúlvico
Características recalcitrantes	Matéria orgânica humificada

FONTE: a autora (2021)

5.2 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO A PARTIR DA PIRÓLISE DO LODO

5.2.1 Características básicas dos lodos de esgoto

Após a coleta dos lodos aeróbio e anaeróbio em duas Estações de Tratamento de Esgoto diferentes, foi realizada a análise de sólidos totais, cujos resultados são apresentados na TABELA 14. O teor de sólidos totais foi similar para ambos os lodos, o aeróbio ficando em torno de 14 % e anaeróbio em torno de 20 %, o qual, portanto, está mais próximo da faixa entre 20 % e 30 % do teor de sólidos relatado por Andreoli e colaboradores (2014), para lodos após centrifugação. Bittencourt (2014) obteve teores de sólidos de 15,9 % e 19,1 % para as ETES Belém (aeróbia) e CIC-Xisto (anaeróbia), respectivamente, valores bem próximos aos obtidos nesta pesquisa.

Ambos os lodos anaeróbio e aeróbio apresentaram valores de pH em torno de 6,0, o que corrobora o valor de 6,1, observado por Bittencourt (2014), para o lodo aeróbio da ETE Belém. Entretanto, de acordo com a mesma autora, para o lodo anaeróbio da ETE CIC-XISTO, os valores de pH foram aproximadamente 7,0.

Após a redução da umidade por meio da secagem em estufa, foram determinados novamente os teores de sólidos totais (ST) e também determinados os teores de sólidos voláteis (SV) e fixos (SF), incluídos na TABELA 14. Em relação aos sólidos voláteis, o lodo anaeróbio apresentou teor de 58,2%, enquanto o lodo aeróbio apresentou 75,8%. Estes valores eram esperados, pois o sistema anaeróbio, por operar com maior idade do lodo, resulta em um lodo mais estabilizado.

TABELA 14 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO

Parâmetro	Lodo	
	Aeróbio	Anaeróbio
Sólidos Totais¹ (%)	13,8	20,7
pH	6,1	6,3
Sólidos Totais² (%)	96,1	97,2
Sólidos Voláteis (%)	75,8	58,2
Sólidos Fixos (%)	20,3	39,0
SV/ST	0,8	0,6

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: ¹ teor de sólidos totais (ST) avaliado na chegada dos lodos ao laboratório. ² ST avaliados após a secagem em estufa, compreendendo a soma de SV e SF.

A relação SV/ST pode ser utilizada para avaliar o nível de digestão do lodo. Para lodos digeridos os valores encontram-se entre 0,60 e 0,65, enquanto os valores para lodos não digeridos variam entre 0,75 e 0,80 (ANDREOLI et al., 2014). Assim, o lodo anaeróbio apresentava-se mais estável em relação ao aeróbio, pois as relações encontradas foram 0,6 para o lodo anaeróbio e 0,8 para o aeróbio. Para os sólidos fixos, foram determinadas porcentagens de 20,3% e 39,0% para os lodos aeróbio e anaeróbio, respectivamente.

5.2.2 Tratamento térmico por pirólise

Visando à produção dos biocarvões, nas temperaturas e tempos estabelecidos, após a secagem dos lodos foi realizado o planejamento experimental, utilizando os lodos aeróbio e anaeróbio. Foram produzidos dez tipos de biocarvão, conforme a TABELA 15. Os lodos foram pirolisados nas temperaturas de 450 °C, 650 °C e 850 °C, nos tempos de 60, 90 e 120 minutos, tendo sido preparados um total de dez tipos de biocarvões, sendo que o biocarvão 1, foi aquele obtido com menor tempo de pirólise e menor temperatura, enquanto o biocarvão 2, foi aquele obtido com maior tempo de pirólise e menor temperatura e assim por diante.

TABELA 15 – DENOMINAÇÃO DOS BIOCARVÕES PRODUZIDOS DE ACORDO COM AS CONDIÇÕES DE PREPARO

Biocarvão	Tipo de Lodo	Tempo Pirólise	Temperatura de Pirólise
Bio 1	Aeróbio	60 min	450 °C
Bio 2	Aeróbio	120 min	450 °C
Bio 3	Aeróbio	60 min	850 °C
Bio 4	Aeróbio	120 min	850 °C
Bio 5	Aeróbio	90 min	650 °C
Bio 6	Anaeróbio	60 min	450 °C
Bio 7	Anaeróbio	120 min	450 °C
Bio 8	Anaeróbio	60 min	850 °C
Bio 9	Anaeróbio	120 min	850 °C
Bio 10	Anaeróbio	90 min	650 °C

FONTE: a autora (2020)

5.3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS BIOCARVÕES

5.3.1 Rendimento, pH, porosidade e avaliação dos efeitos

Para todos os biocarvões produzidos e por comparação com o carvão ativado, inicialmente, foram avaliados o rendimento, o pH, a área de superfície específica, o volume dos poros e o tamanho de poros, conforme apresentado na TABELA 16. A partir dos resultados obtidos e utilizando o planejamento experimental, também puderam ser calculados os efeitos causados sobre estes parâmetros avaliados pelas variáveis tempo e temperatura de pirólise, conforme apresentado na FIGURA 16. Cunico e colaboradores (2008), definem efeito, como a mudança ocorrida na resposta, quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+). Os sinais positivos (implícitos) e negativos indicam se os efeitos estão relacionados a um aumento ou a uma diminuição nos valores dos parâmetros.

Como pode ser observado a partir dos resultados apresentados, o aumento do tempo da pirólise provocou pouca alteração nos valores de rendimento, pois o biocarvão 1 pirolisado por 60 minutos apresentou rendimento de 45,9 %, enquanto o biocarvão 2 com tempo de pirólise de 120 minutos teve um rendimento de 43,9 %. O mesmo comportamento pode ser observado entre os biocarvões 3 e 4, 6 e 7 e 8 e 9. Por outro lado, o rendimento diminuiu significativamente com o aumento da

temperatura de pirólise, pois o Bio 6, por exemplo, pirolisado em 450 °C apresentou rendimento de 56,2 %, enquanto o Bio 8, pirolisado em 850 °C apresentou rendimento de 45,3 %, o que representa uma redução de 10,9 pontos percentuais. Da mesma forma, o comportamento se repete ao comparar os biocarvões 2 e 3, 7 e 9. Observa-se ainda, que o tempo de residência (t) e a temperatura de pirólise (T) promoveram efeitos negativos sobre o rendimento dos biocarvões aeróbios e anaeróbios, tendo sido promovida diminuição dos valores destes parâmetros. Entretanto, o efeito da “T” foi mais expressivo do que o do “t” (-9,6 e -1,3 para o rendimento dos biocarvões aeróbios, por exemplo). Esta avaliação está de acordo com a diminuição de cerca de 10 pontos percentuais observada no rendimento com o aumento da temperatura de pirólise (T).

Vários autores como Agrafioti e colaboradores (2013), Chen e colaboradores (2015) e Zielińska e colaboradores (2015), relataram a diminuição do rendimento de biocarvão de lodo de esgoto em função do aumento da temperatura de pirólise. A diminuição do rendimento entre as temperaturas de 450 °C e 850 °C foi em média de aproximadamente, 10 pontos percentuais, tanto para os biocarvões aeróbios quanto para os anaeróbios, mesma variação obtida por Tan e colaboradores (2014), que produziram biocarvão de lodo de esgoto por pirólise rápida de 20 minutos, entre as temperaturas de 500 °C e 900 °C.

Os biocarvões produzidos com base no ponto central, com temperatura e tempo de pirólise intermediárias (temperatura de 650 °C e tempo de 90 minutos), apresentaram rendimento também intermediário, ou seja, valores em concordância com os rendimentos obtidos nas temperaturas de 850 °C e 450 °C. Foram obtidos rendimentos de 38,2 % e 51,4 %, para os biocarvões 5 e 10, respectivamente. Em relação à comparação entre os lodos aeróbio e anaeróbio, o lodo anaeróbio apresentou o melhor rendimento, cerca de 10 pontos percentuais maior que o aeróbio, para todas as temperaturas e tempos testados.

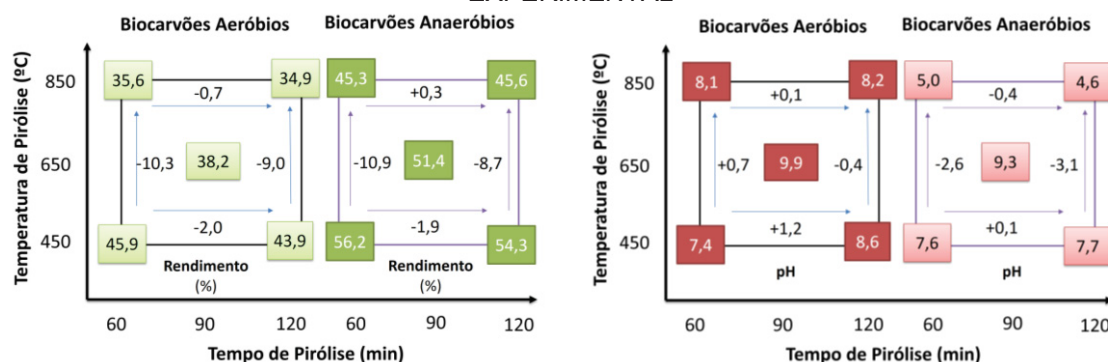
Para o pH foram observados valores que variaram de 4,6 para o biocarvão 9 a 9,9 para o biocarvão 5 e 10,6 para o carvão ativado. De acordo com Ok e colaboradores (2016), a maioria dos biocarvões são básicos, com pH maior do que 7,0, como o caso dos biocarvões obtidos, com exceção dos biocarvões 8 e 9.

TABELA 16 – RENDIMENTO, pH E ANÁLISE DA POROSIDADE OBTIDOS PARA OS BIOCARVÕES E PARA O CARVÃO ATIVADO

Biocarvão	Tipo de Lodo	Temperatura de Pirólise (°C)	Tempo de Pirólise (min)	Rendimento (%)	pH	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume Poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho do Poro (Å)	Classificação dos Poros
Bio 1	Aeróbio	450	60	45,9	7,4	3,7	0,0010	52,2	Mesoporos
Bio 2	Aeróbio	450	120	43,9	8,6	9,1	0,015	32,4	Mesoporos
Bio 3	Aeróbio	850	60	35,6	8,1	99,7	0,083	16,6	Microporos
Bio 4	Aeróbio	850	120	34,9	8,2	114,4	0,098	17,1	Microporos
Bio 5	Aeróbio	650	90	38,2	9,9	26,7	0,029	21,7	Mesoporos
Bio 6	Anaeróbio	450	60	56,2	7,6	16,7	0,022	26,4	Mesoporos
Bio 7	Anaeróbio	450	120	54,3	7,7	17,6	0,023	25,7	Mesoporos
Bio 8	Anaeróbio	850	60	45,3	5,0	104,2	0,105	20,2	Mesoporos
Bio 9	Anaeróbio	850	120	45,6	4,6	95,6	0,095	19,9	Microporos
Bio 10	Anaeróbio	650	90	51,4	9,3	24,2	0,024	19,5	Microporos
Carvão Ativado	-	-	-	-	10,6	601,0	0,405	13,5	Microporos

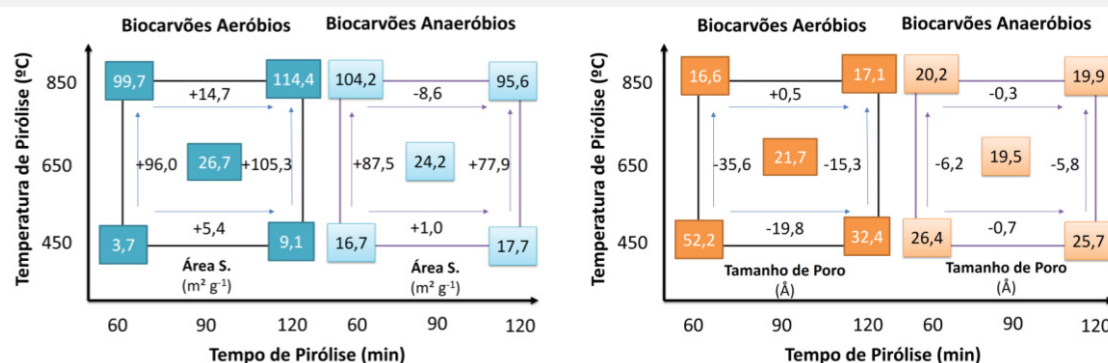
FONTE: a autora (2020)

FIGURA 16 – INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA E CÁLCULO DOS EFEITOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL



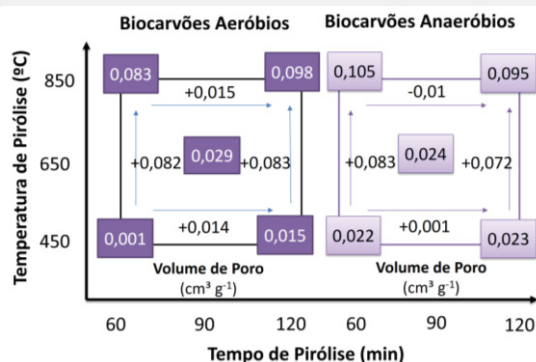
Biocarvões aeróbios:
(t): -1,3 (T): -9,6 (T x t): 0,6
Biocarvões anaeróbios:
(t): -0,8 (T): -9,8 (T x t): 1,1

Biocarvões aeróbios:
(t): 0,6 (T): 0,1 (T x t): -0,6
Biocarvões anaeróbios:
(t): -0,1 (T): -2,8 (T x t): -0,3



Biocarvões aeróbios:
(t): 10,1 (T): 100,7 (T x t): 4,7
Biocarvões anaeróbios:
(t): -3,9 (T): 82,8 (T x t): -4,8

Biocarvões aeróbios:
(t): -9,7 (T): -25,5 (T x t): 10,2
Biocarvões anaeróbios:
(t): -0,5 (T): -6,0 (T x t): 0,2



Biocarvões aeróbios, (t): 0,015 (T): 0,083 (T x t): 0,001
Biocarvões anaeróbios: (t): -0,005 (T): 0,078 (T x t): -0,006

FONTE: a autora (2021)

NOTAS: valores nos quadrados são referentes aos parâmetros e valores que acompanham as setas representam os efeitos. (t): tempo de pirólise, (T): temperatura de pirólise, (t x T): efeito de segunda ordem.

O pH do biocarvão tende a aumentar conforme o aumento da temperatura de pirólise, enquanto temperaturas mais baixas normalmente resultam em biocarvões

mais ácidos (OK et al., 2016). Esse fato pode ser observado para os biocarvões aeróbios 3 e 4, produzidos em temperatura de 850 °C, cujo valor do pH esteve em torno de 8,0. O biocarvão 5, no entanto, pirolisado em temperatura menor, 650 °C, apresentou o pH mais elevado dos biocarvões aeróbios, 9,9. Observa-se da FIGURA 16, que o tempo de residência causou um efeito positivo e maior que o efeito da temperatura para os biocarvões aeróbios.

Por outro lado, foi observado que, para os biocarvões anaeróbios, o aumento da temperatura de pirólise não provocou aumento do pH, mas sim diminuição, pois os biocarvões 8 e 9, pirolisados a 850 °C, apresentaram pH 5,0 e 4,6, respectivamente. Neste caso, a temperatura (T) provocou efeito negativo sobre o pH (-2,8). O biocarvão 10, também anaeróbio, pirolisado a 650 °C, seguiu o comportamento observado para os biocarvões aeróbios, tendo apresentado pH 9,3, maior do que o dos biocarvões 6 e 7, pirolisados a 450 °C.

Méndez e colaboradores (2005), produziram 5 biocarvões aeróbios e 5 anaeróbios com lodos de diferentes estações de tratamento de esgoto de Madri, na temperatura de pirólise de 450 °C, por um período de 1 hora. Estes autores obtiveram valores de pH na faixa de 7,1 a 7,9, para os biocarvões aeróbios e, na faixa de 7,8 a 8,1, para os biocarvões anaeróbios. Os valores foram próximos dos obtidos para os biocarvões 1 e 6, também pirolisados em 450 °C por 1 hora, que apresentaram pH 7,4 e 7,6, respectivamente. Por outro lado, Figueredo e colaboradores (2017), compararam biocarvões de lodo produzidos em temperaturas de 350 °C e 500 °C e obtiveram biocarvões ácidos, com valores de pH de 4,5 e 5,2, respectivamente, semelhantes aos obtidos para os biocarvões 8 e 9, pirolisados na temperatura mais elevada, de 850 °C.

Alguns trabalhos relatam que as razões para a obtenção de valores de pH mais baixos para os biocarvões não são muito claras. No entanto, uma hipótese seria que o CO₂ produzido durante a pirólise interfira na análise do pH, sendo indicada a minimização desta interferência por meio de aquecimento e/ou agitação da amostra em água e também a uniformização dos métodos de análise de pH utilizados em pesquisas sobre biocarvão (RAFIQ et al., 2016; PRADO, 2018). Além disso, Ok e colaboradores (2016), compilaram valores de pH de biocarvões produzidos a partir de diferentes matérias-primas e temperaturas e observaram que o pH dos biocarvões é mais afetado pelo tipo de matéria-prima do que pela temperatura de pirólise.

Ainda, utilizando os dados obtidos nos experimentos, foi possível rearranjar o planejamento experimental, incluindo o tipo de lodo entre as variáveis e avaliando os valores de pH obtidos, o que transforma o planejamento de 2^2 em 2^3 , ou seja, três variáveis e dois níveis. Os resultados desses cálculos são apresentados na TABELA 17 e na FIGURA 17.

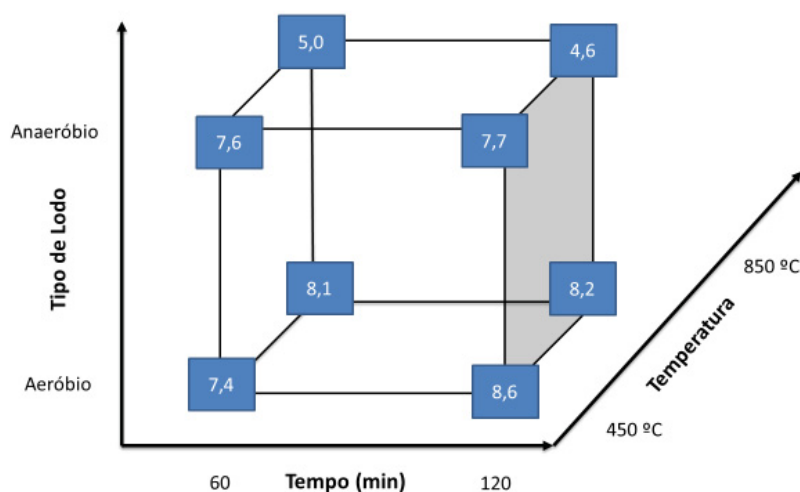
TABELA 17 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2^3 INCLUINDO A VARIÁVEL TIPO DE LODO

	Nível (-)			Nível (+)		
Tipo de Lodo (L)	Aeróbio			Anaeróbio		
Tempo (t)	60 min			120 min		
Temperatura (T)	450 °C			850 °C		
pH						
Experimentos	L	t	T	R1	R2	RM
1	-	-	-	7,2	7,6	7,4
2	+	-	-	7,5	7,8	7,6
3	-	+	-	8,8	8,4	8,6
4	+	+	-	7,6	7,8	7,7
5	-	-	+	8,2	7,8	8,0
6	+	-	+	5,0	4,9	5,0
7	-	+	+	8,4	8,1	8,2
8	+	+	+	4,6	4,6	4,6
Efeitos	Tipo de lodo			-1,85 ± 0,1		
	Tempo			+0,25 ± 0,1		
	Temperatura			-1,36 ± 0,1		

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: R1: resposta 1, R2: resposta 2, RM: resposta média

No planejamento experimental 2^3 , o pH foi avaliado em duplicata e assim, foi calculado o desvio dos efeitos, que foi, em módulo, menor do que os efeitos calculados. Portanto, pode-se afirmar que os efeitos associados ao tipo de lodo, tempo e temperatura de pirólise foram significativos. O tipo de lodo, no entanto, apresentou o maior efeito sobre o pH dos biocarvões, seguido da temperatura. Pode ser afirmado que, ambos causaram efeitos negativos, ou seja, favoreceram a diminuição do pH. Enquanto o tempo, novamente apresentou um efeito menor e positivo. A partir dos resultados obtidos, entende-se que o pH dos biocarvões não é influenciado apenas pelo tempo e pela temperatura de pirólise, mas também, pelas características inerentes ao próprio lodo, o qual em geral, apresenta grande variabilidade.

FIGURA 17 – INTERPRETAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2³

FONTE: a autora (2021)

NOTA: valores referentes ao pH.

De acordo com os dados apresentados na TABELA 16, observa-se que os valores da área superficial aumentam significativamente com o aumento da temperatura de pirólise, passando de $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $9,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os biocarvões 1 e 2, respectivamente, pirolisados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, para $99,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $114,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para os biocarvões 3 e 4, pirolisados a $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Um comportamento semelhante foi observado para os biocarvões anaeróbios, pois os biocarvões 6 e 7, pirolisados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram área superficial de $16,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $17,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto os biocarvões 8 e 9, pirolisados a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentaram valores de $104,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $95,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Conseqüentemente, os valores dos efeitos causados pela temperatura de pirólise são positivos e maiores dos que os efeitos causados pelo tempo de residência (FIGURA 16). Os biocarvões aeróbios e anaeróbios produzidos na temperatura intermediária de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 e 10), apresentaram área superficial de $26,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $24,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Os valores de área superficial dos biocarvões são, no entanto, bem inferiores ao valor de $601,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtido para o carvão ativado comercial. Este valor está de acordo com Prado (2018), que analisou o mesmo carvão ativado e obteve área de superfície específica de $602,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, este valor encontra-se na faixa relatada na literatura, pois segundo alguns autores o carvão ativado comercial pode possuir área de superfície específica variando entre $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MÉNDEZ et al, 2005; COSTA LOPES et al., 2015).

O aumento da área superficial nos biocarvões está relacionado ao aumento da temperatura de pirólise e pode ser atribuído as mudanças na estrutura química da

matéria-prima inicial, durante a conversão pirolítica. O aumento da temperatura de pirólise aumenta a aromaticidade do biocarvão e também a geração de micro e mesoporos que estão relacionados às áreas de superfície específica mais altas (AGRAFIOTI et al., 2013). Além disso, a área superficial é uma característica de extrema importância, pois está associada à capacidade do biocarvão de remover contaminantes, e também de fornecer habitat para microrganismos e reter água e nutrientes, nos casos de aplicação do biocarvão no solo (OK et al., 2016).

Agrafioti e colaboradores (2013), que produziram biocarvão de lodo aeróbio, mostraram áreas de superfície específica de $4,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para temperatura de pirólise de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $18,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ambos em tempos de pirólise de 30 minutos. Os valores foram similares aos obtidos para os biocarvões produzidos na temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, porém inferiores aos obtidos nas demais condições.

Zielińska e colaboradores (2015), por sua vez, na Polônia, produziram biocarvões a partir de quatro lodos de esgoto diferentes e obtiveram áreas de superfície específica que variaram de $16,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $36,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a temperatura de pirólise de $500 \text{ }^\circ\text{C}$; de $9,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $24,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para a temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $54,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores observaram que ocorreu diminuição da área de superfície específica quando a temperatura foi aumentada de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para $600 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, a área aumentou novamente. Esta condição foi explicada com base no aumento dos processos de sinterização, ou aumento do teor de cinzas, que podem selar, preencher ou bloquear os poros do biocarvão.

Em comparação aos dados de Zielińska e colaboradores (2015), nesta pesquisa foi observada a diminuição da área superficial para o biocarvão 9, que foi $95,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto o biocarvão 8, apresentou valor de $104,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ambos os biocarvões são provenientes de lodo anaeróbio e pirolisados a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, no entanto, o tempo de pirólise para o biocarvão 9 foi maior (120 minutos). Analisando os efeitos, observou-se que o efeito do tempo de pirólise foi negativo (-3,9), o que está de acordo com os dados apresentados. Resultados de estudos têm mostrado uma correlação positiva entre elevadas áreas de superfície e a temperatura de pirólise. Entretanto, esta correlação pode não ser verdadeira em temperaturas mais altas, provavelmente devido a perdas de microporos por deformação plástica, sinterização ou fusão (OK et al., 2016). Portanto, o maior tempo de residência utilizado para o biocarvão 9 pode ter

provocado o aumento do teor de cinzas, deformação, preenchimento ou bloqueio dos poros.

Em relação ao volume de poros, foi observada pouca variação em função dos tempos de pirólise, entre 60 e 120 minutos; sendo que os maiores volumes foram observados para a maior temperatura de pirólise (850 °C). De maneira similar, a temperatura de pirólise apresentou efeitos maiores do que o tempo. O maior volume encontrado foi o do biocarvão 8, com $0,105 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, entretanto, cerca de 4 vezes menor do que o valor obtido para o carvão ativado, que foi de $0,405 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

O tamanho dos poros normalmente é avaliado segundo a indicação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que classifica os microporos como sendo aqueles menores do que 20 Å; mesoporos entre 20-500 Å e macroporos maiores do que 500 Å. Os valores e a classificação para os biocarvões obtidos nesta pesquisa também são apresentados na TABELA 16, sendo que foram classificados na faixa dos mesoporos e dos microporos.

Os poros dos biocarvões 1, 2, 5, 6 e 7 foram classificados como mesoporos, enquanto os biocarvões que apresentaram poros classificados como microporos, foram os produzidos na temperatura de 850 °C (biocarvões 3, 4 e 9), com exceção do biocarvão 10, com tamanho de poro de 19,5 Å, produzido a 650 °C. O biocarvão 8, também produzido em temperatura de 850 °C, apresentou tamanho de poro de 20,2 Å e, portanto, está muito próximo da classe dos microporos. Os poros do carvão ativado, da mesma forma, encontram-se na faixa dos microporos, com tamanho de 13,5 Å.

Os efeitos causados pela temperatura e pelo tempo de pirólise sobre o tamanho dos poros foi negativo, indicando que quanto maior a temperatura e tempo aplicados, menor o tamanho dos poros. No entanto, o efeito de segunda ordem foi positivo, o que indica que a interação entre os parâmetros pode causar aumento no tamanho de poros, assim como observado para o biocarvão 4, pirolisado na temperatura de 850 °C por 120 minutos.

Geralmente, materiais com maior área de superfície específica apresentam menores tamanhos de poros, sendo que o inverso também é verdadeiro. Segundo Lehmann e Joseph (2009) os microporos contribuem mais para a área superficial dos biocarvões e são responsáveis pelas altas capacidades de adsorção de moléculas de pequenas dimensões, inclusive gases e solventes. Por outro lado, os mesoporos

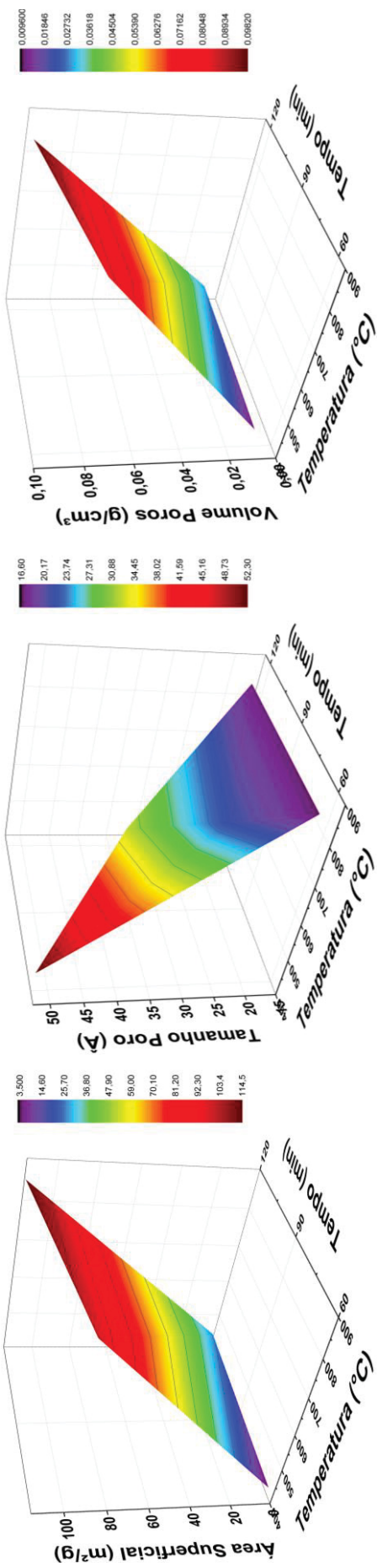
também são importantes em muitos processos de adsorção sólido-líquido, enquanto os macroporos podem funcionar como poros alimentadores para transportar as moléculas aos microporos e mesoporos. Os biocarvões produzidos que apresentaram poros com tamanhos mais próximos da classe dos microporos (3, 4, 5, 8, 9 e 10), apresentaram as áreas de superfície específica mais elevadas, de cerca de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com exceção dos biocarvões 5 e 10, produzidos a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, que apresentaram áreas de superfície de $26,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $24,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Além da relação entre a área de superfície específica e o tamanho dos poros, a compatibilidade entre o tamanho do poro do material adsorvente e o diâmetro do adsorvato também pode ser avaliada na utilização do biocarvão no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). As substâncias húmicas podem representar mais de 60% da matéria orgânica dissolvida presente em lixiviados e de 30 % a 50 % do carbono orgânico no meio aquático. São substâncias com elevado peso molecular, podendo variar entre 500 daltons e 10.000 daltons, com tamanho molecular variando entre $4,7 \text{ \AA}$ a 33 \AA (THURMAN et al., 1982). Considerando estas informações, tanto materiais com mesoporos quanto com microporos apresentam tamanhos de poros compatíveis com as substâncias húmicas, favorecendo o processo de adsorção.

Na FIGURA 18 e na FIGURA 19 são apresentadas imagens 3D que relacionam a temperatura de pirólise e o tempo da pirólise com a área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), com o volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e com o tamanho dos poros (\AA) para os biocarvões aeróbios, 1 a 5 (FIGURA 18) e anaeróbios, 6 a 10 (FIGURA 19).

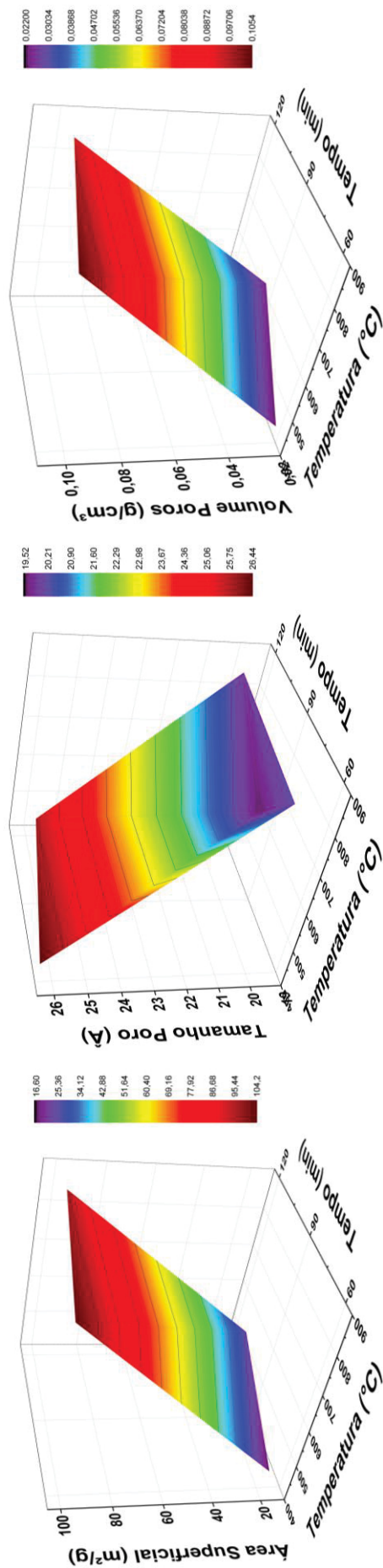
Como pode ser observado na FIGURA 18, a maior área superficial e o maior volume de poros foram obtidos na maior temperatura ($850 \text{ }^\circ\text{C}$) e maior tempo de pirólise (120 minutos), enquanto o maior tamanho de poro, foi obtido na menor temperatura e menor tempo. Na FIGURA 19, observa-se que a maior área superficial e maior volume de poros foram obtidos na maior temperatura de pirólise, porém no menor tempo (60 minutos). Por outro lado, o menor tamanho de poros foi obtido na temperatura e tempo intermediários de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e 90 minutos de pirólise.

FIGURA 18 - IMAGENS 3D OBTIDAS PARA AS RELAÇÕES ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES DE LODO AERÓBIO



FONTE: a autora (2020)

FIGURA 19 - IMAGENS 3D OBTIDAS PARA AS RELAÇÕES ENTRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE PRODUÇÃO DOS BIOCARVÕES DE LODO ANAERÓBIO



FONTE: a autora (2020)

Os resultados obtidos para a área superficial, tamanho e volume de poros dos biocarvões estão de acordo com a literatura, pois alterações na área de superfície específica estão intrinsecamente relacionadas com a temperatura de pirólise, e o aumento nestes valores ocorrido pelo aumento na temperatura de pirólise é relatado por diversos autores (AGRAFIOTI et al. 2013; CHEN et al., 2015; ZIELIŃSKA; OLESZCZUK, 2015). Por outro lado, temperaturas e tempos de pirólise muito elevados também podem estar associados a diminuição da área superficial e a diminuição do tamanho de poros (ZIELIŃSKA et al. 2015; CHEN et al., 2015; WANG et al., 2019). De maneira similar, o aumento do volume de poros normalmente está associado às maiores temperaturas de pirólise, porém a diminuição pode ocorrer pelo aumento do tempo de residência de pirólise (WANG et al., 2019).

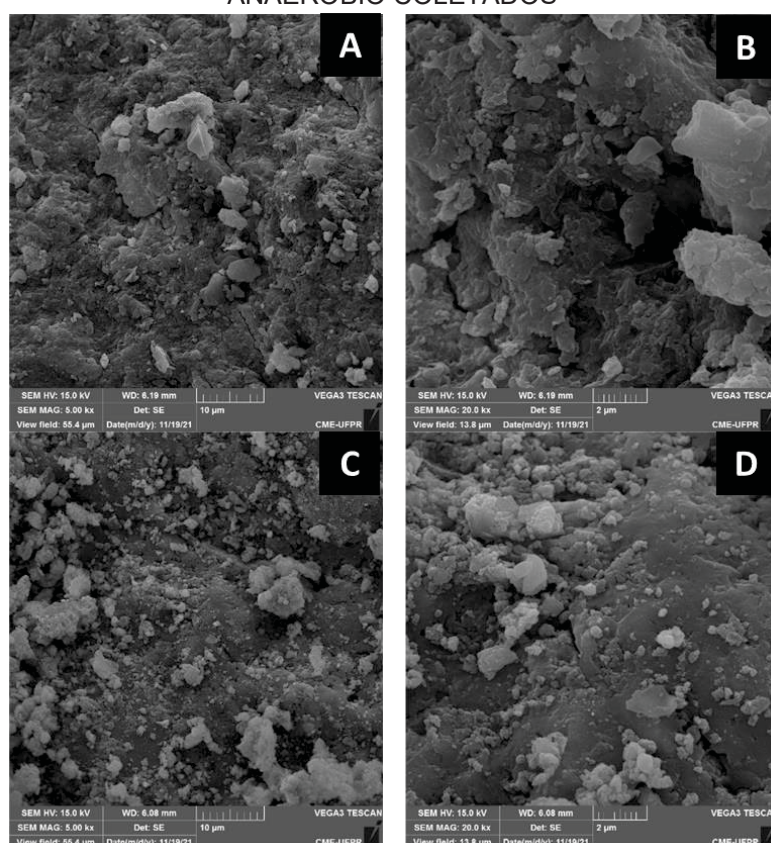
Sendo assim, ressalta-se a importância da temperatura e do tempo de pirólise na alteração das características físicas do biocarvão, pois ambos os parâmetros influenciaram diretamente nas áreas de superfície, volume e tamanho de poros obtidos. Assim, visando à obtenção da melhor condição de preparação do biocarvão, os parâmetros podem ser ajustados e manipulados a partir dos resultados obtidos. Cabe salientar que valores elevados para a área de superfície específica, aliada ao maior volume de poros e ao tamanho de poro compatível com o adsorvato, podem favorecer o processo de adsorção.

Em relação à avaliação dos efeitos causados pela temperatura e tempo de pirólise, foram observados alguns efeitos positivos para o pH, área superficial e volume de poros, indicando que na maioria dos casos, a mudança para o nível maior nas variáveis tempo e temperatura causaram um aumento nos valores destes parâmetros. É interessante observar que, para os biocarvões anaeróbios, a temperatura (T) provocou efeito negativo sobre o pH, enquanto o tempo (t) causou efeito negativo sobre a área de superfície específica, o que está de acordo com os dados apresentados. Em geral, para a grande maioria dos efeitos calculados, o da temperatura de pirólise prevaleceu, sendo maior que o efeito do tempo de pirólise e também maior que o efeito de segunda ordem, que avalia a interação entre as variáveis sobre as respostas de rendimento, pH, área de superfície específica, tamanho de poro e volume de poros. No entanto, visando à produção de um material com a característica desejada, os menores e mais sutis efeitos podem ser igualmente importantes, pois também podem ser avaliados e manipulados.

5.3.2 Análises microscópicas e espectroscópicas dos biocarvões

Para fins de comparação, foram realizadas análises de microscopia nas amostras dos lodos aeróbios e anaeróbios antes de serem submetidos ao processo de pirólise. As imagens obtidas são apresentadas na FIGURA 20, com aumentos de 5.000 vezes (x) e 20.000x. Observa-se que a morfologia dos lodos é complexa, com superfície relativamente lisa (FIGURA 20D) sobreposta por partículas mais claras ou brilhantes dispersas e em diferentes formatos. Jin e colaboradores (2016) também observaram uma superfície plana em micrografias de lodo de esgoto municipal, previamente a realização da pirólise.

FIGURA 20 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DOS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO COLETADOS

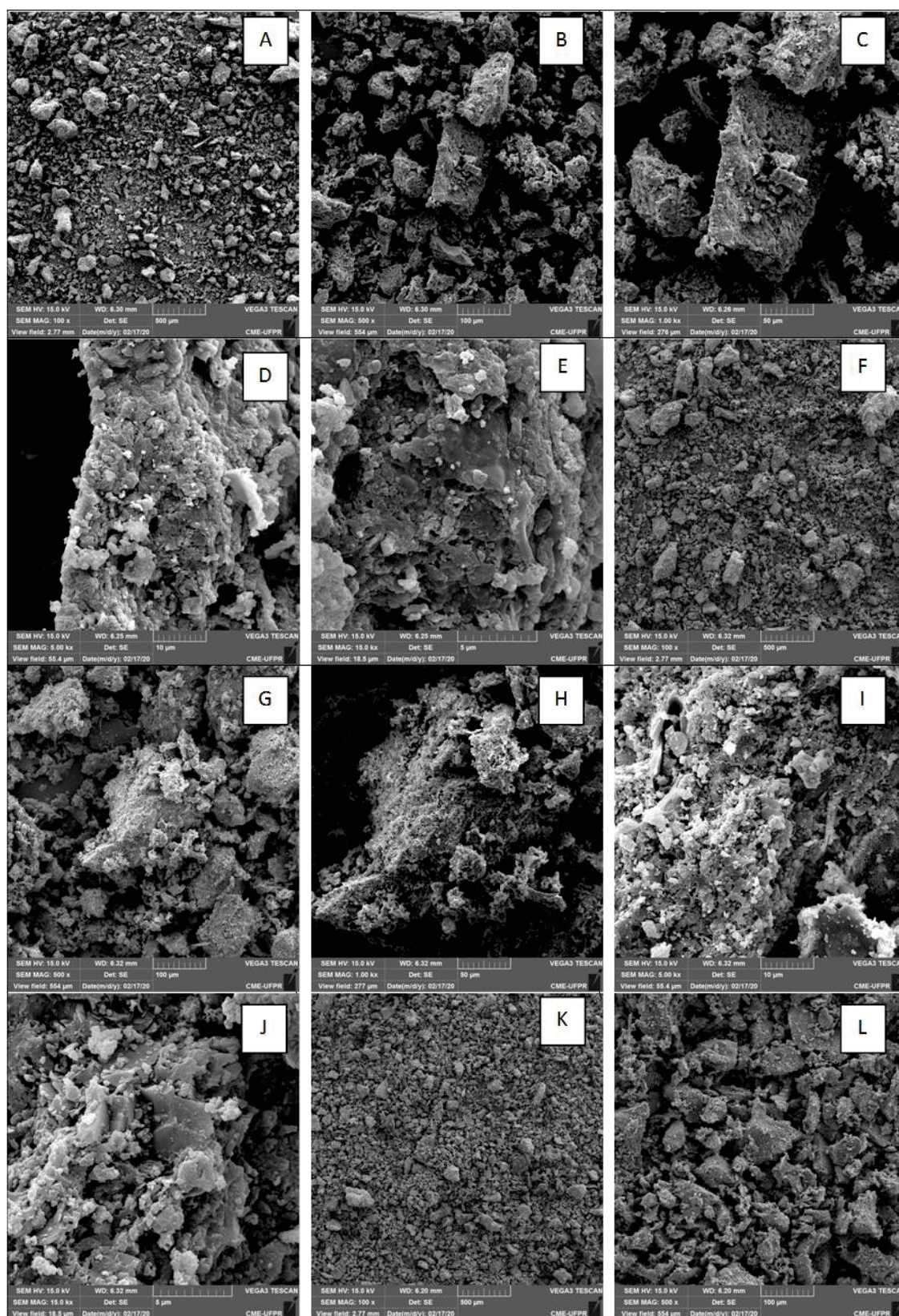


FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Figuras A e B: Lodo aeróbio nos aumentos de 5.000x e 20.000x, respectivamente. Figuras C e D: Lodo anaeróbio nos aumentos de 5.000x e 20.000x, respectivamente.

Na FIGURA 21 até a FIGURA 25 são apresentadas as imagens obtidas a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura para os biocarvões de 1 a 10, com aumentos de 100x, 500x, 1.000x, 5.000x e 15.000x.

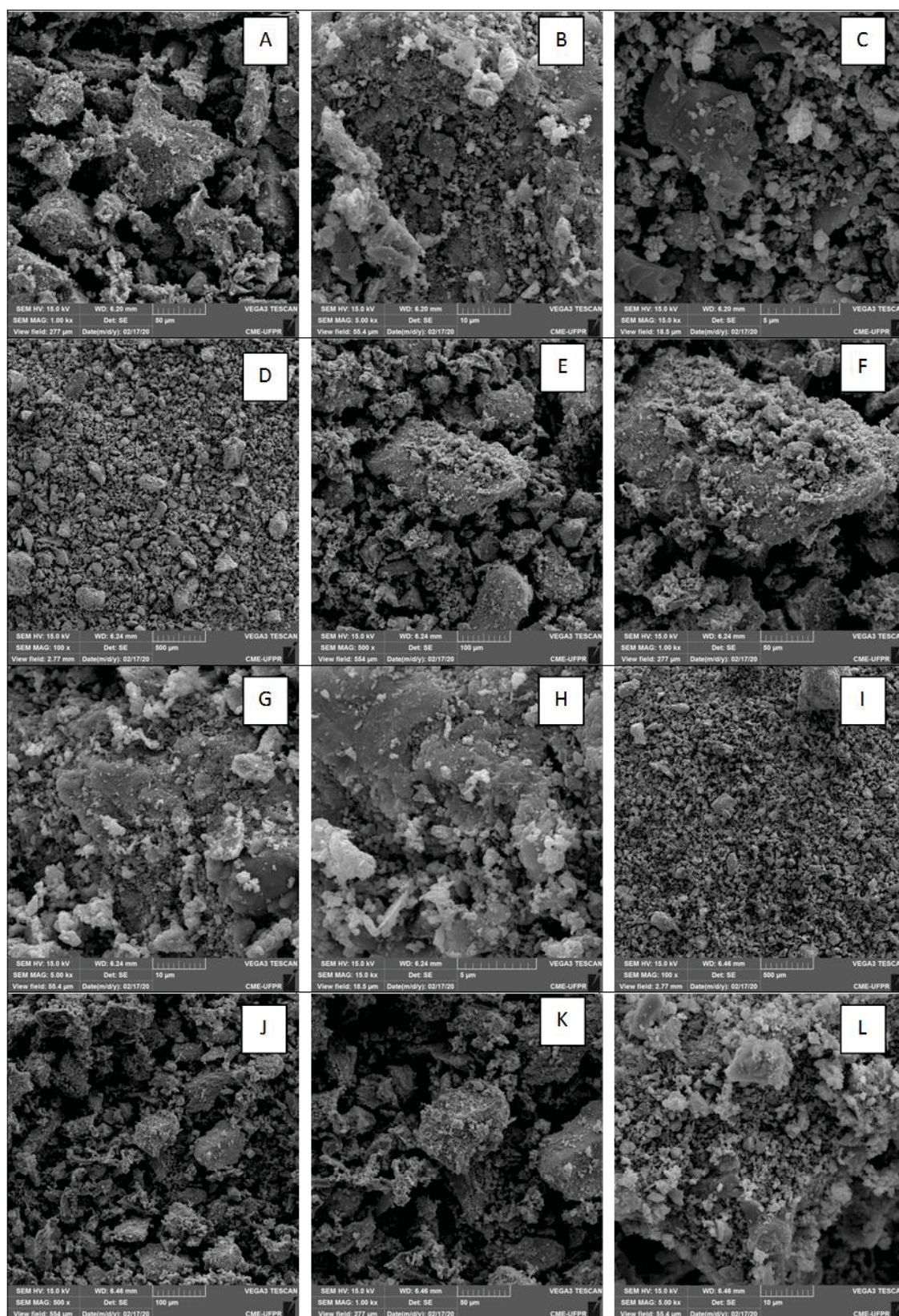
FIGURA 21 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCARVÕES 1 A 3



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Biocarvão 1: Figuras A (100x), B (500x), C (1.000x), D (5.000x), E (15.000x). Biocarvão 2: Figuras F (100x), G (500x), H (1000x), I (5.000x), J (15.000x). Biocarvão 3: Figuras K (100x), L (500x)

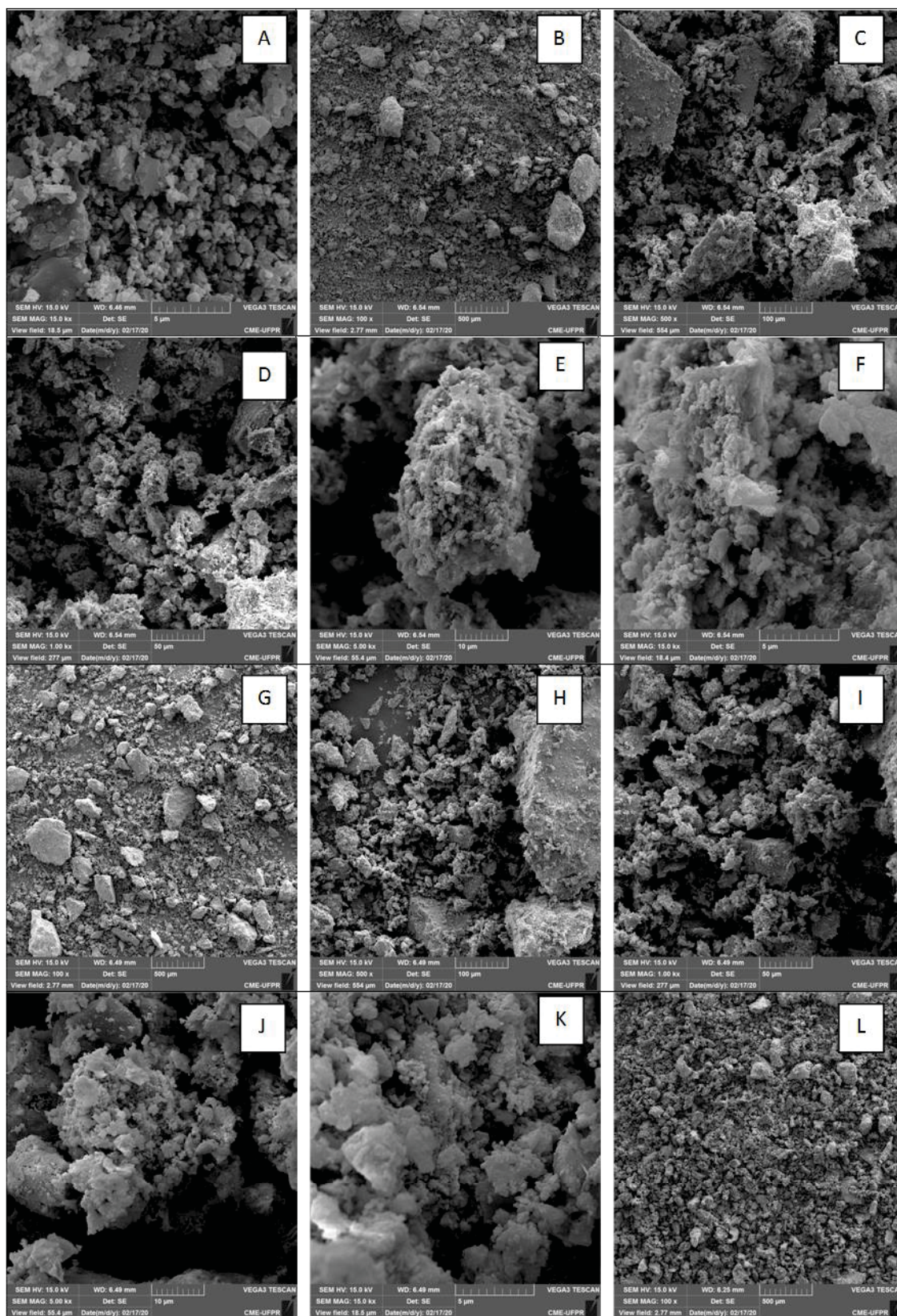
FIGURA 22 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCARVÕES 3 A 5



FONTE: autora (2020)

NOTAS: Biocarvão 3: Figuras A (1.000x), B (5.000x), C (15.000x). Biocarvão 4: Figuras D (100x), E (500x), F (1.000x), G (5.000x), H (15.000x). Biocarvão 5: Figuras I (100x), J (500x), K (1.000x), L (5.000x)

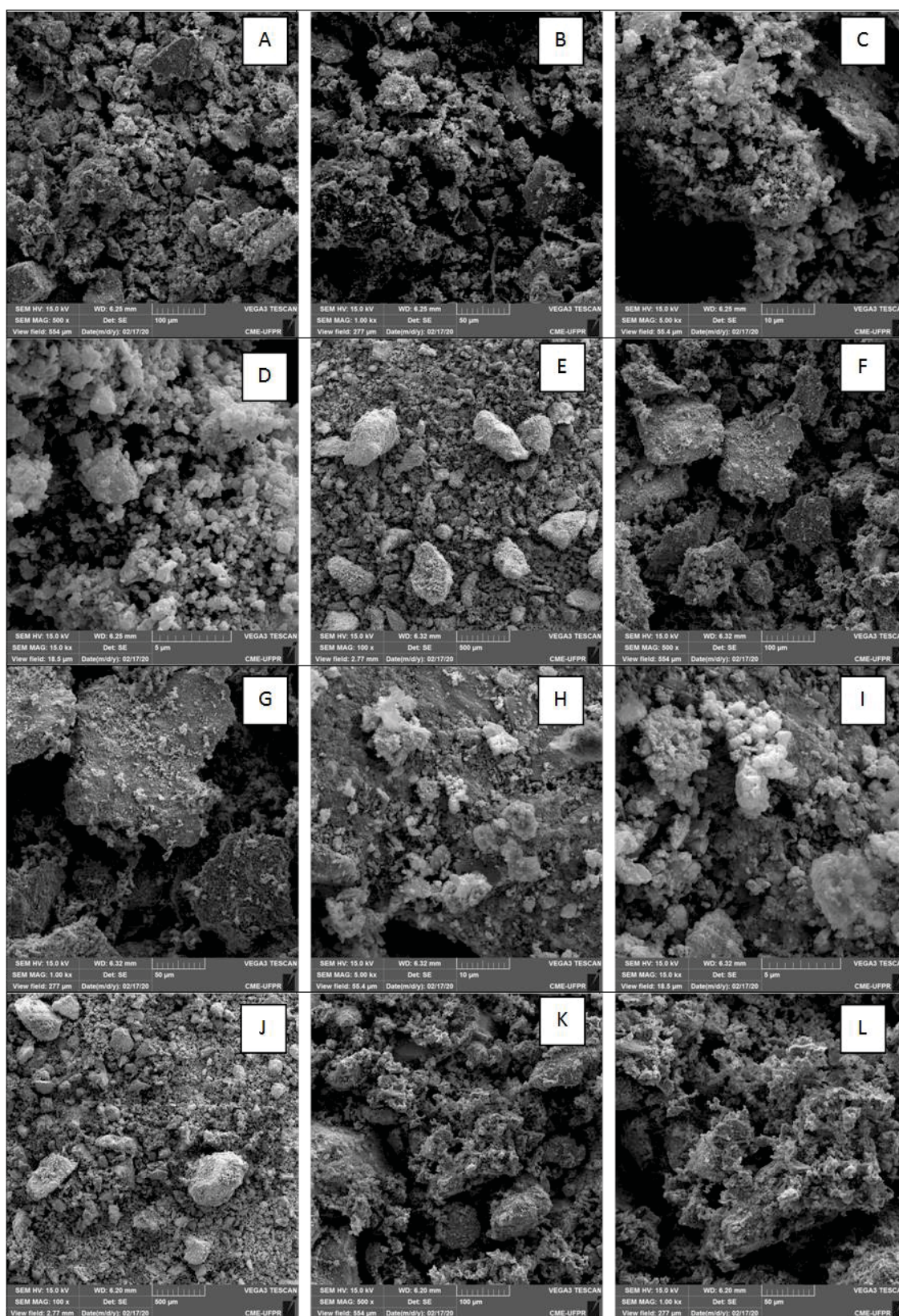
FIGURA 23 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCÁRVÕES 5 A 8



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Biocárvão 5: figura A (15.000x). Biocárvão 6: Figuras B (100x), C (500x), D (1.000x), E (5.000x), F (15.000x). Biocárvão 7: Figuras G (100x), H (500x), I (1.000x), J (5.000x), K (15.000x). Biocárvão 8: Figura L (100x)

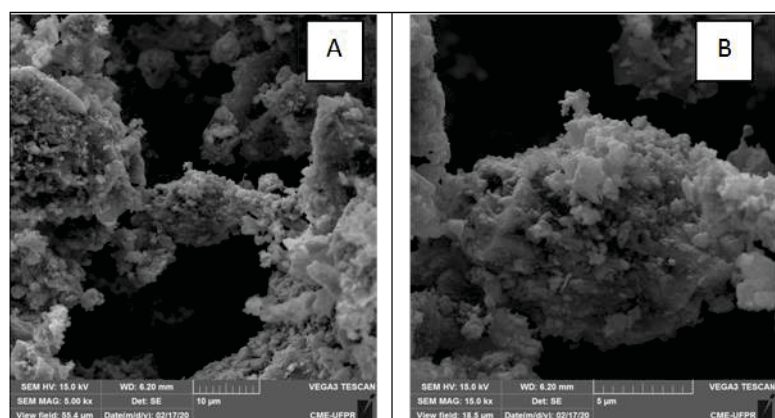
FIGURA 24 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA OS BIOCARVÕES 8 A 10



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Biocarvão 8: Figuras A (500x), B (1.000x), C (5.000x), D (15.000x). Biocarvão 9: Figuras E (100x), F (500x), G (1.000x), H (5.000x), I (15.000x). Biocarvão 10: Figuras J (100x), K (500x), L (1.000x).

FIGURA 25 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA PARA O BIOCARVÃO 10



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Figuras A (5.000x), B (15.000x)

A partir da análise das imagens, nos menores aumentos, 100x e 500x para todos os biocarvões, foi possível observar partículas assimétricas, de tamanhos não homogêneos. De acordo com Ding e colaboradores (2016), os diferentes tamanhos e formas das partículas do biocarvão podem ser influenciadas pelas etapas de preparação da amostra, como moagem e lavagem. Nos aumentos maiores, de 5.000x e 15.000x, observou-se que a morfologia dos biocarvões é bastante irregular. Comparando-se as micrografias do lodo com as dos biocarvões, observa-se que as superfícies dos biocarvões tornaram-se mais irregulares e rugosas após a pirólise, assim como observado por Jin e colaboradores (2016).

Mocelin (2007), também estudando lodo gerado na ETE Belém, Curitiba-PR, igualmente observou, em aumento de 7.500 vezes, formas irregulares e partículas indefinidas em biocarvão de lodo de esgoto pirolisado em 700 °C, devido à sua composição heterogênea. Wang e colaboradores (2017) observaram em biocarvão de lodo de esgoto, uma superfície não uniforme, evidenciada pela diferença de brilho em diferentes regiões das imagens, assim como observado neste estudo. Costa Neto e colaboradores (2018), da mesma forma, observaram uma superfície áspera, com partículas e formas irregulares, características de materiais heterogêneos, e sem visualização de poros, para biocarvão de lodo pirolisado em 500 °C.

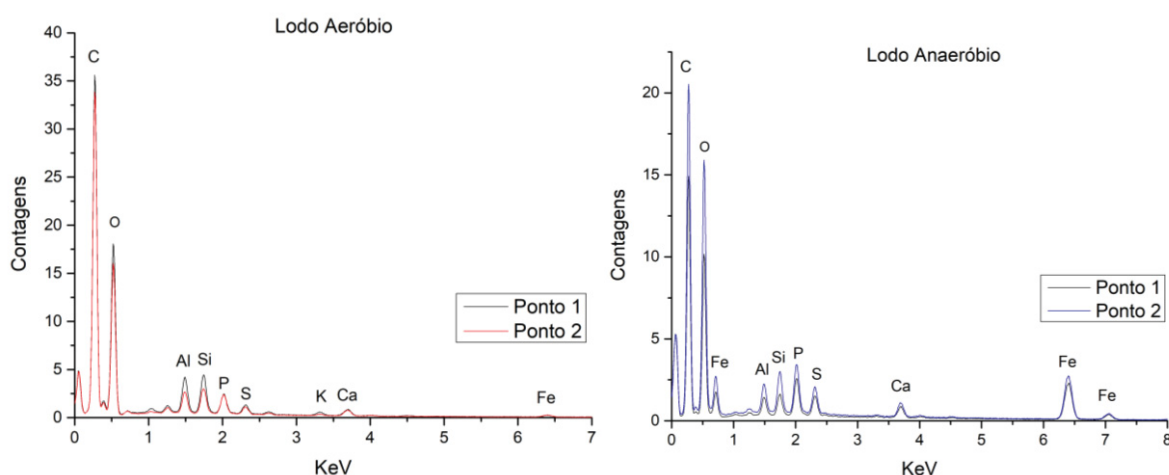
Além disso, conforme indicação da análise de BET, os biocarvões apresentaram tamanho de poro variando entre 16 Å e 50 Å, sendo que vários biocarvões (3, 4, 5, 8, 9 e 10) ficaram próximos ou abaixo de 20 Å, ou seja, próximo da classificação de microporos. Sendo assim, os microporos podem ter sua

visualização dificultada, necessitando aumentos maiores do que 15.000x, pois segundo alguns autores, a resolução máxima dos microscópios eletrônicos de varredura varia entre 2 nm a 5 nm (MALISKA, 2003; RAMOS, 2013), o que é equivalente a 20 Å e 50 Å.

Outro fator que pode ser considerado é a obstrução dos poros por diversos elementos presentes na matriz do biocarvão, que podem ser removidos em uma etapa posterior de tratamento e ativação do biocarvão. Costa Neto e colaboradores (2018), por exemplo, observaram a formação de uma estrutura porosa superficial na micrografia do biocarvão de lodo, após o tratamento ácido com HCl.

A superfície heterogênea observada nos biocarvões pode estar relacionada à presença de partículas aderidas, provavelmente vários elementos provenientes do lodo de esgoto, como partículas minerais (TABELA 1 – Seção 3.1.2), por exemplo. A presença de diversos elementos é corroborada pelas informações apresentadas na FIGURA 26 resultantes da análise de EDS (espectroscopia por dispersão de raios X). As análises foram realizadas em dois pontos da superfície dos lodos, cujos resultados evidenciam a presença dos elementos C, O, Al, Si, P, S, K, Ca e Fe. Em menores quantidades, também foram identificados outros elementos no lodo aeróbio (Mg, Cl e Na).

FIGURA 26 – ANÁLISE DE EDS PARA OS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO

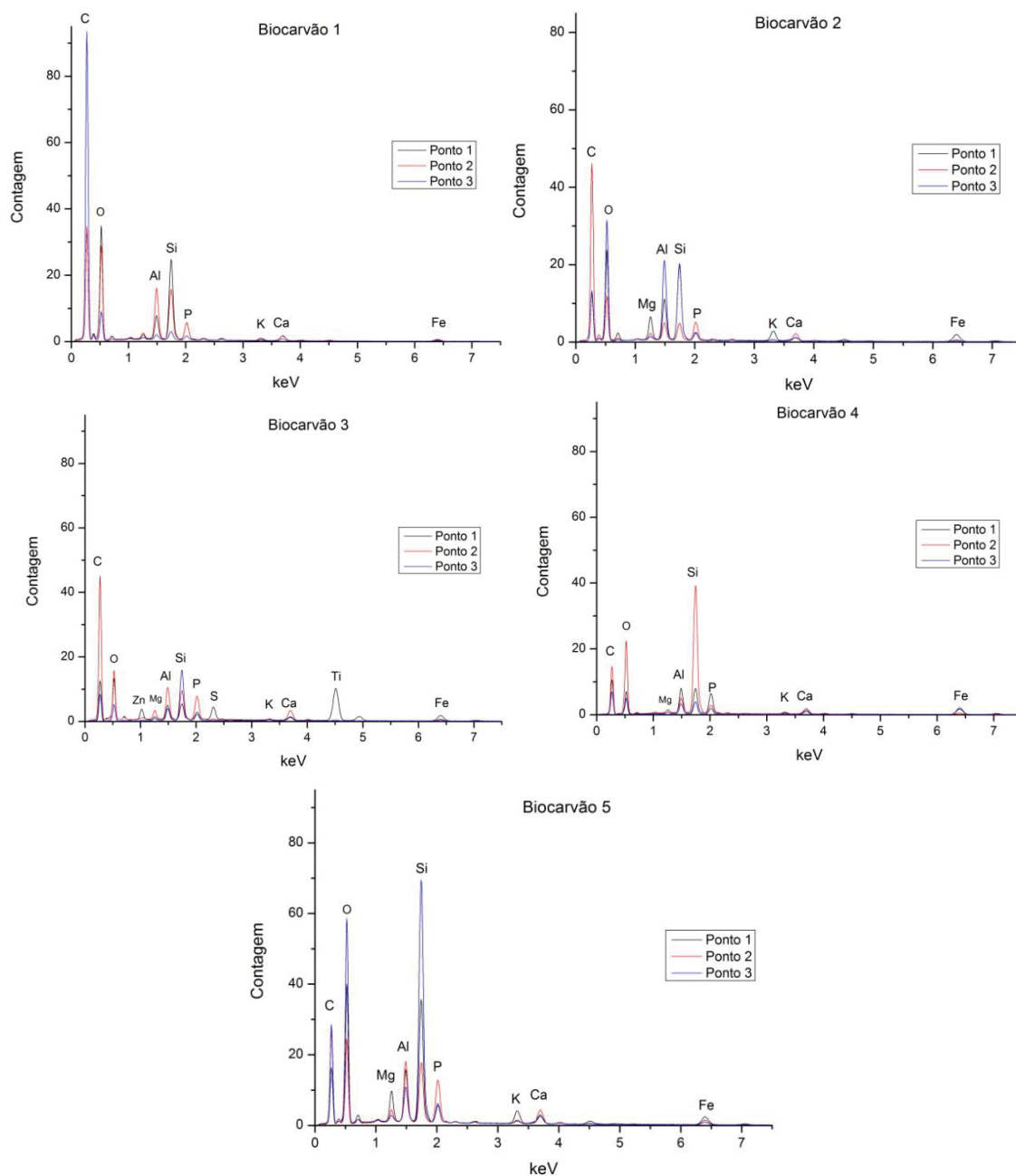


FONTE: a autora (2022)

Na FIGURA 27 e na FIGURA 28 são apresentados os resultados da análise de EDS realizada em três pontos da superfície para os dez biocarvões preparados.

Em geral, os biocarvões apresentaram teores elevados de carbono e oxigênio, como esperado e, também, diversos elementos como Al, Si, P, K, Ca, Fe, Mg, S, Zn e Ti.

FIGURA 27 – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE RAIOS-X DA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES AERÓBIOS 1 A 5



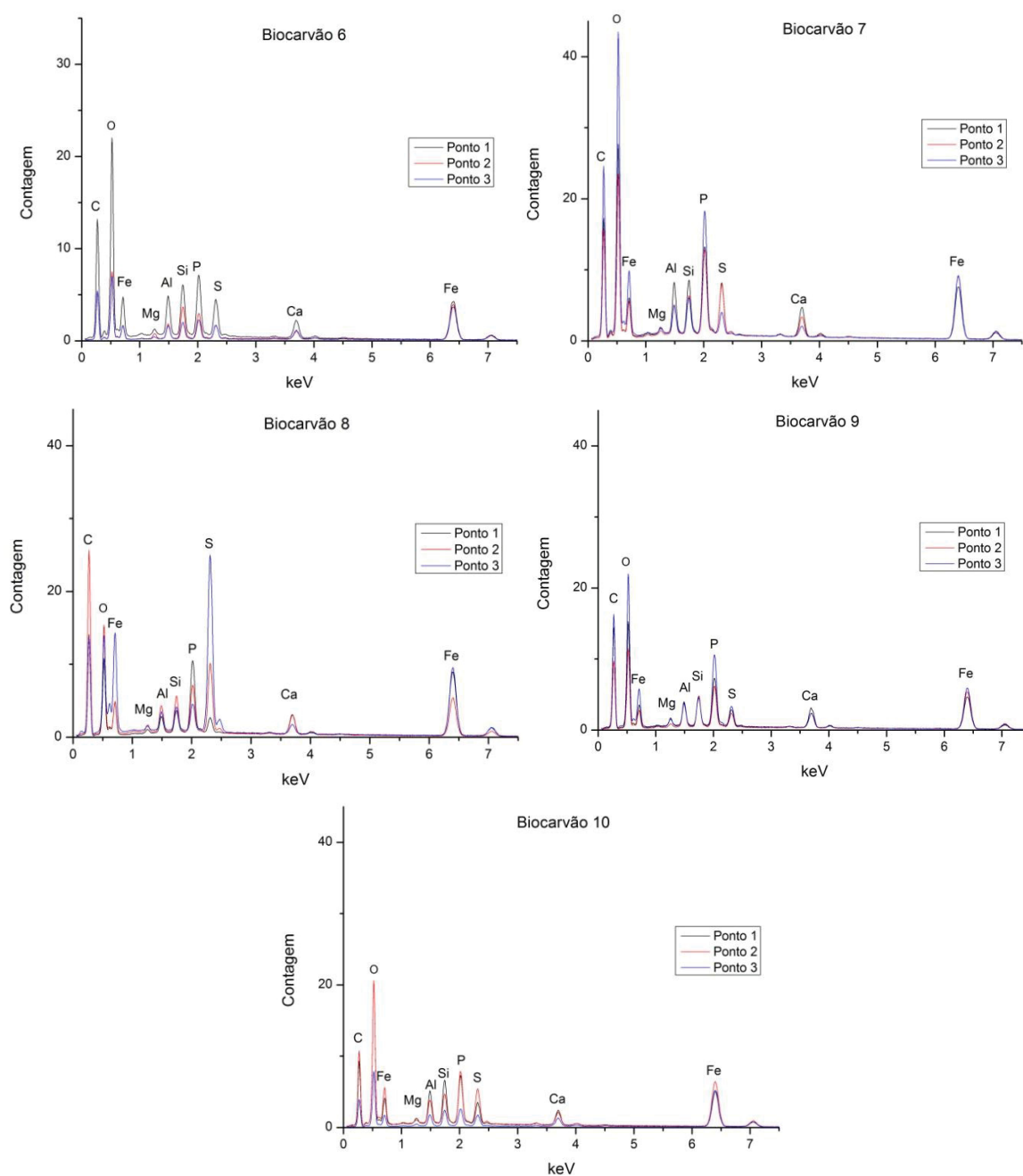
FONTE: a autora (2020)

Com exceção do zinco e do titânio, os outros elementos também foram identificados previamente nos lodos de esgoto (FIGURA 26). Corroborando com os resultados obtidos, Mocelin (2007), a partir da análise de EDS, observou a presença

de elementos em comum como, por exemplo, Mg, Al, Si, P, S, Ca e Fe, além de C e O, em lodo aeróbio pirolisado, da ETE-Belém em Curitiba.

Em relação aos biocarvões aeróbios (FIGURA 27), destaca-se o pico referente ao silício, presente em todas as amostras, associado à presença de minerais como silicatos, provenientes do lodo de esgoto bruto. Ressalta-se que a presença do silício pode estar relacionada ao desempenho do desarenador da ETE.

FIGURA 28 – ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE RAIOS-X DA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES ANAERÓBIOS 6 A 10



FONTE: a autora (2020)

Ahmad e colaboradores (2022) identificaram elevadas concentrações de silício em biocarvões de lodo de esgoto. Zielińska e colaboradores (2015) também observaram a presença de SiO_2 , cujas concentrações variaram entre 19,1 % e 58,1 % em quatro tipos diferentes de lodo de esgoto. Além disso, os autores observaram que para alguns lodos as concentrações de SiO_2 aumentaram após a pirólise, principalmente nas temperaturas de 500 °C e 600 °C. A presença de SiO_2 em lodos foi atribuída à presença e à eficiência de remoção da areia do esgoto na etapa de pré-tratamento (ZIELIŃSKA et al., 2015).

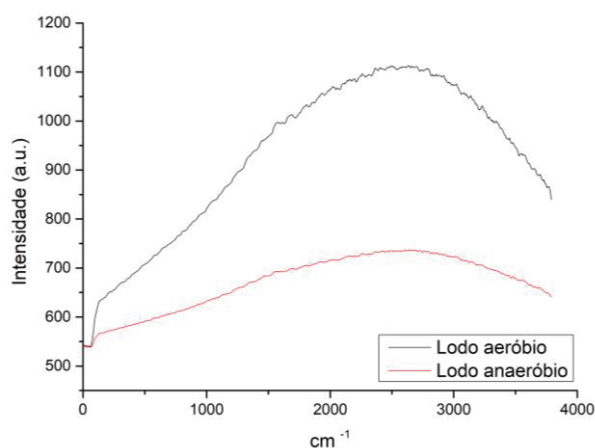
Por outro lado, entre os biocarvões anaeróbios (FIGURA 28), o elemento ferro foi aquele que se destacou em todas as amostras analisadas. Wang e colaboradores (2017) também observaram a presença deste elemento em biocarvão de lodo de esgoto. Os autores destacaram que as espécies de Fe são comuns nos microrganismos do tratamento biológico de águas residuárias e que o teor era mais elevado em partículas brilhantes analisadas na superfície do biocarvão, enquanto em outras regiões o Fe não foi observado, o que indica uma distribuição não regular. Além disso, a presença do Fe nos biocarvões anaeróbios pode estar associada ao tratamento por floculação e flotação utilizado no tratamento do esgoto da ETE, no qual usualmente se aplicam coagulantes férricos.

Vários elementos presentes no lodo de esgoto, podem se manter no biocarvão após o processo de pirólise, variando de acordo com as propriedades dos próprios elementos e com as temperaturas aplicadas. De acordo com Lehmann e Joseph (2009), o silício, por exemplo, é liberado durante a degradação térmica em temperaturas mais elevadas, diferentemente de elementos como potássio e cloro. O manganês e o ferro também são elementos altamente retidos durante a formação do biocarvão. Isto pode explicar a presença expressiva dos elementos silício e ferro, após o lodo passar por temperaturas elevadas de pirólise.

Analisando-se os diferentes tempos e temperaturas de pirólise empregadas, foi observada uma tendência para a diminuição geral dos picos dos elementos com o aumento da temperatura e do tempo. Estas observações estão de acordo com Lehmann e Joseph (2009), que afirmam que ocorre perda e diminuição das quantidades de carbono, oxigênio e hidrogênio durante a pirólise, enquanto muito do conteúdo dos minerais presentes nas matérias-primas são mantidos e até concentrados na superfície dos biocarvões, evidenciando assim esses elementos.

Na FIGURA 29 são apresentados os resultados da análise de espectroscopia de Raman, utilizada para determinar a aromaticidade dos materiais, realizada para os lodos aeróbio e anaeróbio, enquanto na FIGURA 30, são apresentados espectros de Raman para os dez biocarvões produzidos. Duas características principais foram observadas, i) a banda D em torno de 1340 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} , associada à ligação simples de carbono entre anéis aromáticos ou às ligações entre os átomos de carbono em cadeias e anéis, e ii) a banda G, em torno de 1570 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , relacionada à vibração molecular dos anéis aromáticos ou às ligações entre os átomos de carbono apenas em anéis aromáticos hexagonais (LI et al. 2017; XU et al., 2018).

FIGURA 29 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE RAMAN PARA OS LODOS AERÓBIO E ANAERÓBIO COLETADOS



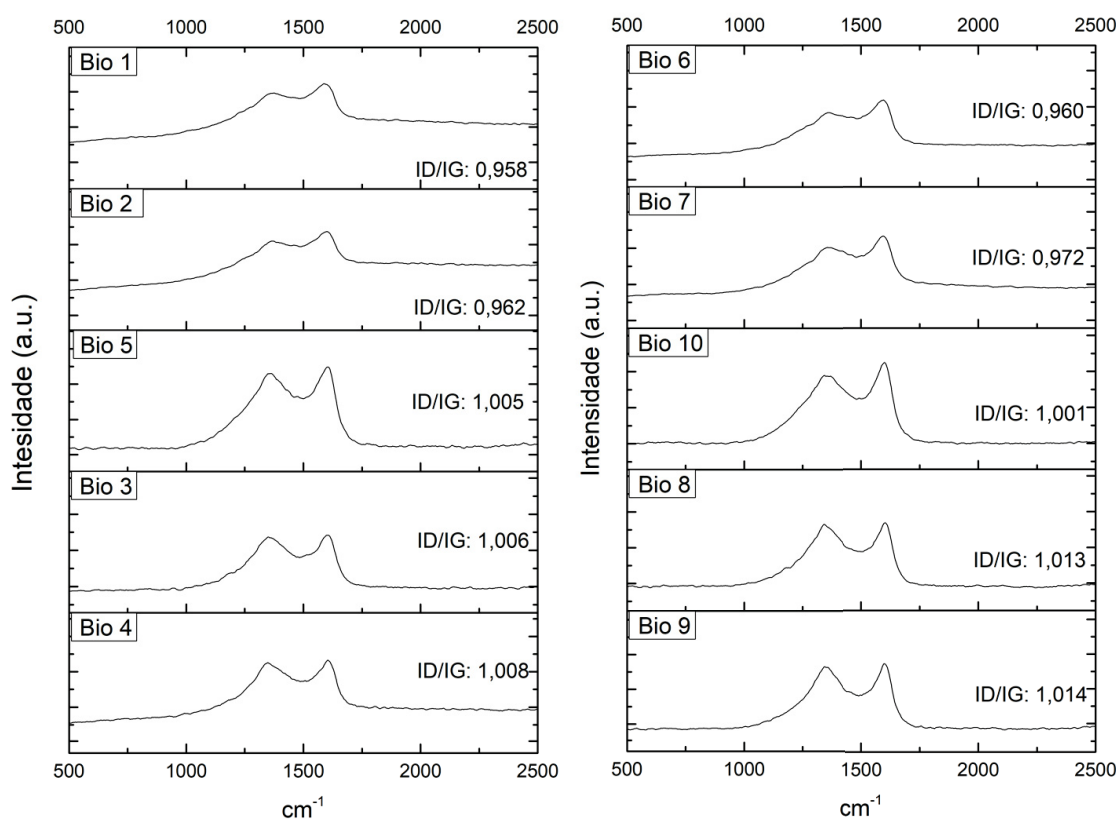
FONTE: a autora (2021)

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras de lodo e de biocarvão, observa-se a ausência das bandas D e G (FIGURA 29) para os lodos e a presença destes picos para os biocarvões (FIGURA 30). O desenvolvimento da banda D é observado com o aumento da temperatura e do tempo de pirólise, observação corroborada pelos resultados de Zielińska e colaboradores (2015) e Li e colaboradores (2017). De acordo com estes autores, o resultado indica aumento no ordenamento da estrutura da fração do carbono e desenvolvimento de anéis aromáticos hexagonais, com a ocorrência de anéis de carbono mais regulares.

As taxas ID/IG calculadas para todos os biocarvões produzidos também são apresentadas na FIGURA 30. A taxa ID/IG também aumentou com o aumento das temperaturas e tempos de pirólise, sendo que a maior diferença foi observada para a alteração na temperatura. Esta característica foi observada para os biocarvões

aeróbios e anaeróbios, embora o aumento tenha sido maior para o biocarvão anaeróbio, passando de 0,960 para o Bio 6 para 1,014 para o Bio 9. De acordo com Li e colaboradores (2017), a elevação da taxa ID/IG indica um aumento relativo na quantidade de anéis aromáticos hexagonais, provavelmente como resultado da desidrogenação de compostos hidroaromáticos e desenvolvimento de anéis aromáticos.

FIGURA 30 – ANÁLISE DE RAMAN PARA OS BIOCARVÕES AERÓBIOS (1 A 5) E ANAERÓBIOS (6 A 10)



FONTE: a autora (2021)

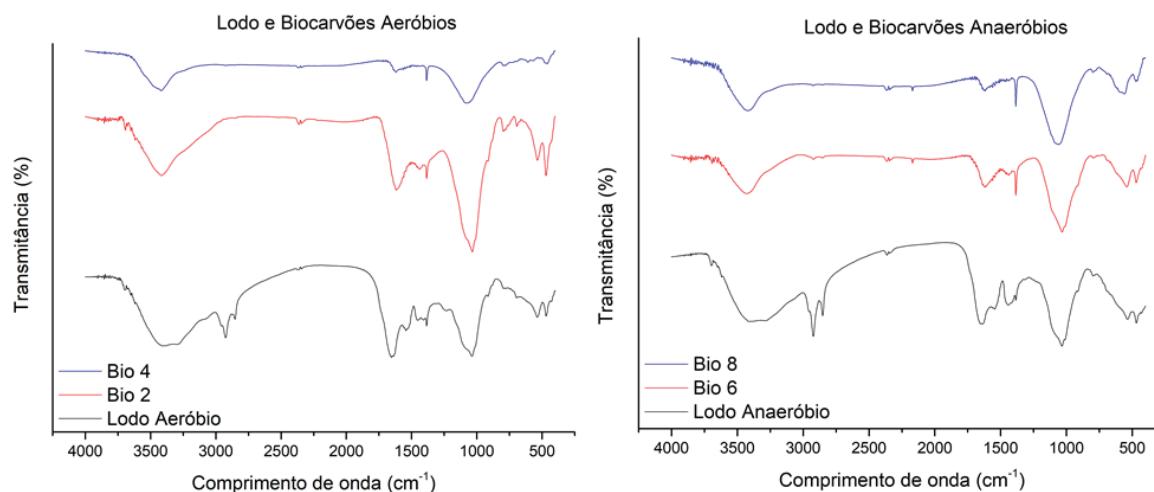
NOTA: Os espectros estão organizados de acordo com a temperatura de pirólise utilizada no preparo dos biocarvões

Também pode ser destacado que os biocarvões aromáticos apresentam maior hidrofobicidade, e portanto, maior afinidade por compostos orgânicos, especialmente aqueles com baixa solubilidade em água (OK et al., 2016).

A identificação das funções orgânicas e grupos funcionais presentes na superfície dos lodos e biocarvões produzidos nas temperaturas de 450 °C (Bio 2 e Bio 6) e 850 °C (Bio 4 e Bio 8) foi realizada mediante ensaios de FT-IR, cujos resultados são apresentados na FIGURA 31. Nesta figura pode-se observar que os dois

espectros dos lodos aeróbio e anaeróbio são bastante semelhantes, podendo ser identificadas praticamente as mesmas bandas nas duas amostras de lodo. A banda entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} é usualmente relacionada com o O-H de grupos hidroxila da água ou grupos fenólicos (ZIELIŃSKA et al., 2015; LIU et al., 2016b) e apresenta diminuição da intensidade com o aumento da temperatura de pirólise.

FIGURA 31 – ANÁLISE DE FT-IR PARA OS LODOS E BIOCÁRVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS



FONTE: a autora (2021)

As bandas identificadas nos comprimentos de onda próximos a 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são identificadas apenas nos espectros do lodo e assim como as bandas entre 1450 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , estão relacionadas as vibrações das ligações alifáticas C-H ou CH_2 (LIU et al., 2016b; LI et al., 2017). Ressalta-se que a banda próxima a 1380 cm^{-1} foi identificada em todos os espectros analisados. Entre 1640 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} identifica-se o grupo carbonila (C=O) que pode ser referente aos ésteres e ácidos carboxílicos por exemplo, e também, ao C=C de anéis aromáticos, conforme relatado por outros autores (LIU et al., 2016b; LI et al., 2017; PRADO, 2018). A banda em 1540 cm^{-1} pode estar relacionada ao carboxilato (COOH^-) (ZIELIŃSKA et al., 2015), ou ainda ao grupo N-O (LIU et al., 2016b). Para ambas as regiões citadas também se observa a alteração dos picos com o aumento da temperatura de pirólise.

A banda próxima de 1000 cm^{-1} referente ao C-O, observada para os dois lodos, também pode indicar a presença de grupos funcionais de oxigênio na superfície analisada (ZIELIŃSKA et al., 2015). Da mesma forma, para os biocárvoes, esta banda se alterou com o aumento da temperatura de pirólise, entretanto, mesmo para os

biocarvões 4 e 8, pirolisados na maior temperatura de 850 °C, ainda pode ser observada, indicando que nem todos os grupos contendo oxigênio foram perdidos com o aumento da temperatura.

Bandas próximas de 530 cm^{-1} e 460 cm^{-1} normalmente associadas à fração mineral e aos grupos Si-O-Si e O-Si-O (LIU et al., 2016b; LI et al., 2017) foram observadas em todos os espectros, e a maior diminuição da intensidade após a pirólise foi observada para o biocarvão 4.

De maneira geral, observou-se que a superfície de ambos os lodos apresentavam diferentes grupos funcionais orgânicos, além de partículas minerais, assim como relatado por outros autores como Li et al., (2017) e Prado (2018), que também identificaram os grupos OH⁻, -CH, C=O, C=O, N-O e Si-O-Si em lodos de esgoto utilizados na produção de biocarvão.

A diminuição dos picos observada após a pirólise também é relatada por outros autores, como Liu et al. (2016b), que observaram um enfraquecimento gradual da intensidade dos picos, a medida em que a temperatura de pirólise dos biocarvões de lodo passava de 300 °C, para 400 °C, 500 °C e 800 °C, indicando que os grupos contendo oxigênio diminuem com a temperatura. Estas observações são corroboradas pelos resultados de Tan e colaboradores (2014) que também relataram o enfraquecimento dos picos. Estes autores deduziram que a decomposição e desidrogenação de cadeias e a redução dos grupos funcionais oxigenados está relacionada ao aumento das temperaturas de pirólise.

Ressalta-se que os grupos funcionais e a área de superfície específica são dois dos principais fatores que influenciam na performance de adsorção (LIU et al., 2016b) e, conforme apresentado na FIGURA 31, alguns grupos funcionais podem ter sido mantidos nos biocarvões 4 e 8, provavelmente Si-O-Si ou O-Si-O. A presença destes grupos associado às elevadas áreas de superfície específica, podem contribuir para um bom desempenho na adsorção de poluentes.

5.3.3 pH do ponto de carga zero (pH_{pcz})

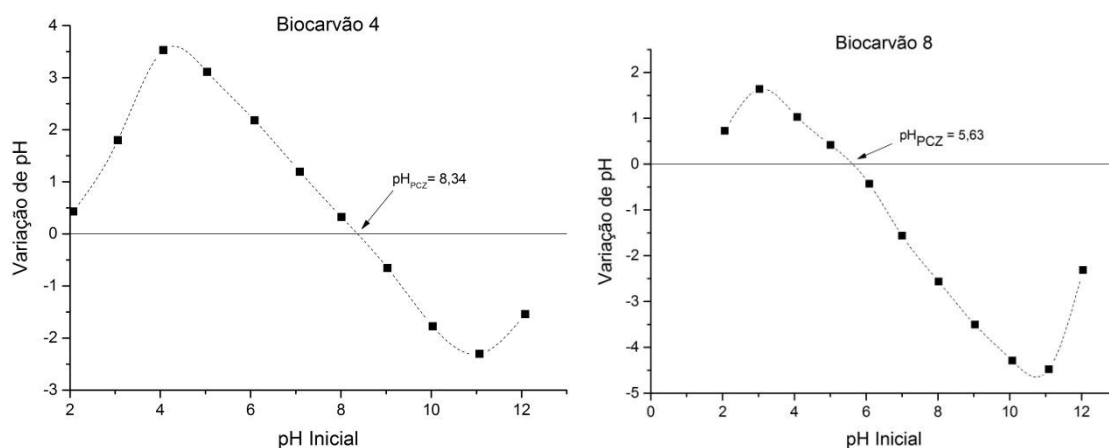
A partir dos resultados das análises iniciais de caracterização e ensaios prévios de adsorção, foram selecionados os biocarvões aeróbio 4 e anaeróbio 8, pirolisados a 850 °C, por 120 e 60 minutos, respectivamente, para as próximas etapas

do estudo. Para estes biocarvões, foi realizada a determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados dos ensaios são apresentados na FIGURA 32.

O pH_{PCZ} é o ponto no qual a carga da superfície do biocarvão é neutra e ao entrar em contato com uma solução de pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície torna-se positivamente carregada e, portanto, será favorecida a adsorção de ânions. Se a solução tiver pH acima do pH_{PCZ} , a superfície ficará negativamente carregada e, conseqüentemente, atrairá cátions (NASCIMENTO et al., 2014).

Para o biocarvão 4, o valor do pH_{PCZ} encontrado foi 8,34, enquanto para o biocarvão 8 o valor foi mais ácido, de 5,63. Os valores não se distanciaram muito do pH, que apresentou valores de 8,25 e 4,98 para os biocarvões 4 e 8, respectivamente.

FIGURA 32 – ENSAIO DO pH_{PCZ} PARA OS BIOCÁRVÕES 4 E 8



FONTE: a autora (2020)

Para o biocarvão 8, o valor foi próximo do encontrado por Prado (2018), que obteve pH_{PCZ} de 6,0 para lodo pirolisado a 450 °C, por 120 minutos e, também, próximo do relatado por Costa Neto e colaboradores (2018), que encontraram pH_{PCZ} de 6,79 para lodo calcinado a 500 °C, por 60 minutos. Tan e colaboradores (2014), por outro lado, após pirólise rápida de lodo de esgoto (20 minutos), obtiveram pH_{PCZ} de 10,18, para tratamento térmico a 800 °C, e 10,17, para 900 °C. Sendo assim, entende-se que o pH_{PCZ} pode variar mais com as características do lodo do que com as temperaturas e tempos de pirólise aplicados.

Considerando-se que o lixiviado coletado apresentou pH básico, aproximadamente 9,0, a solução apresenta pH acima do pH_{PCZ} para ambos os biocarvões analisados. Assim, a adsorção de cátions é favorecida, pois a superfície fica, possivelmente, carregada negativamente. Esta dedução permite afirmar que

pode ser testada uma modificação da superfície do biocarvão para favorecer a adsorção de moléculas carregadas negativamente, como o ácido húmico.

5.3.4 Principais características dos biocarvões

Com base nas análises realizadas para os diferentes tipos de biocarvão produzidos, são apresentadas no QUADRO 9 as principais características obtidas para os biocarvões 4 e 8.

QUADRO 9 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS ANALISADAS PARA OS BIOCÁRVÕES 4 E 8

Características Analisadas	Biocarvão 4	Biocarvão 8
Tipo de lodo	Aeróbio	Anaeróbio
Temperatura de Pirólise	850 °C	850 °C
Tempo de Pirólise	120 minutos	60 minutos
pH e pH_{PCZ}	8,2 e 8,3	5,0 e 5,6
Área de superfície específica	114 m ² g ⁻¹	104 m ² g ⁻¹
Tamanho e Classificação dos poros	17,1 Å Microporos	20,2 Å Mesoporos
Morfologia	Irregular e heterogênea	Irregular e heterogênea
Principais Elementos da Composição Superficial	C, O e Si	C, O, Fe e S
Aromaticidade Razão ID/IG	1,008	1,013
Presença de Grupos Funcionais	O-H, C-O, C-H ou CH ₂	O-H, C-O, C-H ou CH ₂ , Si-O-Si e O-Si-O

FONTE: a autora (2021)

Os biocarvões 4 e 8 foram pirolisados na temperatura de 850 °C, em tempos de pirólise de 120 e 60 minutos, respectivamente. Ambos apresentaram as maiores áreas de superfície específica, em comparação com os outros biocarvões produzidos. Os valores de pH e pH_{pcz} caracterizaram-se para os biocarvões 4 e 8, como básico e ácido e o tamanho de poros foi 17 Å e 20 Å, respectivamente. Ambos os biocarvões

apresentaram superfícies irregulares e heterogêneas. O biocarvão 4 apresentou como elemento superficial de destaque o silício, enquanto o biocarvão 8 apresentou o ferro e o enxofre. Ambos os biocarvões apresentaram características aromáticas e presença de poucos grupos funcionais relacionados ao oxigênio e aos óxidos de silício e ferro.

5.4 ENSAIOS INICIAIS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O lixiviado utilizado neste ensaio foi o da segunda coleta, denominado de P2. Para este ensaio inicial de adsorção, a dosagem de adsorvente utilizada foi de 2 g 100 mL⁻¹ ou 20 g L⁻¹, pois foram pesadas alíquotas de 1,0 g de cada biocarvão em frascos Erlenmeyer, aos quais foram adicionados 50 mL de lixiviado. Para os biocarvões 5 e 10, o ensaio foi realizado em triplicata. Os frascos permaneceram em agitação por um período de 24 horas, sendo então as amostras centrifugadas e filtradas em papel de filtro qualitativo.

5.4.1 Eficiências de adsorção

Na TABELA 18 são apresentados os resultados para o ensaio de adsorção baseado no planejamento experimental, tanto para os biocarvões aeróbios quanto para os anaeróbios, em termos de remoção de DQO, COD, cor em porcentagem, pela equação 18 e, também, capacidade de adsorção (q), calculada em função da DQO, pela equação 20. A análise estatística foi realizada para comparar as médias entre os resultados e foi aplicada entre os biocarvões pirolisados na mesma temperatura.

Observa-se que as maiores porcentagens de remoção de DQO entre os biocarvões aeróbios foi obtida para os biocarvões 3 e 4, com 21,5 % e 20,6 %. Para a cor os valores obtidos foram 25,6 % e 24,1 %, respectivamente. Para ambos os parâmetros não foi obtida diferença estatística. Por outro lado, para a remoção de COD, o biocarvão 4 apresentou melhor resultado com remoção de 28,1 %. Ressalta-se que ambos os biocarvões foram preparados na temperatura de pirólise de 850 °C. Para os biocarvões anaeróbios, pode-se destacar o biocarvão 8, que apresentou 32,3 % de remoção de DQO, 36,1 % de COD e 41,3 % de cor. Em comparação com os

valores obtidos para biocarvão 9, foi obtida diferença estatística para os valores de COD e cor.

TABELA 18 – RESULTADOS DO ENSAIO INICIAL DE ADSORÇÃO PARA OS BIOCARVÕES AERÓBIO E ANAERÓBIO E CARVÃO ATIVADO

Biocarvão Aeróbio					
Ensaio	Biocarvão	Remoção DQO (%)	q (mg g⁻¹)	Remoção COD (%)	Remoção Cor (%)
1	Bio 1	0,9 ± 4,0 ^a	0,7 ± 3,2	7,0 ± 1,9 ^a	*
2	Bio 2	8,1 ± 1,2 ^a	6,5 ± 1,0	15,9 ± 0,2 ^b	8,0 ± 0,2
3	Bio 3	21,5 ± 1,7 ^b	17,3 ± 1,4	21,6 ± 0,6 ^c	25,6 ± 1,0 ^a
4	Bio 4	20,6 ± 5,7 ^b	16,7 ± 4,6	28,1 ± 1,0 ^d	24,1 ± 1,2 ^a
5	Bio 5_1	11,1 ± 1,1 ^c	9,0 ± 0,9	17,9 ± 1,5 ^e	20,5 ± 2,7 ^b
6	Bio 5_2	10,9 ± 1,1 ^c	8,8 ± 0,9	11,4 ± 2,0 ^f	17,7 ± 1,0 ^b
7	Bio 5_3	8,4 ± 2,7 ^c	6,8 ± 2,2	18,6 ± 0,6 ^e	13,0 ± 7,7 ^b
Biocarvão Anaeróbio					
Ensaio	Biocarvão	Remoção DQO (%)	q (mg g⁻¹)	Remoção COD (%)	Remoção Cor (%)
1	Bio 6	2,8 ± 2,1 ^a	2,3 ± 1,7	7,2 ± 1,2 ^a	3,8 ± 4,8 ^a
2	Bio 7	7,6 ± 0,4 ^a	6,1 ± 0,3	8,4 ± 0,9 ^a	9,9 ± 2,9 ^a
3	Bio 8	32,3 ± 1,1 ^b	26,1 ± 0,9	36,1 ± 0,3 ^c	41,3 ± 1,4 ^b
4	Bio 9	29,4 ± 1,0 ^b	23,6 ± 0,8	30,1 ± 1,4 ^d	31,6 ± 0,2 ^c
5	Bio 10_1	7,4 ± ND	6,0 ± ND	6,1 ± 0,2 ^e	14,0 ± 2,2 ^d
6	Bio 10_2	9,0 ± 0,1 ^c	7,3 ± 0,1	7,5 ± 0,7 ^e	12,3 ± 0,5 ^d
7	Bio 10_3	6,5 ± 3,8 ^c	5,3 ± 3,1	8,4 ± 0,3 ^e	11,3 ± 1,4 ^d
Carvão Ativado					
-	-	65,4 ± 0,1	52,7 ± 0,1	70,0 ± 0,5	59,4 ± 2,4

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: valores médios ± desvio padrão, q: capacidade de adsorção, ND: não determinado, *não houve remoção. 5_1, 5_2, 5_3, 10_1, 10_2 e 10_3 se referem as amostras das triplicatas realizadas para os biocarvões 5 e 10. Letras diferentes indicam que houve diferença estatística significativa entre as porcentagens (p<0,05) pelo teste de Tukey.

Shehzad e colaboradores (2016), utilizaram biocarvão preparado a partir de manga do mar (fruta não comestível da Malásia), ativado com hidróxido de potássio e pirolisado em temperatura de 568 °C e, assim, obtiveram, uma remoção de cor do lixiviado de 66 % e de DQO de 69 %. Após otimizar as condições de dose de adsorvente (70 g L⁻¹), tempo de contato (3 horas), pH da solução (pH 11) e velocidade de agitação (200 rpm), obtiveram 95,1 % de remoção de cor e 84,9 % de DQO, valores mais expressivos do que os obtidos neste trabalho.

Chávez e colaboradores (2018) produziram biocarvão com resíduos de café, impregnados com ácido fosfórico, pirolisados a 350 °C, por um período de 3 horas. A área total de poros e o tamanho médio de poros resultantes foram, respectivamente de 4,8 m² g⁻¹ de 65 µm. Utilizando uma dose de adsorvente de 4 g L⁻¹ para o tratamento do lixiviado, os autores obtiveram 51,3 % de remoção de DQO, porcentagem também acima dos valores observados neste trabalho.

Por outro lado, Lam e colaboradores (2020), produziram biocarvão a partir de resíduos de casca de palma, por processo de micro-ondas a 700 °C e com ativação por vapor, e obtiveram um adsorvente com área superficial de 540 m² g⁻¹. Em um teste inicial de adsorção com lixiviado, utilizando uma dose de 2,5 g L⁻¹ de adsorvente, os autores obtiveram remoção de 24,2 % de DQO, valor inferior aos obtidos neste trabalho, para os biocarvões 8 e 9, por exemplo, de 32,3 % e 29,5 %, respectivamente. No entanto, após a otimização e ajuste do pH para aproximadamente 2,2 e da dose de adsorvente em 10 g L⁻¹, os autores obtiveram uma remoção de 65 % de DQO e, com dose de 0,4 g L⁻¹, capacidade máxima de adsorção de 595 mg g⁻¹.

Em relação à capacidade de adsorção (q) (TABELA 18), determinada para este ensaio de 24 horas, nas condições já citadas, o biocarvão 3, entre os biocarvões aeróbios, foi aquele que apresentou o melhor resultado em termos de adsorção de DQO, 17,3 mg g⁻¹, enquanto o biocarvão 8, entre os biocarvões anaeróbios, destacou-se, tendo apresentado capacidade de adsorção de 26,1 mg g⁻¹. Ressalta-se que os resultados obtidos nesta etapa podem ser considerados promissores, pois Shehzad e colaboradores (2016), obtiveram para a capacidade máxima de adsorção, ajustada de acordo com o modelo de Langmuir, 35,7 mg g⁻¹ para a remoção de DQO, um valor um pouco acima do obtido para o biocarvão 8.

Cabe ressaltar, que a literatura é escassa em relação ao biocarvão produzido a partir de lodo para o tratamento de lixiviado. Portanto, os exemplos citados nesta etapa da discussão dos resultados, diferem do biocarvão utilizado neste ensaio, tanto em questão da matéria prima utilizada na produção dos biocarvões, quanto aos tratamentos químicos aplicados e, também, na otimização do processo de adsorção. Condições estas, que ainda não foram exploradas nesta etapa. Sendo assim, a partir disso, evidencia-se a importância e a necessidade do tratamento do biocarvão e também da otimização das condições do processo, que podem elevar a eficiência da adsorção.

Para a adsorção com o carvão ativado, utilizando a mesma dose de 20 g L⁻¹, houve remoção de 65,4 % de DQO, 70 % de remoção de COD e 59,4 % para a cor aparente, em termos absolutos. Sem considerar as capacidades de adsorção, os valores para os biocarvões de lodo de esgoto apresentaram eficiência de remoção de matéria orgânica aproximadamente igual à metade daquela observada para o carvão ativado. Por outro lado, a eficiência para a remoção da cor foi de aproximadamente 70 % em relação à do carvão ativado. Rodríguez e colaboradores (2004) utilizando 20 g L⁻¹ de carvão ativado granular no tratamento do lixiviado, obtiveram remoção de 81 % de DQO, valor acima do obtido neste trabalho. Por outro lado, Kawahigashi e colaboradores (2014), utilizando colunas em escala de bancada com carvão ativado granular, obtiveram valores similares, de 76 % de remoção de DQO e 67 % de remoção de COT também no tratamento de lixiviado.

Ainda, visando relacionar as eficiências de adsorção com as características dos biocarvões, foram calculadas as correlações de Pearson entre as porcentagens de remoção de DQO, COD e cor com o pH, área de superfície específica, volume de poros, tamanho de poros e razão ID/IG. Os resultados são apresentados na TABELA 19.

TABELA 19 – CORRELAÇÕES DE PEARSON ENTRE AS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCÁRVÕES E SUAS EFICIÊNCIAS DE ADSORÇÃO COM O LIXIVIADO

Correlações de Pearson	DQO	COD	Cor
pH	-0,65 ¹	-0,61 ²	-0,56 ²
Área de superfície específica	0,92 ¹	0,89 ¹	0,89 ¹
Volume de poros	0,96 ¹	0,93 ¹	0,93 ¹
Tamanho de poros	-0,62 ²	-0,51 ²	-0,68 ¹
Razão ID/IG	0,82 ¹	0,74 ¹	0,87 ¹

FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Foi utilizado o teste de significância bilateral (*2-tailed test*), com nível de confiança de 95%. O índice 1 indica valor de significância menor do que 0,05 e portanto, significativo, enquanto o índice 2 indica valor de significância maior do que 0,05, portanto, não significativo.

Da TABELA 19, pode-se deduzir que para o pH, a única correlação considerada significativa é com a DQO, a qual no entanto, pode ser considerada fraca

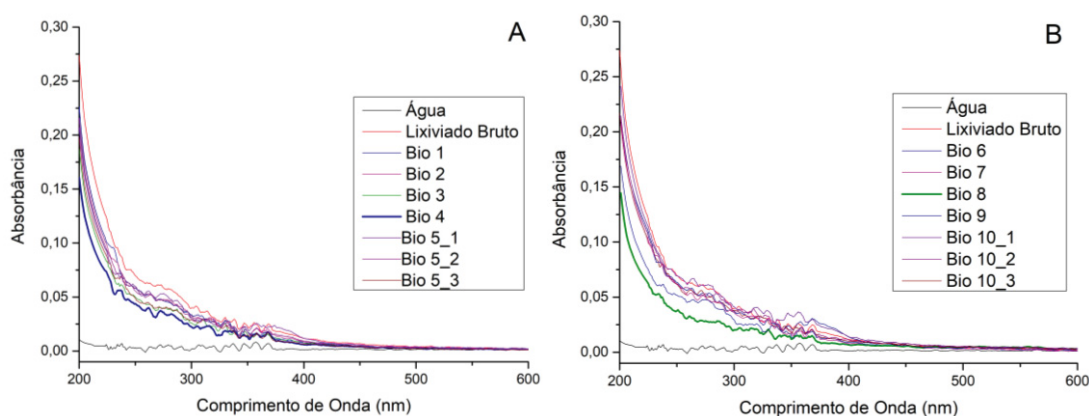
e negativa (-0,65). Por outro lado, para a área de superfície específica e volume de poros, foram observados valores próximos de 1 (todos iguais ou acima de 0,89), o que indica que a correlação é forte e positiva. Ou seja, quanto maior a área de superfície específica e volume de poros, maiores as eficiências de remoção de DQO, COD e cor.

Para o tamanho de poros, a correlação também foi moderada e negativa (-0,68), indicando que poros menores são mais favoráveis ao aumento da remoção de cor, a qual é associada à presença de partículas dissolvidas. Salienta-se que a correlação não foi significativa para a DQO e o COD. Por fim, para a razão ID/IG que representa a aromaticidade, as correlações estiveram em torno de 0,8, e podem ser consideradas significativas e fortes, indicando que o aumento da aromaticidade dos biocarvões favoreceu a remoção da matéria orgânica presente no lixiviado.

5.4.2 Análises qualitativas

Ainda avaliando os resultados dos ensaios iniciais de adsorção, na FIGURA 33 são apresentados os espectros de UV visível obtidos para o lixiviado bruto e para as amostras de lixiviado tratados, após a adsorção com os biocarvões testados.

FIGURA 33 – ESPECTROS UV VISÍVEL PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADOS APÓS ADSORÇÃO COM OS BIOCARVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Todas as amostras foram diluídas 200x. Os sufixos 1, 2 e 3, referem-se aos ensaios em triplicata realizados para os biocarvões 5 e 10

Em função dos maiores valores de absorbância, destacam-se os espectros do lixiviado bruto em vermelho, e os espectros do lixiviado tratado com os biocarvões aeróbio 4 (linha em azul escuro) (FIGURA 33A) e anaeróbio 8 (linha em verde claro)

(FIGURA 33B), em função dos menores valores de absorvância, podendo ser afirmado que ocorreu remoção da absorvância pela adsorção com os biocarvões citados.

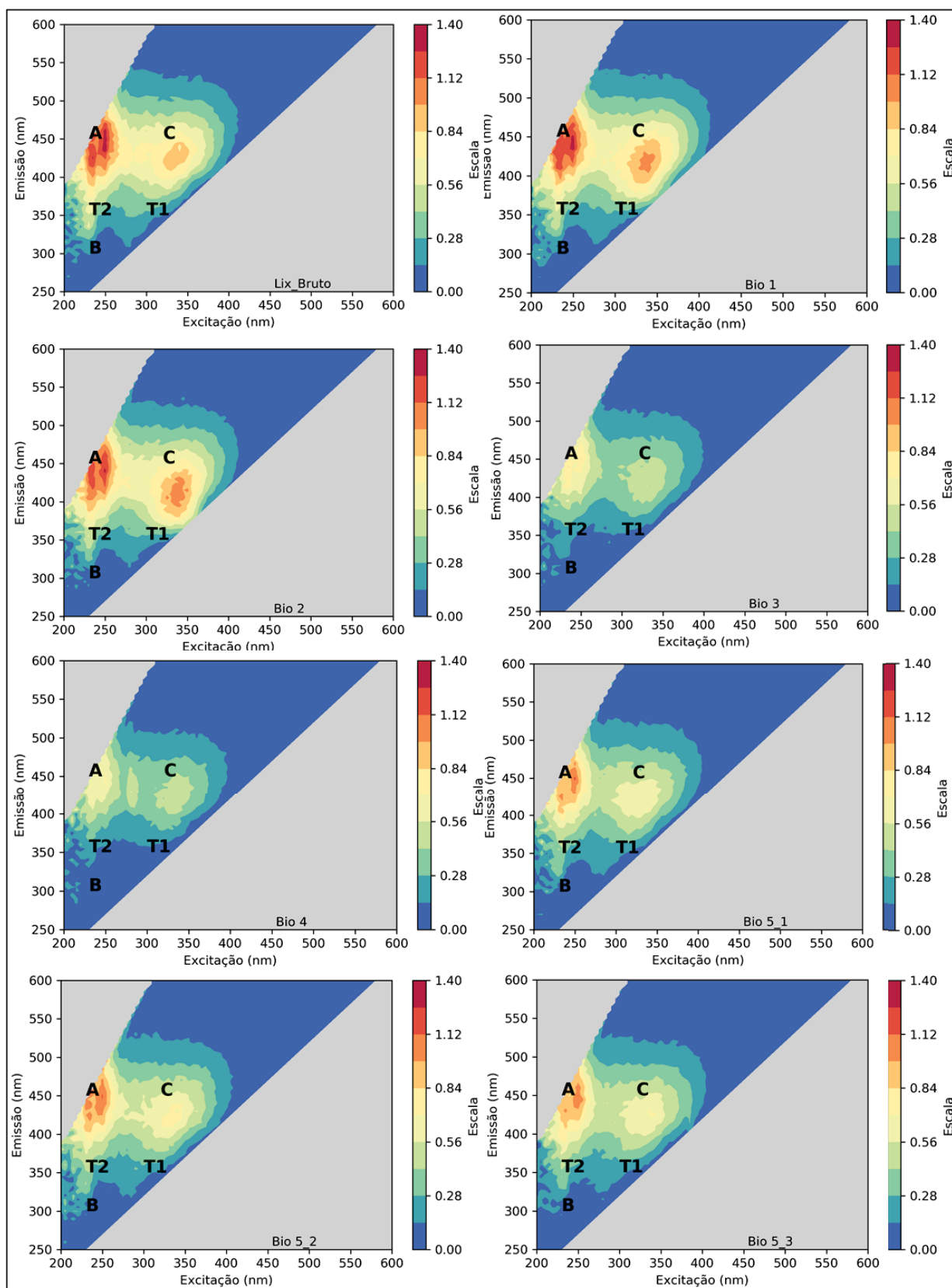
Em ambos os gráficos da FIGURA 33, observa-se que as maiores absorvâncias foram obtidas nas regiões entre 200 nm e 400 nm, o que está de acordo com os resultados apresentados por Liu e colaboradores (2015). Isso pode indicar a presença dos ácidos húmicos e fúlvicos, pois os autores analisaram os espectros de UV-Visível destes compostos no lixiviado e os espectros apresentaram maior complexidade e picos mais intensos, entre os comprimentos de onda 210 nm e 375 nm, próximos dos valores observados nesta pesquisa, quando comparados ao espectro da matéria orgânica hidrofílica. Sendo assim, as elevadas absorvâncias nos comprimentos de onda citados podem indicar a presença de muitos compostos policíclicos aromáticos e macromoléculas de matéria orgânica com carbonilas e duplas ligações conjugadas no lixiviado (LIU et al., 2015).

Na FIGURA 34 e na FIGURA 35 são apresentadas as matrizes de excitação e emissão de fluorescência (MEE) obtidas para o lixiviado bruto e para os lixiviados tratados, após a adsorção realizada com os biocarvões aeróbios e anaeróbios.

Para a adsorção com os biocarvões 1 e 2 (FIGURA 34) observou-se que não ocorreu diminuição de intensidade das bandas em comparação ao lixiviado bruto. Um ligeiro aumento até pode ser observado na banda C, semelhante aos fluoróforos de ácido fúlvico. Por sua vez, em relação aos lixiviados tratados com os biocarvões 3 e 4, observou-se redução em todas as bandas e para a condição intermediária, triplicata do biocarvão 5, ocorreu redução das bandas refratárias A e C, porém a banda A ainda apresentou intensidade elevada.

O mesmo comportamento identificado para os biocarvões aeróbios pode ser observado para os biocarvões anaeróbios (FIGURA 35). Em geral, os biocarvões produzidos na menor temperatura, 450 °C, não promoveram remoção de matéria orgânica do lixiviado suficiente para diminuir a intensidade das bandas refratárias. Por sua vez, o lixiviado tratado com os biocarvões produzidos a 850 °C apresentaram as menores intensidades das bandas, indicando que ocorreu remoção da matéria orgânica, principalmente compostos semelhantes aos ácidos húmico e fúlvico.

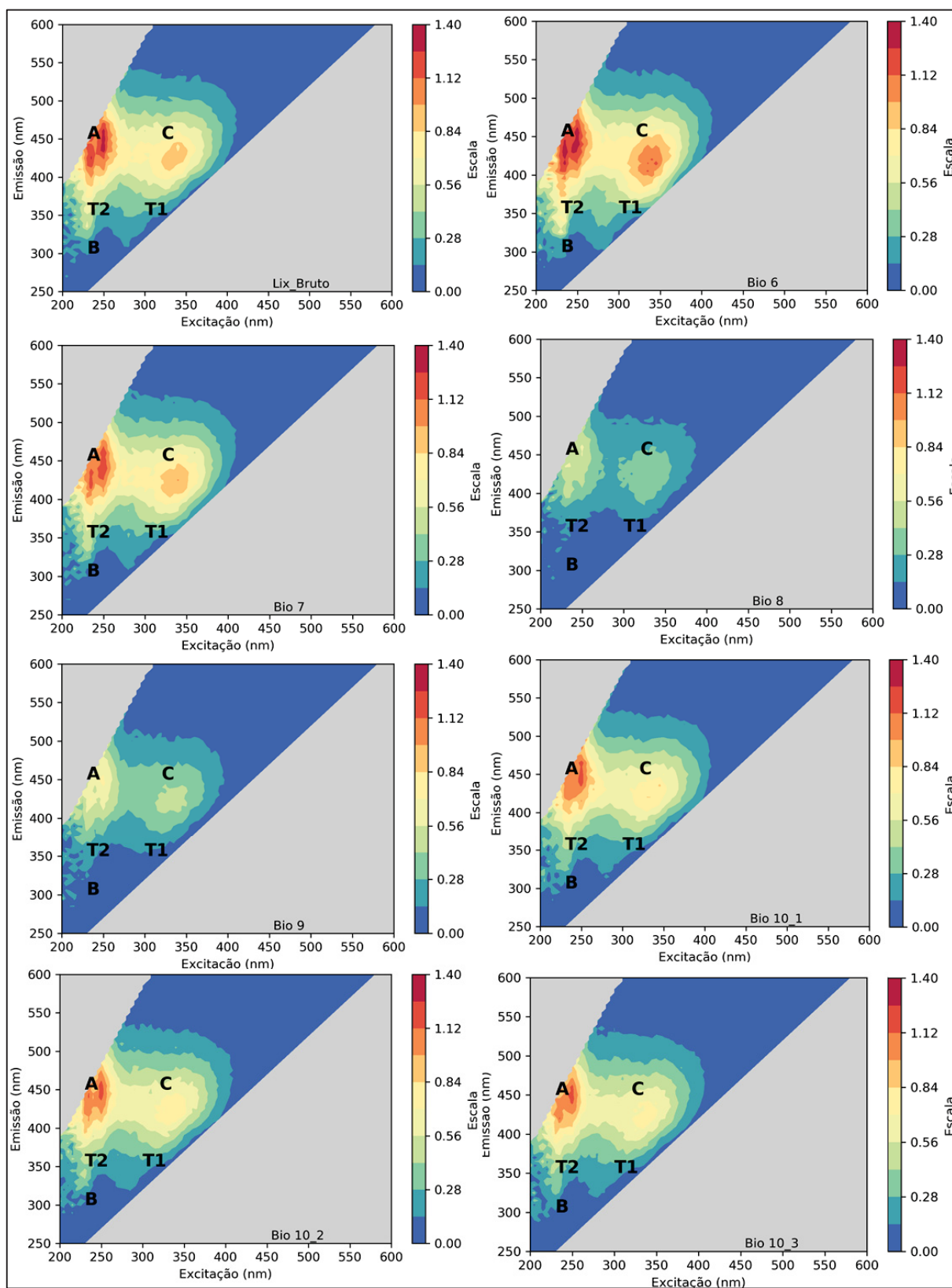
FIGURA 34 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS DE 1 A 5



FONTE: a autora (2020)

NOTA: 5_1, 5_2 e 5_3 referem-se aos ensaios realizados em triplicata para o biocárvão 5

FIGURA 35 - MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO PARA O LIXIVIADO BRUTO E LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCÁRVÕES ANAERÓBIOS DE 6 A 10



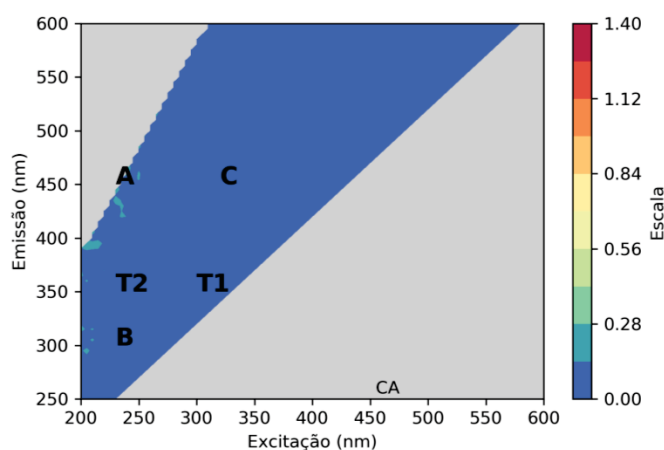
FONTE: a autora (2020)

NOTA: 10_1, 10_2 e 10_3 referem-se aos ensaios realizados em triplicata para o biocárvão 10

Os lixiviados tratados com os biocarvões produzidos a 650 °C apresentaram redução mais expressiva na banda do ácido fúlvico, sendo que a banda A, do ácido húmico, permaneceu com intensidade elevada.

Na FIGURA 36 é apresentada a MEE obtida para a amostra de lixiviado após a adsorção em carvão ativado. Ressalta-se a elevada remoção da matéria orgânica em todas as bandas apresentadas, remoção superior àquela obtida com os biocarvões 3, 4, 8 e 9, os quais apresentaram os melhores desempenhos. A elevada remoção de matéria orgânica está de acordo com a também elevada remoção de COD de 70 %, alcançada pelo tratamento com o carvão ativado.

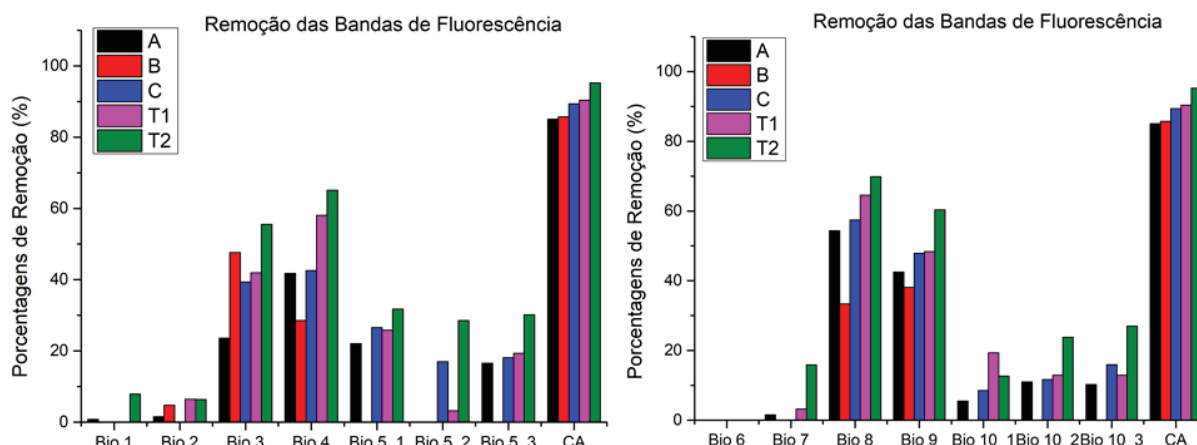
FIGURA 36 – MATRIZ DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO OBTIDA PARA O LIXIVIADO TRATADO COM CARVÃO ATIVADO (CA)



FONTE: a autora (2020)

Na FIGURA 37 são apresentadas as porcentagens de remoção dos picos de fluorescência A, B, C, T1 e T2, obtidos a partir das matrizes de excitação e emissão, para os lixiviados tratados com os biocarvões e para o lixiviado tratado com carvão ativado (CA). Observa-se que as maiores porcentagens de remoção foram obtidas para os biocarvões 3, 4, 8 e 9. No entanto, entre os biocarvões aeróbios, destaca-se o Bio 4 e entre os anaeróbios, o Bio 8, os quais apresentaram as maiores remoções para todas as bandas, com exceção da banda B. Portanto, estes biocarvões foram considerados os mais adequados para a remoção da matéria orgânica recalcitrante do lixiviado do aterro sanitário, sendo os que mais se aproximaram do resultado obtido para o carvão ativado.

FIGURA 37 – PORCENTAGENS DE REMOÇÃO DOS PICOS DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS NAS MEE DO LIXIVIADO TRATADO COM OS BIOCARVÕES E COM O CARVÃO ATIVADO



FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Bio 1 a 10: lixiviado tratado com os biocarvões de 1 a 10, sendo que 5_1, 5_2, 5_3, 10_1, 10_2 e 10_3 referem-se aos ensaios em triplicata realizados para os biocarvões 5 e 10. Banda A= ácido húmico, C= ácido fúlvico, B= tirosina, T1 e T2= triptofano C.A: carvão ativado

Na TABELA 20 são apresentados os índices de absorvância UV-Visível e de fluorescência calculados para o lixiviado após cada ensaio de adsorção com biocarvão e, também, para o lixiviado bruto e para o lixiviado tratado com carvão ativado. De acordo com Ma e colaboradores (2021) valores de aproximadamente 20 L g⁻¹ obtidos para o A285 (razão entre absorvância em 285 nm e o COD) e acima de 4,4 (mg.m)⁻¹ para o SUVA (razão entre a absorvância em 254 nm e o COD), indicam que a matéria orgânica tem característica refratária e de estrutura aromática, enquanto valores de SUVA menores que 1,2 indicariam a predominância de matéria orgânica com características lábeis.

Os valores obtidos para o A285 estão entre 21,03 L g⁻¹ e 30,41 L g⁻¹, indicando a presença de carbono majoritariamente refratário. Para o SUVA, os valores variaram entre 2,54 (mg m)⁻¹ a 3,57 (mg m)⁻¹ sugerindo a presença de estruturas aromáticas. O índice A300/A400 é inversamente proporcional ao grau de humificação e ao grau de condensação, sendo que valores entre 2,67 e 3,10 podem indicar ácido húmico e valores entre 5,14 e 7,03 ácido fúlvico (CLARET et al., 2003; LI e HUR, 2017; CHEN et al., 2020). Para este parâmetro a maioria dos valores ficaram abaixo de 5, sendo assim, pode-se inferir que na maioria das amostras havia presença de ácido húmico. Da mesma forma, o índice A250/A365 é inversamente proporcional ao peso molecular e a aromaticidade (PEURAVUORI; PIHLAJA 1997; LI; HUR, 2017). Salienta-se que os valores variaram entre 2,05, para o lixiviado tratado com biocarvão 9, que pode ser

considerada a amostra com maior peso molecular e aromaticidade; e 5,31, que representa a amostra com menor peso molecular e aromaticidade, lixiviado tratado com biocarvão 5.

TABELA 20 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS LIXIVIADOS TRATADOS

Índices	A 285 (g L ⁻¹)	SUVA (mg.m) ⁻¹	A300/A400	A250/A365	HIX
Lix Bruto	24,14	3,14	3,48	4,38	9,46
Bio 1	21,03	2,88	6,07	4,07	10,02
Bio 2	25,24	3,13	4,00	2,71	10,54
Bio 3	23,27	2,54	3,79	5,17	9,78
Bio 4	23,49	2,71	3,90	3,13	11,48
Bio 5_1	30,41	3,16	2,72	2,83	9,92
Bio 5_2	23,08	3,01	3,36	5,31	9,78
Bio 5_3	22,49	2,62	5,52	4,21	9,76
Bio 6	23,25	2,95	3,78	4,04	7,23
Bio 7	22,77	3,10	4,63	3,32	9,68
Bio 8	21,37	2,77	2,85	2,91	11,32
Bio 9	25,44	3,42	2,14	2,05	10,18
Bio 10_1	26,95	3,57	3,32	2,56	9,62
Bio 10_2	25,94	2,97	3,61	4,75	10,00
Bio 10_3	24,34	3,20	3,79	3,97	10,35
C.A	25,72	2,70	2,18	2,13	6,13

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: Lix Bruto: lixiviado antes da adsorção. Bio 1 a 10: lixiviado tratado com os biocarvões de 1 a 10, sendo que _1, _2 e _3 referem-se aos ensaios em triplicata realizados para os biocarvões 5 e 10. C.A: carvão ativado. Interpretação dos valores: A285 ~ 20 g/L, matéria orgânica de carbono orgânico refratário ou compostos fúlvicos; SUVA > 4,4 (mg.m)⁻¹, predominância de características refratárias; A300/A400: inversamente proporcional ao grau de humificação; A250/A365: inversamente proporcional ao peso molecular e aromaticidade; FR > 1,8, origem alóctone antrópica; HIX entre 6 e 10, importante característica húmica.

O Índice de Humificação (HIX) representa o grau de humificação, sendo que valores entre 6 e 10 revelam uma importante característica húmica e valores acima de 16, indicam forte característica húmica com contribuição pedogênica (HUGUET et al., 2009; MA et al., 2021). Para todas as amostras de lixiviado foram obtidos valores maiores do que 6 chegando até a 11,32, o que indica uma importante característica húmica.

Em geral, para os índices de UV-Vis e de fluorescência não foram observadas grandes variações nas amostras tratadas, em relação ao lixiviado bruto, e não foi possível estabelecer um padrão de alteração entre as amostras tratadas, pois os

valores variaram bastante, podendo-se sugerir que as características de aromaticidade, peso molecular e humificação do lixiviado não foram consideravelmente alteradas após o processo de adsorção.

Na TABELA 21 são apresentados os dados do planejamento experimental para o ensaio de adsorção dos biocarvões preparados. Neste ensaio, o desvio de efeito foi calculado a partir do desvio padrão da triplicata do ponto central. Para estes cálculos, foi utilizada como resposta as porcentagens de remoção da DQO e do COD.

TABELA 21 – DADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA O ENSAIO COM OS BIOCÁRVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS

Biocarvões Aeróbios						
Ensaio	t	T	t x T	Biocarvão	Resposta Remoção DQO (%)	Resposta Remoção COD (%)
1	-	-	+	Bio 1	0,9	6,9
2	+	-	-	Bio 2	8,1	13,8
3	-	+	-	Bio 3	21,5	21,6
4	+	+	+	Bio 4	20,6	28,1
5	0	0	0	Bio 5_1	11,1	17,9
6	0	0	0	Bio 5_2	10,9	11,5
7	0	0	0	Bio 5_3	8,4	18,7
Efeito global do tempo (t)					+ 3,2 ± 1,5	+6,7 ± 4,0
Efeito global da temperatura (T)					+ 16,6 ± 1,5	+14,4 ± 4,0
Efeito de segunda ordem (T x t)					- 4,0 ± 1,5	-0,2 ± 4,0
Biocarvões Anaeróbios						
Ensaio	t	T	t x T	Biocarvão	Resposta Remoção DQO (%)	Resposta Remoção COD (%)
1	-	-	+	Bio 6	2,8	7,2
2	+	-	-	Bio 7	7,6	8,4
3	-	+	-	Bio 8	32,3	36,1
4	+	+	+	Bio 9	29,4	30,1
5	0	0	0	Bio 10_1	7,4	6,1
6	0	0	0	Bio 10_2	9,0	7,5
7	0	0	0	Bio 10_3	6,5	8,4
Efeito global do tempo (t)					+ 0,9 ± 1,2	-2,4 ± 1,2
Efeito global da temperatura (T)					+ 25,7 ± 1,2	+25,3 ± 1,2
Efeito de segunda ordem (T x t)					- 3,9 ± 1,2	-3,6 ± 1,2

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: (t): tempo, (T): temperatura. 5_1, 5_2, 5_3, 10_1, 10_2, 10_3 se referem as amostras da triplicata realizada para os biocarvões 5 e 10

Para o ensaio com biocarvões aeróbios, analisando-se os efeitos das variáveis, observou-se que a mudança do tempo (t), do nível (-) para o nível (+), provocou um ganho ou um efeito de 7,2% na remoção da DQO entre os biocarvões 1 e 2.

Entretanto, como resultado da alteração de temperatura (T) do nível (-) para o nível (+), entre os biocarvões 1 e 3 ocorreu aumento ou efeito de 20,6% na remoção da DQO. A partir da média aritmética dos efeitos, podem ser obtidos os efeitos globais de cada variável e, também, os efeitos de interação entre as duas variáveis (efeitos de segunda ordem).

Analisando os valores, observou-se que para os biocarvões aeróbios, o tempo exerceu um efeito positivo sobre a resposta da remoção de DQO e do COD. O efeito da temperatura, no entanto, foi maior e o efeito da interação entre tempo e a temperatura, foi negativo, e não significativo para o COD.

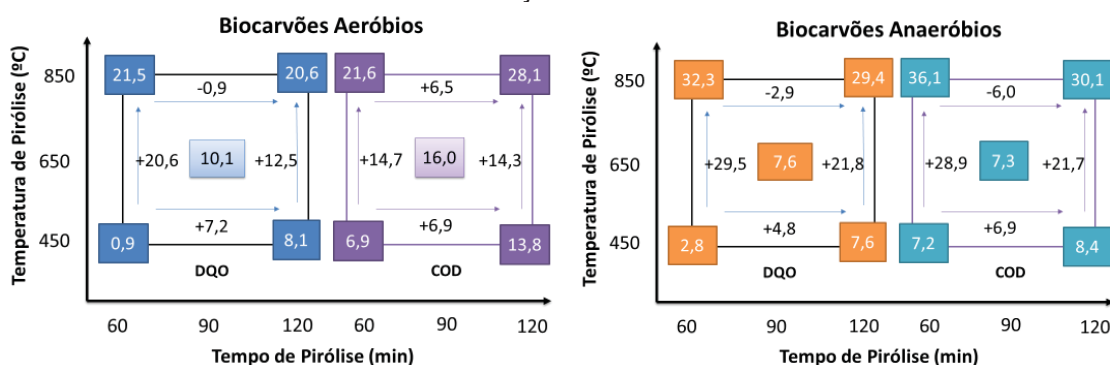
Comportamento semelhante pode ser observado para o ensaio com os biocarvões anaeróbios, pois ao aumentar o nível de t do menor (-) para o maior (+), ocorreu um ganho na remoção de DQO, ou um efeito, de 4,8%, entre os biocarvões 6 e 7. Entretanto, ao alterar T do nível (-) para o nível (+), o aumento foi de 29,5% entre os biocarvões 6 e 8. Os efeitos globais ou médios das variáveis também foram calculados com base na média aritmética.

Em função dos cálculos dos efeitos apresentados, observou-se que o efeito do tempo de pirólise (t) não foi significativo, pois foi menor que o desvio do efeito apresentado. O efeito da temperatura (T), assim como para o ensaio com os biocarvões aeróbios, foi o mais significativo. O efeito da interação entre as variáveis apresentou-se novamente negativo e significativo.

De maneira geral, os efeitos de segunda ordem, que avaliam a influência do tempo e da temperatura de pirólise juntos, no processo de adsorção, explicam o porquê de nem sempre o melhor resultado ser obtido nas condições mais elevadas, ou níveis maiores de tempo e temperatura. No caso da remoção de DQO, tanto para os biocarvões aeróbios quanto para os anaeróbios, a melhor condição foi observada no menor nível de tempo e maior nível de temperatura.

Na FIGURA 38 é apresentada uma síntese do estudo do planejamento fatorial realizado para os biocarvões aeróbios e anaeróbios, apresentando uma interpretação geométrica dos resultados, considerando as eficiências de remoção, para as análises de DQO e COD.

FIGURA 38 – REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA REMOÇÃO DE DQO E COD



FONTE: a autora (2021)

NOTA: valores nos quadrados indicam as eficiências de remoção de DQO e COD em porcentagem (%), e valores que acompanham as setas, indicam os efeitos.

Conforme apresentado na FIGURA 38, para os biocarvões aeróbios, o aumento do tempo de pirólise de 60 minutos para 120 minutos, elevou em 6,9% a porcentagem de remoção de COD. O efeito da temperatura de pirólise, no entanto, foi mais significativo, conforme demonstrado acima, pois o aumento da temperatura de 450 °C para 850 °C provocou aumentos de porcentagem de remoção de COD, de 14,7% e 14,3% para os tempos de 60 minutos e 120 minutos, respectivamente. O ponto central está representado no centro do gráfico, pela média dos valores obtidos na condição de 90 minutos e 650 °C.

Por outro lado, para os biocarvões anaeróbios, observa-se que o aumento de tempo de 60 minutos para 120 minutos, nas temperaturas de 450 °C e 850 °C, provocou um aumento de 6,9 % e uma diminuição de 6,0 %, respectivamente, na remoção da concentração do COD do lixiviado. O aumento da temperatura de pirólise, no entanto, gerou um aumento de 28,9 % na remoção da COD, no tempo de 60 minutos e de 21,7 % no tempo de 120 minutos. Igualmente o ponto central está representado pela média da triplicata e foi obtida uma remoção de 7,3% na temperatura de 650 °C e tempo de 90 minutos.

A partir dos ensaios realizados, evidencia-se a importância do planejamento fatorial para a otimização de experimentos e interpretação dos resultados, sendo que as condições ótimas, ou seja, as maiores remoções de DQO e COD do lixiviado, pelo processo de adsorção com biocarvão, foram obtidas para o menor (-) tempo (t) e maior (+) temperatura de pirólise (T), condições que são representadas pelos biocarvões 3 e 8, com exceção da remoção de COD para os biocarvões aeróbios, situação na qual

a maior remoção foi obtida no maior (+) tempo e na maior (+) temperatura de pirólise, pelo biocarvão 4.

5.4.3 Avaliação da influência da lavagem do biocarvão em água no processo de adsorção

Tendo em vista que pode ocorrer a liberação de elementos solúveis e compostos orgânicos e inorgânicos dos biocarvões para o solo e meio aquoso (AGRAFIOTI et al., 2013; PRADO, 2018), foi investigada a dissolução de substâncias a partir do contato dos biocarvões com a água. Para isso, foi realizado um teste utilizando água destilada, seguindo os mesmos procedimentos do teste de adsorção. A liberação de compostos foi avaliada mediante concentração da DQO. Os resultados são apresentados na TABELA 22.

TABELA 22 – DISSOLUÇÃO DE DQO DOS BIOCARVÕES EM ÁGUA

Biocarvão Aeróbio				
Ensaio	Biocarvão	Liberação de DQO (mg L⁻¹)	Adsorção de DQO (%)	Adsorção Corrigida de DQO (%)
1	Bio 1	15,9 ± 11,1	0,9	1,8
2	Bio 2	26,1 ± 2,2	8,1	9,7
3	Bio 3	16,7 ± 2,3	21,5	22,5
4	Bio 4	3,0 ± 10,3	20,6	20,8
5	Bio 5_1	9,0 ± ND	11,1	11,7
6	Bio 5_2	16,7 ± 1,3	10,9	11,9
7	Bio 5_3	6,5 ± 3,7	8,4	8,8
Biocarvão Anaeróbio				
Ensaio	Biocarvão	Liberação de DQO (mg L⁻¹)	Adsorção de DQO (%)	Adsorção Corrigida de DQO (%)
1	Bio 6	78,8 ± 4,6	2,8	7,7
2	Bio 7	26,7 ± 1,6	7,6	9,2
3	Bio 8	5,7 ± 2,3	32,3	32,7
4	Bio 9	15,8 ± 9,1	29,4	30,3
5	Bio 10_1	15,1 ± 1,5	7,4	8,3
6	Bio 10_2	22,4 ± 0,6	9,0	10,4
7	Bio 10_3	10,9 ± 5,9	4,4	3,7

FONTE: a autora (2020)

NOTAS: matéria orgânica representada pelos valores de DQO analisados. 5_1, 5_2, 5_3, 10_1, 10_2 e 10_3 se referem aos ensaios realizados em triplicata para os biocarvões 5 e 10.

De maneira geral, para os biocarvões pirolisados na menor temperatura, 450 °C, foram obtidas as maiores concentrações de DQO em água. Os biocarvões que apresentaram as menores concentrações de matéria orgânica em água, foram o biocarvão aeróbio 4, com 3,0 mg L⁻¹ de DQO, e o biocarvão anaeróbio 8, com 5,7 mg L⁻¹ de DQO, pirolisados em 850 °C, justamente os biocarvões que apresentaram os melhores desempenhos na adsorção.

A partir dos dados de dissolução da DQO em água, para auxiliar na interpretação dos resultados, foram calculadas as porcentagens de adsorção de DQO corrigidas, ou seja, quanto os biocarvões poderiam ter adsorvido de matéria orgânica, se não tivessem liberado as quantidades determinadas de matéria orgânica, ou de certa forma, quais seriam as porcentagens reais de adsorção. Na TABELA 22, foram incluídos os valores de remoção de matéria orgânica (DQO) na adsorção a fim de facilitar a observação.

Tanto para os biocarvões aeróbios quanto para os anaeróbios pouca diferença pode ser observada entre as porcentagens de adsorção e as porcentagens de adsorção corrigidas de DQO. As maiores diferenças foram observadas para os biocarvões produzidos na temperatura de 450 °C como, por exemplo, o biocarvão 1, que apresentou remoção de DQO de 0,9 %, mas a porcentagem de adsorção poderia ter alcançado 1,7 %, se não houvesse a liberação de substâncias em água; e o biocarvão 6, que removeu 2,8 % de DQO, e, da mesma forma, poderia ter sido obtido 7,5 % de remoção, removendo-se a interferência da dissolução de compostos pelo biocarvão.

Para os demais biocarvões analisados, a diferença máxima obtida entre as porcentagens de adsorção e de adsorção corrigida foi de 2,2 %. Dessa forma, considera-se que a liberação da DQO em água pelos biocarvões não ocorreu de forma relevante, que pudesse alterar o resultado dos testes de adsorção nem alterar a escolha do biocarvão mais adequado em função do desempenho na remoção da matéria orgânica recalcitrante. No entanto, a partir de enxágues sucessivos dos biocarvões em água, podem ser liberadas substâncias solúveis e pequenas partículas aderidas, podendo melhorar levemente a sua eficiência de adsorção, sendo recomendado este procedimento, o qual foi adotado na etapa seguinte de preparação de biocarvão.

5.5 TRATAMENTOS E TESTES DE ADSORÇÃO COM OS BIOCARVÕES TRATADOS

Após a avaliação de todos os testes e caracterizações da etapa anterior (Item 6.4), em uma segunda etapa de pirólise, foram produzidos novamente o biocarvão 4, utilizando lodo aeróbio, por 120 minutos, e o biocarvão 8, com lodo anaeróbio, com tempo de pirólise de 60 minutos, ambos na temperatura por 850 °C. Os rendimentos obtidos após a pirólise foram de 31,4 % e 44,73 %, respectivamente, valores um pouco abaixo dos obtidos na etapa anterior de pirólise, que foram de 34,9 % para o biocarvão 4, e 45,3 % para o biocarvão 8.

Ambos os biocarvões produzidos foram lavados com água pura e então submetidos aos diferentes tratamentos testados. Na TABELA 23 são apresentados os resultados do segundo teste de adsorção que avaliou os novos biocarvões 4 e 8 após lavagem em água, lavagem ácida e adição de base, na adsorção com lixiviado da coleta P2.

Observou-se que a lavagem ácida foi o tratamento mais bem sucedido, pois promoveu o aumento da eficiência de adsorção, tanto para o biocarvão 4 quanto para o biocarvão 8, tendo sido observadas remoções de 54,1 % e 40,2 % para a DQO; 50,0 % e 38,0 % para o COD e 80,1 % e 54,2 % para cor, respectivamente, sendo observada diferença estatística em relação as outras condições para os três parâmetros.

TABELA 23 – RESULTADOS DO 2º TESTE DE ADSORÇÃO, COM OS BIOCARVÕES TRATADOS

Biocarvão	Tipo de Tratamento	% Remoção DQO	% Remoção COD	% Remoção Cor
4	Lavagem em água	38,1 ± 3,5 ^a	33,9 ± 5,0 ^a	51,3 ± 4,2 ^a
4	Lavagem ácida 1:50	54,1 ± 0,6^b	50,0 ± 0,8^b	80,1 ± 3,7^b
4	Adição base	38,3 ± 1,2 ^a	33,7 ± 1,8 ^a	48,0 ± 0,9 ^a
8	Lavagem em água	33,9 ± 0,9 ^a	29,6 ± 0,1 ^a	41,0 ± 2,2 ^a
8	Lavagem ácida 1:50	40,2 ± 1,1^b	38,0 ± 1,0^b	54,2 ± 0,8^b
8	Adição base	27,0 ± 1,3 ^c	27,5 ± 2,3 ^a	31,3 ± 0,6 ^c

FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Biocarvão 4 aeróbio, biocarvão 8 anaeróbio. Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre as médias dos biocarvões 4 e 8 ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados encontrados estão de acordo com os de Wang e Liu (2017), que também utilizaram lavagem ácida com HCl 0,1 M e, segundo os autores, o procedimento promove a remoção dos compostos solúveis, e também, a remoção das cinzas que preenchem os poros dos biocarvões, aumentando a área de superfície específica e promovendo aumento na capacidade de remoção dos poluentes. De acordo com Sun et al. (2013), com a lavagem ácida com HCl 0,1 M, alguns nutrientes, sais e compostos solúveis de potássio, carbonato e matéria orgânica dissolvida também podem ser removidos, o que pode prevenir impactos à adsorção de poluentes causada por tais compostos.

Por outro lado, para o biocarvão 4, a adição de base, na qual o valor do pH foi ajustado para 9,7, foram obtidos resultados estatisticamente iguais ao biocarvão lavado apenas em água, ambos apresentando cerca de 38 % de remoção da DQO; 33 % para remoção de COD e 50 % de remoção de cor. Para biocarvão 8, com adição de base, foram obtidas porcentagens de remoção abaixo dos valores obtidos para a simples lavagem em água, sendo 27 % para remoção da DQO; 27,5 % de COD e 31,3 % de cor, contra cerca de 34 % para DQO, 30 % para COD e 40 % para cor, obtidos com a lavagem em água.

Sendo assim, a elevação do pH dos biocarvões para 9,7, acima dos valores obtidos para o pH_{pcz}, que foram de 8,3 para o biocarvão 4 e 5,6 para o biocarvão 8, não apresentou resultados satisfatórios. Teoricamente, quando se tem uma solução com pH abaixo do pH_{pcz}, como o lixiviado, que apresenta pH em torno de 9,0, a superfície do biocarvão estará carregada positivamente, atraindo moléculas negativas, como o ácido húmico, por exemplo. Uma condição que pode explicar a piora no resultado é que os próprios íons de Na⁺ e OH⁻ adicionados podem ter ligado aos sítios positivos e negativos do biocarvão. O OH⁻ pode neutralizar os sítios ácidos do biocarvão, diminuindo a atração entre o biocarvão e o lixiviado. Ainda, podem bloquear os poros, dificultando a ligação posterior dos compostos presentes no lixiviado. Outra possibilidade, é que a quantidade de base adicionada não tenha sido suficiente para modificar todas as cargas da superfície do biocarvão.

A partir destas considerações, para ambos os biocarvões, foram testados os tratamentos ácido e básico, subsequentes à lavagem ácida e adição de base realizada anteriormente. Para o biocarvão 8, foi testado também os tratamentos ácido e básico isolados e, para o biocarvão 4, a lavagem ácida nas proporções de 1:10 e 1:25. A

aplicação do tratamento ácido e básico em concentrações mais elevadas (1 M), teve como objetivo potencializar os resultados obtidos com a lavagem ácida e com a adição de base. Para fins de comparação, uma análise com carvão ativado foi novamente realizada. Os resultados após o terceiro teste de adsorção com lixiviado são apresentados na TABELA 24.

Para as lavagens ácidas nas proporções de 1:10 e 1:25, às quais o biocarvão 4 foi submetido, foram obtidas remoções de 41 % e 39,3 % da DQO, 32,4 % e 35 % de COD e 62,2 % e 59,6 % de cor, respectivamente, não sendo observada diferença estatística para a DQO e para a cor. Estas porcentagens não atingiram os valores obtidos para a lavagem ácida na proporção de 1:50, realizada na etapa anterior. Portanto, a partir deste teste com o biocarvão 4, deduz-se que as outras duas proporções testadas são menos adequadas para o tratamento.

TABELA 24 – TERCEIRO TESTE DE ADSORÇÃO COM OS BIOCARVÕES TRATADOS

Biocarvão	Tipo de Tratamento	% Remoção DQO	% Remoção COD	% Remoção Cor
4	Lavagem ácida 1:25	41,0 ± 1,0 ^a	32,4 ± 0,9 ^a	62,2 ± 2,9 ^a
4	Lavagem ácida 1:10	39,3 ± 3,1 ^a	35,0 ± 1,1 ^b	59,6 ± 0,3 ^a
4	Lavagem ácida 1:50 + Tratamento ácido	61,1 ± 1,5^b	56,5 ± 1,5^c	88,0 ± 4,9^b
4	Adição base + Tratamento básico	47,2 ± 0,7 ^c	45,0 ± 0,7 ^d	53,9 ± 1,5 ^c
8	Tratamento ácido	44,1 ± 2,6 ^a	41,0 ± 0,7 ^a	66,9 ± 0,6 ^a
8	Tratamento básico	32,6 ± 2,9 ^b	32,4 ± 1,8 ^b	38,0 ± 0,2 ^b
8	Lavagem ácida 1:50 + Tratamento ácido	50,2 ± 0,5 ^c	45,9 ± 0,6 ^c	77,4 ± 0,7 ^c
8	Adição de base + Tratamento básico	34,0 ± 1,3 ^b	32,6 ± 1,8 ^b	33,7 ± 2,7 ^b
Carvão Ativado	-	75,4 ± 0,6	74,6 ± 0,9	92,7 ± 2,0

FONTE: a autora (2021)

NOTA: Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre as médias ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os tratamentos ácido e básico aplicados diretamente ao biocarvão 8 apresentaram como resultados, após a adsorção, remoções de 44,1 % e 32,6 % da DQO; 41 % e 32,4 % de COD e 66,9 % e 38 % de cor, respectivamente. Observa-se que o tratamento ácido foi mais eficiente que o básico, no entanto, da mesma forma,

não ultrapassou as porcentagens obtidas com a lavagem ácida na proporção de 1:50 realizada na etapa anterior.

Diante disso, foi testado o tratamento ácido subsequente à lavagem ácida na proporção de 1:50 para ambos os biocarvões e também o tratamento básico subsequente à adição de base. A melhor condição obtida foi para o biocarvão 4, submetido a lavagem ácida de 1:50 e posteriormente ao tratamento ácido, o qual promoveu no teste de adsorção uma remoção de 61,1 % da DQO; 56,6 % de COD e 88 % de cor. Segundo Costa Neto e colaboradores (2018), que utilizaram tratamento ácido com HCl 1 M em biocarvão de lodo de esgoto, o processo também favoreceu a formação de poros, tendo contribuído para melhorar o acesso aos sítios de adsorção.

Conseqüentemente, por ter apresentado o melhor resultado, a lavagem ácida seguida do tratamento ácido foi, a condição que mais se aproximou das remoções obtidas pelo carvão ativado em pó, que foram de 75,4 % para DQO; 74,6 % para COD e 92,7 % para cor. Utilizando o carvão ativado granular, Kawahigashi e colaboradores (2014) e Pedro-Cedillo e colaboradores (2015) obtiveram remoções da DQO de lixiviado de 76 % e 89,7 %, respectivamente, e remoções de cor de 92,4 % e 100 %, valores próximos aos obtidos nesta pesquisa.

Sendo assim, apesar do biocarvão 8 também ter apresentado uma resposta positiva aos tratamentos propostos, considerou-se que a resposta do biocarvão aeróbio 4 foi mais efetiva, tendo sido este o escolhido para a continuação dos experimentos.

Para a produção de maiores quantidades de biocarvão, foi realizada uma nova etapa de pirólise. Nesta etapa foram realizadas 3 bateladas totalizando 10 cadinhos, utilizando lodo aeróbio, com temperatura de pirólise de 850 °C, por 2 horas. O rendimento médio foi de 33,8 %, valor intermediário para as pirólises realizadas anteriormente nas mesmas condições, que foram de 31,4 % e 34,9 %.

O novo biocarvão preparado também foi submetido a teste de adsorção com lixiviado. Foram testadas a lavagem com água, tratamento com ácido (condição que só havia sido testada com o biocarvão 8) e, lavagem ácida na proporção 1:50 seguida de tratamento ácido, melhor condição obtida no teste anterior. A condição utilizando tratamento ácido seguido de lavagem ácida também foi testada. Os resultados são apresentados na TABELA 25.

TABELA 25 – QUARTO TESTE DE ADSORÇÃO COM BIOCÁRVÕES TRATADOS

Biocarvão	Condição testada	% Remoção DQO	% Remoção Cor	% Remoção Abs254
4	Lavagem água	32,7 ± 0,8 ^a	42,7 ± 2,5 ^a	43,0 ± 0,8 ^a
4	Tratamento ácido	41,7 ± 0,8 ^b	52,7 ± 0,8 ^b	54,1 ± 1,1 ^b
4	Lavagem ácida + tratamento ácido	57,0 ± 0,6 ^c	81,8 ± 1,1 ^c	76,3 ± 0,9 ^c
4	Tratamento ácido + lavagem ácida	53,9 ± 1,1 ^d	80,8 ± 1,2 ^c	75,1 ± 1,0 ^c

FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Abs254: absorvância em 254 nanômetros. Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os valores ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey

Para o novo biocarvão 4 lavado com água, foram obtidas remoções de 32,7 % da DQO; 42,7 % de cor e 43 % de absorvância em 254 nm. Observou-se que o desempenho do novo biocarvão ficou próximo, mas não se igualou, ao desempenho do biocarvão 4 lavado com água da etapa anterior, para o qual foram obtidas remoções de 38,1 % da DQO e 51,3 % de cor.

O tratamento ácido e o tratamento ácido seguido de lavagem ácida melhoraram as eficiências de remoção. No entanto, novamente a melhor condição foi observada para o biocarvão que passou inicialmente pela lavagem ácida e em seguida de tratamento ácido, tendo sido obtidos 57 % de remoção da DQO; 81,8 % de cor e 76,3 % de absorvância em 254 nm, condição que, da mesma forma, aproximou-se do resultado da etapa anterior. Para a aplicação do tratamento ácido antes da lavagem ácida, somente foi observada diferença estatística na remoção da DQO, que foi menor do que a apresentada pela lavagem ácida seguida do tratamento ácido.

Luo e colaboradores (2019) também avaliaram a taxa de remoção de poluentes do lixiviado com base na adsorção ultravioleta em 254 nm. Utilizando biocarvão de casca de arroz pirolisado a 400 °C e lixiviado diluído 12,5 vezes, obtiveram remoção de 0,8 % de absorvância em 245 nm. Após tratamentos consecutivos com HCl (6 M) e NaOH (3 M) seguido de impregnação/ativação com ácido fosfórico, a remoção obtida foi de 92,4 %, valor acima do obtido nesta pesquisa, para a lavagem ácida seguida de tratamento ácido, igual a 76,3 %, para o tratamento do lixiviado sem diluição.

Além da remoção dos poluentes do lixiviado obtidas após o processo de adsorção com os diferentes tipos de biocarvão tratados, também foi observada significativa remoção do odor característico do lixiviado. Esta constatação também foi apresentada por Luo e colaboradores (2019), que consideraram que o odor pútrido do lixiviado apresentava-se enfraquecido após ser tratado com biocarvão ativado, se comparado ao biocarvão sem nenhum tratamento. Fang e colaboradores (2012) analisaram poluentes odoríferos em um aterro sanitário da China, e foram identificados amônia, compostos de enxofre, compostos oxigenados, aminas e ácidos graxos em diversas áreas do aterro, incluindo a área do lixiviado. Outra forma de avaliar o odor, além da análise química, é pelo estudo olfatométrico, que avalia a concentração e a intensidade do odor. Wu e colaboradores (2018) realizaram este estudo em um aterro sanitário também da China, e indicaram que a área de coleta do lixiviado, juntamente com a área de despejo dos resíduos sólidos, foram as fontes de odor mais problemáticas do aterro sanitário, e o H_2S foi identificado como a principal substância contribuinte nessas áreas.

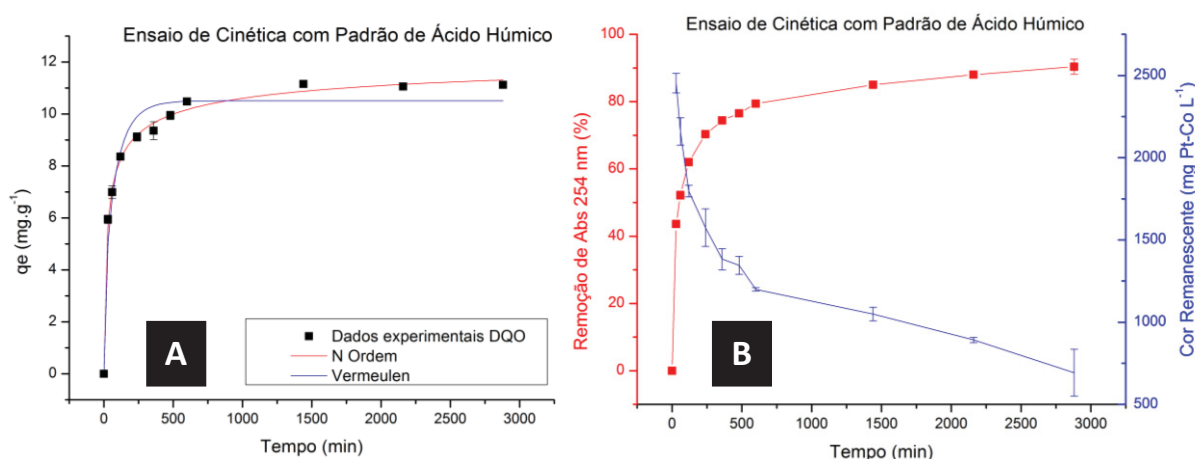
A partir dos resultados obtidos nos testes de adsorção, todo o restante do biocarvão produzido na última etapa de pirólise foi submetido à lavagem ácida na proporção de 1:50 seguida de tratamento ácido. O rendimento do biocarvão após tratamento completo foi de 80,7 %. Este biocarvão foi denominado Bio4T (biocarvão 4 tratado) e foi utilizado no restante dos experimentos.

5.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO

O ensaio para a determinação da cinética de adsorção foi realizado com solução padrão de ácido húmico, na concentração de 250 mg L^{-1} , pH 9,0, cor inicial de $4.163,3 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$, concentração inicial da DQO de 224 mg L^{-1} e absorvância em comprimento de onda de 254 nm inicial de 7,56. Os resultados do ensaio e os ajustes dos modelos cinéticos são apresentados na FIGURA 39A.

O ensaio foi realizado em um período de 48 horas (2880 minutos). Ao final do ensaio, obteve-se os valores para a capacidade de adsorção de DQO, q igual a $11,12 \text{ mg g}^{-1}$, e eficiência de remoção de 98,2 %. Em 1440 minutos (24 horas), o valor de q obtido foi $11,16 \text{ mg g}^{-1}$, uma pequena variação, o que indica, que o equilíbrio foi atingido neste intervalo de tempo.

FIGURA 39 – ENSAIO DE CINÉTICA COM SOLUÇÃO PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO



FONTE: a autora (2021)

NOTAS: q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio. Abs254: absorvância em 254 nm

Por outro lado, ao analisar a absorvância no comprimento de onda de 254 nm em 1440 minutos (FIGURA 39B), foi obtida remoção de 85 %, enquanto em 2880 minutos a remoção foi de 90,4%. O mesmo comportamento foi observado para a cor, para a qual a remoção foi de 74,8 %, em 1440 minutos e de 83,4 % em 2880 minutos. A cor remanescente da solução de ácido húmico foi igual a 692,8 mg Pt-Co L⁻¹. Assim, foi assumido, que o tempo da cinética da adsorção é 48 horas, valor utilizado nos ensaios subsequentes.

De acordo com Tran e colaboradores (2017), os processos de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em materiais porosos usualmente apresentam cinética mais lenta, de vários dias ou até semanas. Assim, evidenciou-se a importância da investigação de um período superior a 24 horas.

Dos dados experimentais para a DQO, foram realizados ajustes aos principais modelos cinéticos comumente utilizados para avaliar o comportamento do processo de adsorção. Conforme apresentado na FIGURA 39, observa-se que os melhores ajustes foram obtidos para os modelos de n ordem e de Vermeulen (TABELA 26).

Para os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, as capacidades de adsorção (q_e) previstas foram de 10,23 mg g⁻¹ e 10,90 mg g⁻¹, respectivamente, bastante próximas do valor obtido experimentalmente, (11,12 mg g⁻¹). No entanto, a taxa de adsorção k_2 , foi inferior para pseudo 2ª ordem, ficando em 0,0029 g mg⁻¹ min⁻¹.

TABELA 26 – MODELOS CINÉTICOS AJUSTADOS AOS DADOS DA DQO PARA O ENSAIO COM SOLUÇÃO PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO

Modelos Cinéticos Ajustados	Parâmetros	Valores Calculados
Pseudo 1ª Ordem	k1 (min ⁻¹)	0,212
	qe (mg g ⁻¹)	10,229
	R ²	0,929
Pseudo 2ª Ordem	k2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0029
	qe (mg g ⁻¹)	10,896
	R ²	0,982
Pseudo n-ordem	qe (mg g ⁻¹)	13,05
	kn (h ⁻¹ (g mg ⁻¹) n ⁻¹)	2×10 ⁻⁵
	n	4,09
	R ²	0,996
Vermeulen	qe (mg g ⁻¹)	10,51
	D (cm min ⁻¹)	1,89 ×10 ⁻⁷
	r (cm)	0,01437
	R ²	0,963

FONTE: a autora (2021)

Entre os modelos baseados na ordem da reação, aquele que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais foi o de n-ordem, em que a ordem da reação, foi determinada como 4,09. De acordo com Lima e colaboradores (2016), o resultado está relacionado à concentração de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. A capacidade de adsorção prevista foi de 13,05 mg g⁻¹ e a taxa de adsorção kn foi 2×10⁻⁵ h⁻¹(g mg⁻¹) n⁻¹, o que indicou uma adsorção mais lenta.

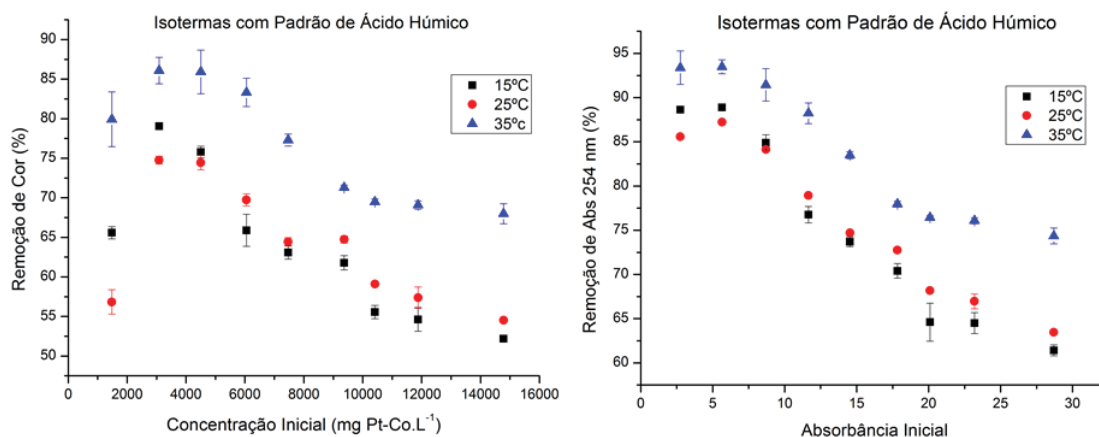
De acordo com Liu e Shen (2008), o processo de bioadsorção ou adsorção, é complexo, sendo que vários mecanismos estão envolvidos e, portanto, o ideal seria prever a ordem da reação com base em dados experimentais, ao invés de assumir que o processo seja de primeira ou segunda ordem. Portanto, os autores indicaram o uso do modelo de n ordem ou também denominado “ordem geral”, quando os mecanismos da reação ainda não são conhecidos.

Para o modelo de Vermeulen, que considera o mecanismo de difusão intrapartícula e considera o raio r da partícula, foi calculado o valor do diâmetro médio das partículas do biocarvão. Dividindo-se o diâmetro médio, de 287,5 µm por dois, obteve-se o raio das partículas de biocarvão, igual a 0,01437 cm, valor fixo utilizado no ajuste do modelo. A capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo foi de 10,51 mg g⁻¹ e o valor para R² foi 0,963. O coeficiente de difusividade, D, também indicou reação lenta, pois o valor obtido foi 1,89 ×10⁻⁷ cm min⁻¹.

Na FIGURA 40 são apresentados os resultados de remoção de cor e absorvância em 254 nm para as três isotermas, para os ensaios realizados nas

temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C, com biocarvão e soluções padrão de ácido húmico, cujas concentrações variaram de 100 mg L⁻¹ a 1000 mg L⁻¹.

FIGURA 40 - REMOÇÃO DA COR E DA ABSORBÂNCIA PARA AS ISORTERMAS COM ÁCIDO HÚMICO



FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Isotermas realizadas nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C. Abs254: absorvância em 254 nanômetros

De maneira geral, observou-se que as porcentagens de remoção atingiram o máximo em determinado ponto, diminuindo gradativamente, à medida em que concentração da solução de ácido húmico é aumentada. Para a remoção de cor, os maiores valores foram obtidos na concentração inicial de 200 mg L⁻¹, alcançando 79 %, a 15 °C; 74,8 %, a 25 °C; e 86,1 %, a 35 °C. O mesmo comportamento pode ser observado em relação à remoção da absorvância em 254 nm, sendo obtidos 88,9 %, 87,2 % e 93,5 % a 15 °C, 25 °C e 35 °C, respectivamente, todos também na concentração de 200 mg L⁻¹ de ácido húmico.

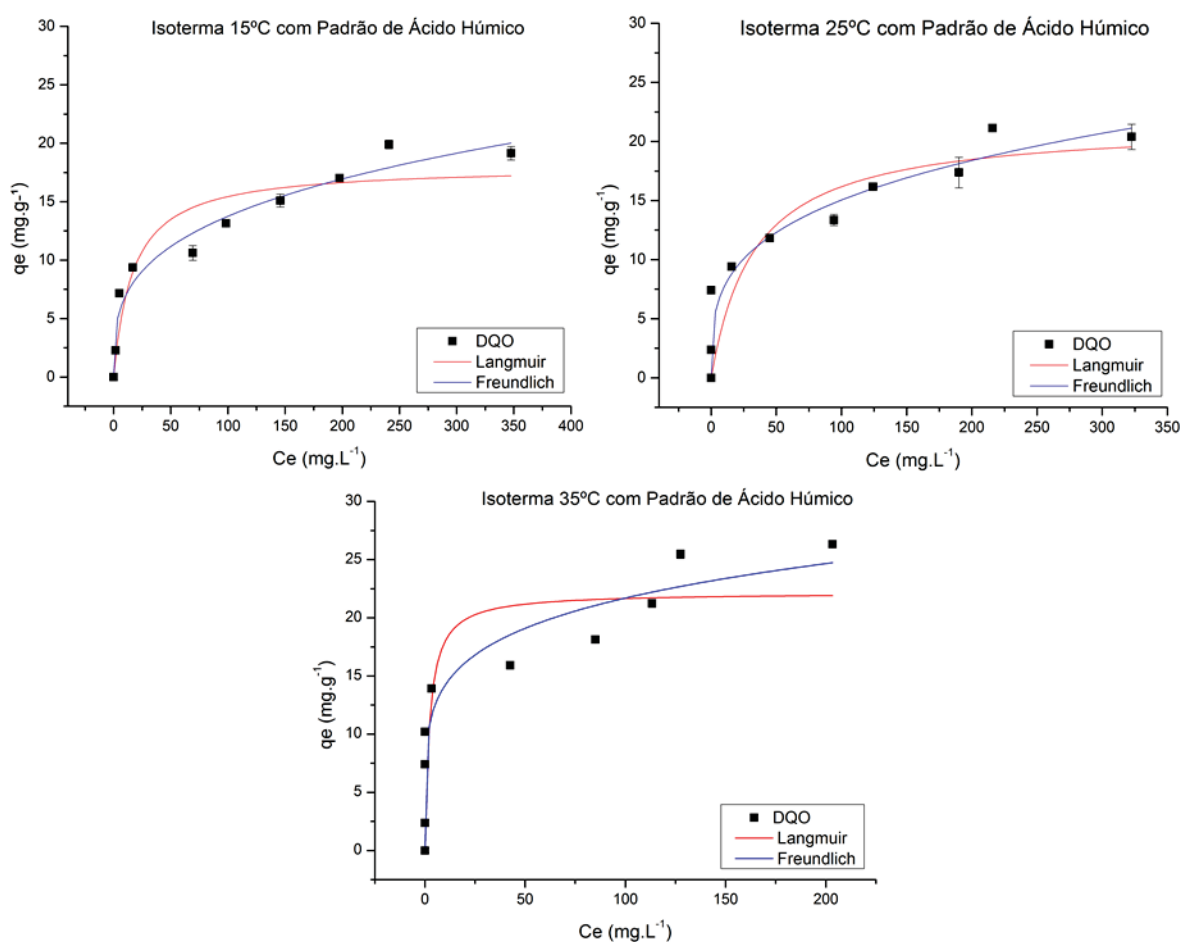
Nas concentrações iniciais, observou-se que as remoções foram mais elevadas em alguns pontos da isoterma de 15 °C em relação à de 25 °C. No entanto, ao aumentar a concentração inicial, as eficiências obtidas em 25 °C foram maiores do que aquelas obtidas para 15 °C. Para a temperatura de 35 °C foram obtidos os maiores valores de eficiência para todas as concentrações iniciais de ácido húmico. Portanto, pode-se deduzir que a elevação da temperatura favoreceu o processo de adsorção do ácido húmico no biocarvão, sugerindo que processo pode ser endotérmico.

Na FIGURA 41 são apresentadas as isotermas para a remoção da DQO nas três temperaturas e o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. Diferentemente das porcentagens de remoção observadas para cor e absorvância em 254 nm, os

dados referentes à DQO são apresentados na forma da capacidade de adsorção em equilíbrio, q_e , obtidas para as diferentes concentrações de equilíbrio (C_e) de ácido húmico.

Observou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de equilíbrio, assim como também aumentou com a elevação da temperatura. Foram obtidos valores máximos de q_e de $19,9 \text{ mg g}^{-1}$ e $21,1 \text{ mg g}^{-1}$ para a concentração inicial de 800 mg L^{-1} de ácido húmico, nas temperaturas de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, o q_e máximo foi de $26,3 \text{ mg g}^{-1}$, na concentração de 1000 mg L^{-1} .

FIGURA 41 – ISOTERMAS DE $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ E $35 \text{ }^\circ\text{C}$ COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO



FONTE: a autora (2021)

Na TABELA 27 são apresentados os valores obtidos para os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para as temperaturas de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o modelo de Langmuir, as capacidades máximas previstas ($q_{\text{máx}}$) foram 18,05

mg g⁻¹, 21,54 mg g⁻¹ e 22,2 mg g⁻¹, valores próximos aos obtidos experimentalmente. O valor de b, que indica a interação entre o adsorvato e adsorvente, foi maior para a isoterma de 35 °C. Contudo, o modelo de Freundlich foi aquele que apresentou o melhor ajuste dos resultados, com valores de R² mais elevados e, portanto, pode representar mais adequadamente o comportamento da adsorção do ácido húmico pelo biocarvão.

TABELA 27 – PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO DOS MODELOS AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM PADRÃO ÁCIDO HÚMICO

Padrão de Ácido Húmico			
Temperatura	15°C	25°C	35°C
Modelos de Isotermas Ajustados			
Parâmetros	Langmuir		
qmáx (mg g⁻¹)	18,05	21,54	22,2
K_L (mg L⁻¹)	0,06	0,03	0,43
R²	0,88	0,80	0,64
Parâmetros	Freundlich		
Kf (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹)	3,44	3,96	9,28
n	3,32	3,45	5,43
R²	0,96	0,83	0,70

FONTE: a autora (2021)

Considerando os resultados obtidos para o modelo de Freundlich para as temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C, os valores obtidos para a constante de equilíbrio de Freundlich (Kf) foram 3,44, 3,96 e 9,28, respectivamente. Este modelo indica que a adsorção ocorre em multicamada e em uma superfície heterogênea. O resultado obtido para o valor de n permitiu avaliar o formato e a tendência da isoterma. Valores de n variando entre 1 e 10 indicam que a adsorção é favorável e quanto maior o valor, mais forte a interação entre o adsorvato e adsorvente. Quando o valor é maior do que 10, a adsorção se aproxima da isoterma irreversível, a qual pode ser classificada como quimissorção (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; NASCIMENTO et al., 2014; TRAN et al., 2016). Sendo assim, o processo mostrou-se favorável e a interação mais forte com o aumento da temperatura de 15 °C para 35 °C, pois o valor de n passou de 3,32 para 5,43.

Os resultados também foram ajustados ao modelo de Sips, no entanto, por se tratar de um modelo empírico baseado na combinação dos modelos de Langmuir e

Freundlich, em baixas concentrações de adsorvato, o modelo reduz-se ao de Freundlich, enquanto sob altas concentrações pode reduzir-se ao de Langmuir (LIMA et al., 2016). Do ajuste dos resultados a este modelo, observou-se sobreposição ao modelo de Freundlich, portanto, o resultado não foi apresentado.

Observando os resultados apresentados na FIGURA 41, pode-se ressaltar que, para a capacidade de adsorção próxima de 20 mg g⁻¹, os pontos das isotermas apresentaram tendência linear a convexa. Esta característica pode sugerir saturação da primeira camada, pois, em seguida, a capacidade de adsorção aumenta à medida que a concentração aumenta. Esta observação está de acordo com as premissas do modelo de Freundlich, o qual sugere que a adsorção pode ocorrer em múltiplas camadas, sendo aumentada a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente à medida que a concentração de adsorvato aumenta (LIMA et al., 2016).

Na TABELA 28 são apresentados os resultados referentes às características termodinâmicas do processo de adsorção de matéria orgânica recalcitrante (solução padrão de ácido húmico) em biocarvão de lodo de esgoto tratado termicamente.

TABELA 28 - CARACTERÍSTICAS TERMODINÂMICAS PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO

T (°C)	T (K)	Equação Van't Hoff	K _{eq}	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)
15	288,1	y = -11481x + 50,394	53.620,3	-26,1		
25	298,1		72.204,6	-27,7	95,5	419,0
35	308,1	R ² = 0,8196	728.745,0	-34,6		

FONTE: a autora (2021)

A constante de equilíbrio termodinâmica (K_{eq}) foi calculada com base na constante de Freundlich (K_f), conforme recomendado por Tran e colaboradores (2017), visto que esse foi o modelo ao qual os resultados mais bem se ajustaram. A partir do gráfico de ln K_c versus 1/T, obteve-se a equação de Van't Hoff, cujo valor para R² resultou em 0,8196. A partir desta equação foram calculados os valores de ΔH° e ΔS°. Os valores da energia livre de Gibbs, ΔG°, foram obtidos a partir da Equação 13.

Dos resultados apresentados na TABELA 28, pode-se deduzir que o processo de adsorção de ácido húmico em biocarvão de lodo de esgoto: i) em relação à energia livre de Gibbs, foi espontâneo e favorável (ΔG° negativo), com o processo tornando-

se mais favorável com aumento da temperatura (valores mais negativos); ii) em relação à entalpia de adsorção, foi endotérmico (ΔH° positivo), ou seja, absorve energia na forma de calor e por isso o aumento da temperatura foi favorável; iii) em relação à entropia, existe aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução (ΔS° positivo), com mudanças estruturais no adsorvato e adsorvente; iv) existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, avaliação resultante da associação entre o valor da energia livre de Gibbs (ΔG° negativo) e da entropia (ΔS° positivo) (NASCIMENTO et al., 2014; DIAS, STEINER E BRAGA, 2015; TRAN et al., 2016).

Outra importante consideração com relação a entalpia de adsorção é que valores de ΔH° de até 25 kJ mol^{-1} , podem ser indicativos de fisissorção, e quando a energia apresentar valores suficientes para indicar rompimentos e formação de ligações químicas, acima de 40 kJ mol^{-1} , a adsorção pode ser classificada como quimissorção, pois quanto maior a energia liberada, maior a propensão para a formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Como o valor encontrado para ΔH° foi de $95,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, sugere-se que a adsorção ocorre por quimissorção, no entanto, essa consideração não é absoluta, sendo necessária a avaliação de outros parâmetros e critérios, como as características do material adsorvente, para se ter uma avaliação mais completa e precisa.

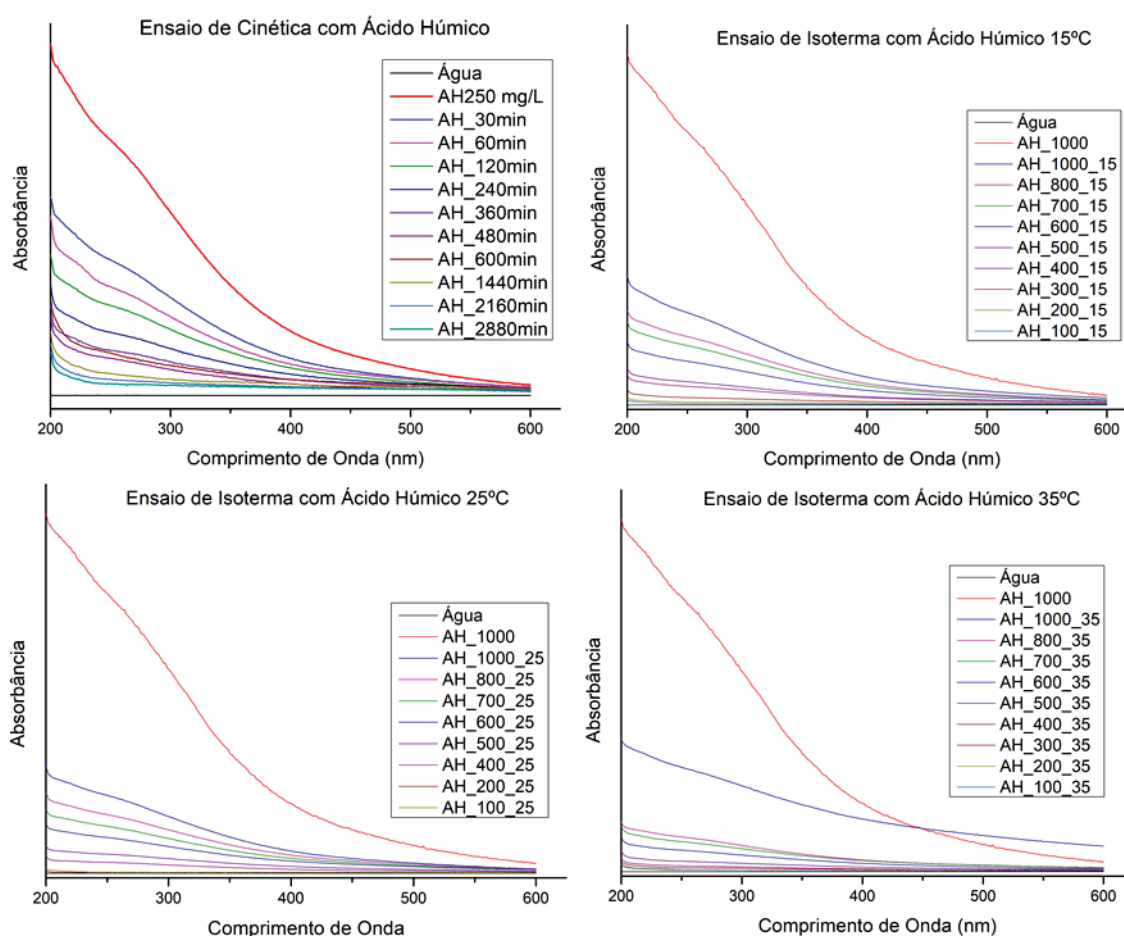
5.6.1 Análise qualitativa dos ensaios de adsorção com ácido húmico

A análise qualitativa na determinação da cinética e das isotermas de adsorção com padrão de ácido húmico foi realizada a partir dos espectros de ultravioleta-visível apresentados na FIGURA 42. As curvas em vermelho, representam o espectro do ácido húmico tanto para 250 mg L^{-1} (concentração utilizada no ensaio de cinética) quanto para 1000 mg L^{-1} (concentração utilizada na determinação das isotermas), antes do processo de adsorção. Em seguida são apresentadas as curvas referentes aos espectros após a adsorção, nos diferentes tempos, concentrações e temperaturas utilizadas.

Todos os espectros de UV-Vis obtidos para o ácido húmico foram similares, apresentando diminuição da absorbância com o aumento do comprimento de onda. Foram observadas maiores absorbâncias nos menores comprimentos de onda. As

características observadas para os espectros estão de acordo com relatos da literatura, pois segundo vários autores, os espectros de UV-Vis para o ácido húmico são espectros amplos, sem características marcantes e que diminuem invariavelmente com o aumento do comprimento de onda (SUMMERS et al., 1987; UYGUNER e BEKBOLET, 2005), sendo que as maiores absorvâncias são observadas nos comprimentos de onda menores do que 400 nanômetros (RODRÍGUEZ et al., 2016).

FIGURA 42 – ESPECTROS DE UV-VIS OBTIDOS PARA OS ENSAIOS DE CINÉTICA E ISOTERMAS COM PADRÃO DE ÁCIDO HÚMICO



FONTE: a autora (2021)

NOTAS: AH250 mg L⁻¹: absorvância do ácido húmico antes da adsorção e AH_30min: absorvância do ácido húmico após 30 minutos de adsorção, e, assim sucessivamente, para os diferentes tempos indicados. AH1000: absorvância de ácido húmico a 1000 mg L⁻¹ antes da adsorção, AH_1000_15: absorvância de ácido húmico a 1000 mg L⁻¹ após adsorção na temperatura de 15°C e assim sucessivamente para as concentrações e temperaturas indicadas. As absorvâncias foram corrigidas com o fator de diluição aplicado

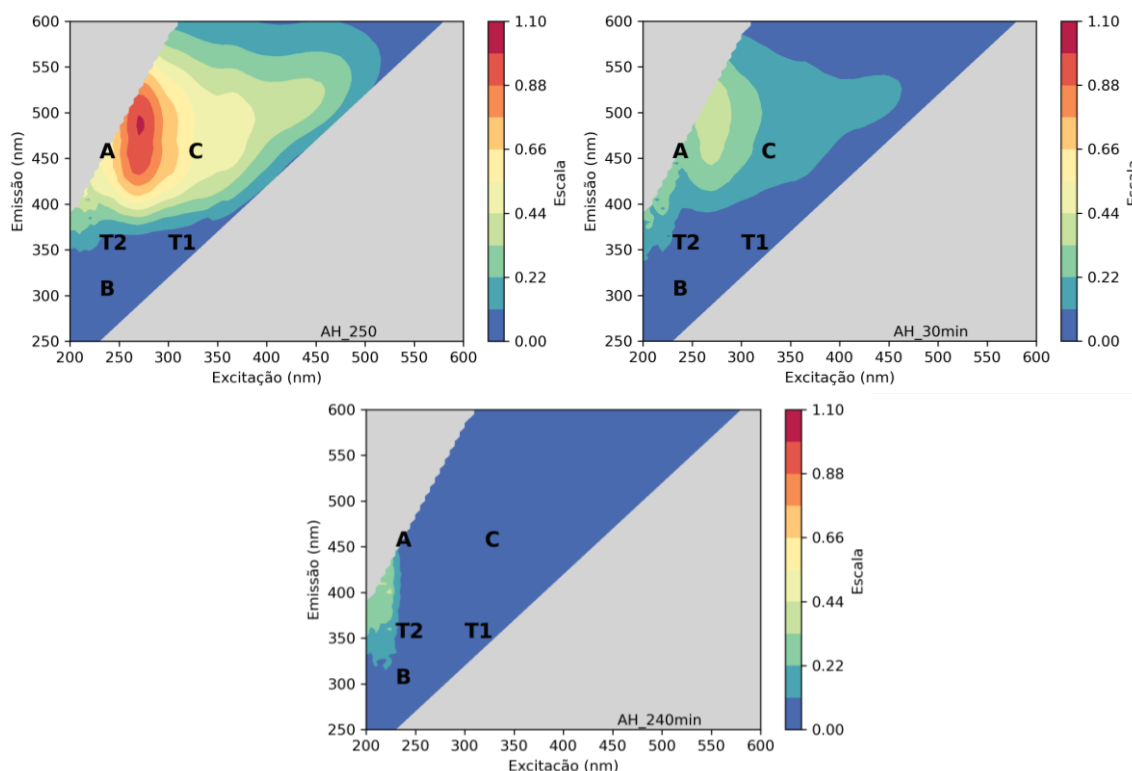
Também pode ser observada, a diminuição gradativa da absorvância característica dos espectros, após os processos de adsorção. Cabe salientar que, no ensaio de cinética, o espectro do ácido húmico antes da adsorção apresentou a maior absorvância, seguido do espectro obtido após 30 minutos e assim sucessivamente, sendo que o espectro com menor intensidade, foi aquele obtido em 2880 minutos.

Da mesma forma, em relação aos ensaios para a determinação das isotermas, os espectros de absorvância apresentaram menores intensidades com a diminuição da concentração inicial de ácido húmico. Além disso, é possível identificar que, após a adsorção, as absorvâncias nos menores comprimentos de onda, foram mais baixas para a temperatura de 35 °C, indicando que nesta temperatura a eficiência da remoção da absorvância foi maior, o que corrobora os resultados obtidos na análise dos parâmetros termodinâmicos, que indicaram que o processo é endotérmico, e, portanto, favorecido com o aumento da temperatura.

Na FIGURA 43 são apresentadas as matrizes de excitação e emissão para o ensaio de cinética com o ácido húmico. Para o ácido húmico antes da adsorção, a região com a maior intensidade de fluorescência foi a banda A, região mais recalcitrante, a qual se encontra um pouco deslocada (região em vermelho na FIGURA 43). Esta região localiza-se, normalmente, entre os comprimentos de onda de emissão de 225/235 nm e excitação em 400/500 nm. O deslocamento pode ter ocorrido devido à elevada concentração de ácido húmico utilizada. Esta observação corrobora aquela de Pingqing e colaboradores (2004), que observaram deslocamentos nas intensidades de fluorescência variando a concentração do ácido húmico de 5 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹. De acordo com estes autores, a maior concentração relacionava-se aos picos em excitação de 450nm e em emissão de 540 nm.

Após 30 minutos do ensaio de adsorção, é possível observar a diminuição da intensidade de fluorescência da banda A, enquanto após 240 minutos pode ser observada uma redução ainda maior, com sinal de fluorescência pouco intenso, na região de 250 nm de emissão e, na região entre 330 nm e 450 nm de excitação. Isto indica redução da concentração da matéria orgânica com o passar do tempo. Por outro lado, as bandas lábeis T1, T2 e B não apresentaram sinais intensos de fluorescência, antes ou após a adsorção.

FIGURA 43 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE CINÉTICA COM ÁCIDO HÚMICO



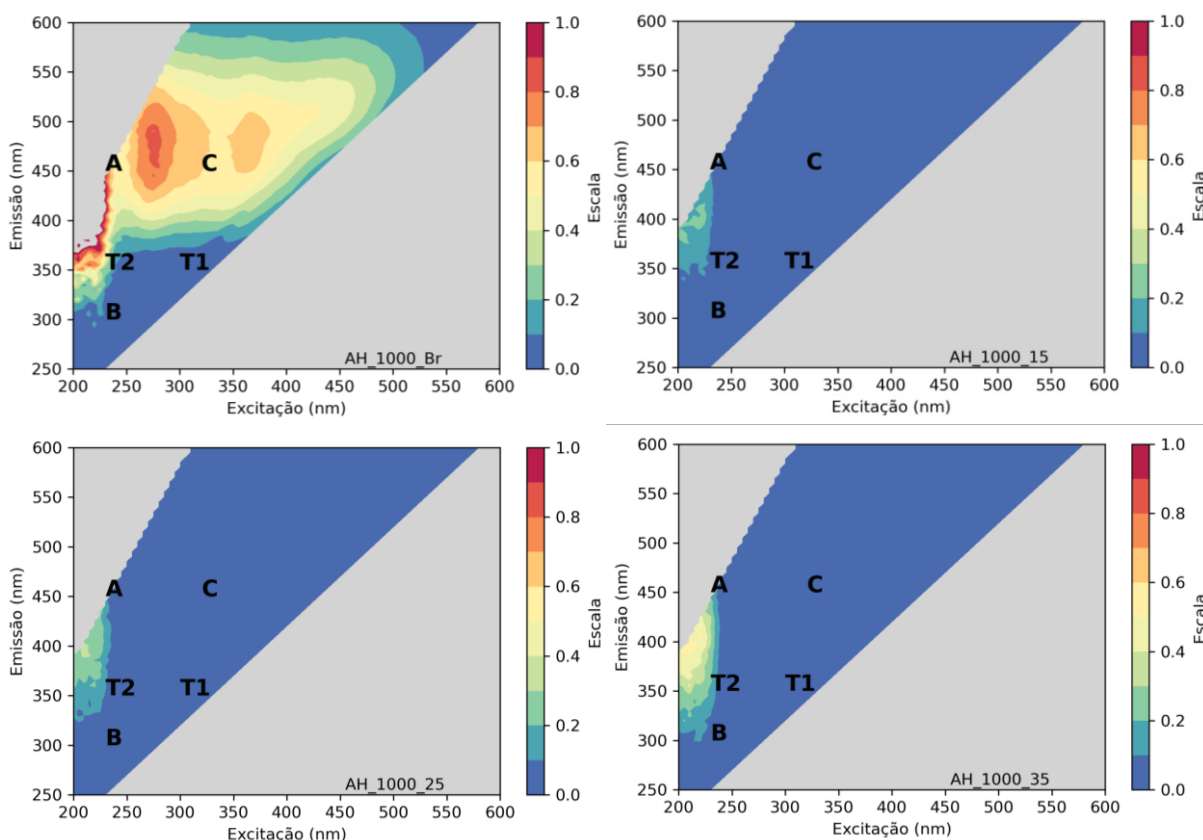
FONTE: a autora (2022)

NOTAS: AH_250: Ácido Húmico antes da adsorção, na concentração de 250 mg L⁻¹. AH_30 min e AH_240min: Ácido húmico após 30 e 240 minutos de adsorção, respectivamente

As matrizes de excitação e emissão obtidas para o ácido húmico bruto, previamente aos ensaios e após a adsorção, para as isotermas realizadas a 15 °C, 25 °C e 35 °C são apresentadas na FIGURA 44. Para o ácido húmico antes da adsorção, podem ser identificados os picos A e C, referentes à matéria orgânica recalcitrante, representada pelos ácidos húmico e fúlvico, respectivamente.

Da mesma forma que para o ensaio de cinética, as bandas aparecem levemente deslocadas para comprimentos de onda de excitação e emissão maiores. Aftab e colaboradores (2019), observaram que picos de matéria orgânica dissolvida em valores maiores de emissão estão ligados à moléculas de tamanho molecular maior e/ou com natureza mais hidrofóbica. Após o processo de adsorção nas três temperaturas, não é mais possível a identificação das bandas A e C, indicando que ocorreu remoção da matéria orgânica.

FIGURA 44 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE ISOTERMAS COM ÁCIDO HÚMICO



FONTE: a autora (2022)

NOTAS: AH_1000_Br: ácido húmico bruto, na concentração de 1000 mgL^{-1} antes da adsorção. AH_1000_15, AH_1000_25 e AH_1000_35: ácido húmico na concentração de 1000 mgL^{-1} após adsorção em $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por outro lado, para o ácido húmico bruto observou-se a 1000 mg L^{-1} um pico com intensidade bastante elevada, acima da escala utilizada, entre os comprimentos de onda de emissão entre 200 e 250 nm, com excitação entre 350 e 450 nm. Após a adsorção, o pico diminuiu de intensidade, porém não desapareceu. Huo e colaboradores (2009) observaram um pico de excitação na faixa entre 220 e 240 nm e emissão entre 420 e 440 nm. De acordo com os autores estas condições ainda necessitam de melhor entendimento, entretanto, são atribuídas à fração húmica. O aparecimento deste pico pode estar relacionado também ao aumento da concentração do ácido húmico, uma vez que na concentração de 250 mg L^{-1} ele não foi identificado. No entanto, de maneira geral, os resultados da espectroscopia de fluorescência corroboraram os resultados obtidos na análise quantitativa dos ensaios de cinética e isotermas com solução de ácido húmico.

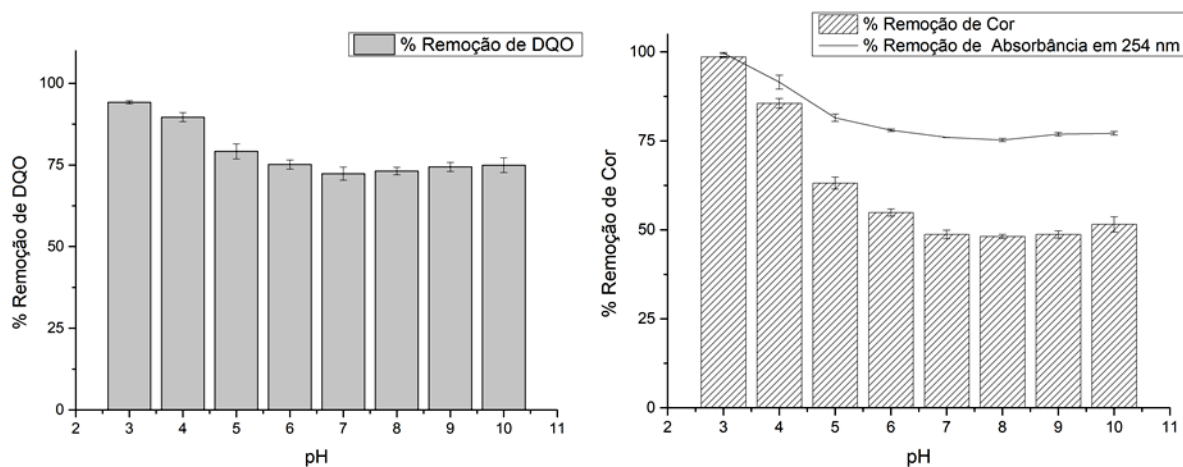
5.6.2 Teste de adsorção com solução padrão de ácido húmico em diferentes valores de pH

O pH da solução pode afetar as cargas superficiais do material adsorvente, as espécies de adsorvato e, também, pode interferir nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). Em relação à química da solução, o pH está relacionado à especiação química e ao grau de ionização das espécies em solução. O adsorvato pode alterar as suas propriedades e características dependendo do pH da solução (BARQUILHA; BRAGA, 2021). Tendo em vista a importante influência que pode ser causada pelo pH nos processos de adsorção, foi realizado um teste para investigar este efeito na adsorção do ácido húmico.

O teste de adsorção para avaliar o efeito do pH foi realizado utilizando soluções de ácido húmico de 500 mg L^{-1} , com valores de pH variando entre 3,0 e 10,0. Os valores de pH foram escolhidos devido à insolubilidade do ácido húmico em pH menor do que 2. Após 48 horas de ensaio e a análise das amostras, foram calculadas as eficiências de remoção de DQO, cor e absorvância em 245 nm. Os resultados são apresentados na FIGURA 45.

A análise dos resultados apresentados na FIGURA 45 permite afirmar que a maior porcentagem de remoção DQO igual a 94,2 %, foi obtida para o pH 3,0. Para os valores de pH 4,0 e 5,0 foi observada redução da eficiência da remoção da DQO, com valores de 89,6 % e 79,1 %, respectivamente. Entretanto, para os valores subsequentes de pH, as eficiências oscilaram entre 72 % e 75 %. Um comportamento similar foi observado na avaliação da remoção da absorvância em 245 nm, para a qual foram obtidas remoções de 99,6 % em pH 3,0, 91,5 % em pH 4,0 e 81,5 % em pH 5,0, com estabilização entre 78 % e 77 % para os demais valores de pH. Por sua vez, a remoção de cor apresentou uma diferença ainda mais considerável, pois em pH 3,0, a porcentagem de remoção foi de 98,5 %, diminuindo para 85,5 % em pH 4,0 e para 63,1 % em pH 5,0, permanecendo entre 54,9 % e 48,1 % para os valores de pH 6,0, 7,0, 8,0, 9,0 e 10,0.

FIGURA 45 – RESULTADOS DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM DIFERENTES VALORES DE pH



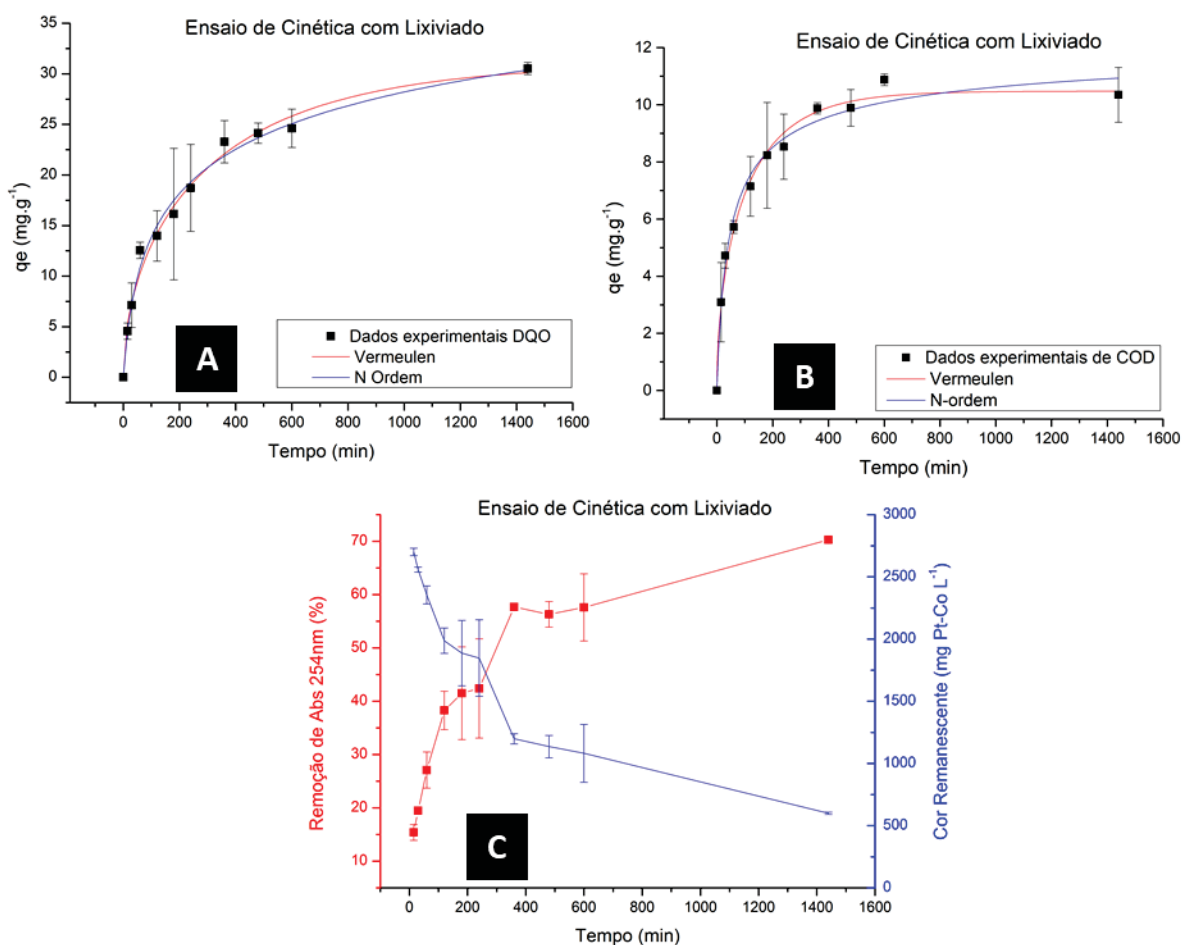
FONTE: a autora (2021)

Resultados similares foram observados por Wang e colaboradores (2017), que utilizando lixiviado de aterro sanitário pré-tratado em biorreator de membrana, observaram remoção de COT pelo biocarvão de lodo de esgoto acima de 50 % em pH 9,0 e, acima de 70 % em pH 3,0. Além disso, Zhang e Bai (2003) estudaram a adsorção de ácido húmico em grânulos revestidos de quitosana e, da mesma forma, observaram que a adsorção diminuiu continuamente quando o pH da solução inicial foi aumentado de 3,0 para 12,0. Os autores ainda ressaltaram que o ácido húmico pode apresentar-se com estrutura esférica em valores baixos de pH e com estrutura linear ou alongada em valores de pH elevados. Assim, o aumento do tamanho das macromoléculas de ácido húmico, que ocorre com a elevação do pH pode contribuir para a diminuição da capacidade de adsorção em pH básico.

5.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM LIXIVIADO

O ensaio de cinética utilizando lixiviado foi realizado com uma amostra coletada em P2, por um período total de 24 horas (1440 minutos). O lixiviado apresentou concentração da DQO inicial de, aproximadamente 1.260 mg L^{-1} , COD de $456,7 \text{ mg L}^{-1}$, cor verdadeira de $3.040 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$ e absorbância em 254 nm de 11,3. Os resultados após o processo de adsorção são apresentados na FIGURA 46.

FIGURA 46 – RESULTADOS DO ENSAIO DE CINÉTICA COM LIXIVIADO



FONTE: a autora (2021)

NOTAS: q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio. Abs254: absorvância em 254 nm

Para os dados experimentais da DQO, no tempo de 360 minutos, a capacidade de adsorção foi de $23,3 \text{ mg g}^{-1}$ (FIGURA 46A). No entanto, ao final do período do ensaio, foi obtida uma capacidade de adsorção de $30,5 \text{ mg g}^{-1}$. Na FIGURA 46B, pode ser observado que no tempo de 360 minutos a capacidade de adsorção foi de $9,9 \text{ mg g}^{-1}$ para o COD, mantendo-se praticamente estável até o final do ensaio, quando a capacidade de adsorção foi de $10,34 \text{ mg g}^{-1}$.

Por outro lado, para a avaliação da remoção da absorvância em 254 nm (FIGURA 46C), foi obtida eficiência de 57,6 % em 600 minutos e 70,3 % em 1440 minutos. O mesmo comportamento foi observado para a cor remanescente, que ao final do período do ensaio, apresentou concentração de cerca de $600 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$. Assim, entende-se que um período um pouco mais longo para a realização do ensaio seria adequado para avaliar com maior precisão a cinética da reação.

Os dados experimentais de DQO e COD foram ajustados aos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Vermeulen e n-ordem e os resultados são apresentados na TABELA 29. Da mesma forma que para a cinética do ácido húmico, os modelos aos quais os dados experimentais apresentam os melhores ajustes foram os de Vermeulen e n ordem, com o mesmo valor de R^2 para os dados de DQO, de 0,988 e valores similares para o COD, de 0,989 e 0,983, respectivamente.

TABELA 29 – DADOS EXPERIMENTAIS DO ENSAIO COM LIXIVIADO AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS

Modelos Cinéticos Ajustados	Parâmetros	Valores Calculados com base na DQO	Valores Calculados com base no COD
Pseudo 1ª Ordem	k_1 (min^{-1})	0,00608	0,01468
	q_e (mg g^{-1})	26,84	9,79
	R^2	0,931	0,934
Pseudo 2ª Ordem	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$2,42 \times 10^{-4}$	0,0019
	q_e (mg g^{-1})	31,20	10,85
	R^2	0,972	0,979
Pseudo n-ordem	q_e (mg g^{-1})	108,36	12,68
	k_n ($\text{h}^{-1}(\text{g mg}^{-1})n^{-1}$)	$1,39 \times 10^{-29}$	$9,25 \times 10^{-5}$
	N	13,99	3,18
	R^2	0,988	0,983
Vermeulen	q_e (mg g^{-1})	31,06	10,47
	D (cm min^{-1})	$4,09 \times 10^{-8}$	$1,17 \times 10^{-7}$
	r (cm)	0,01437	0,01437
	R^2	0,988	0,989

FONTE: a autora (2021)

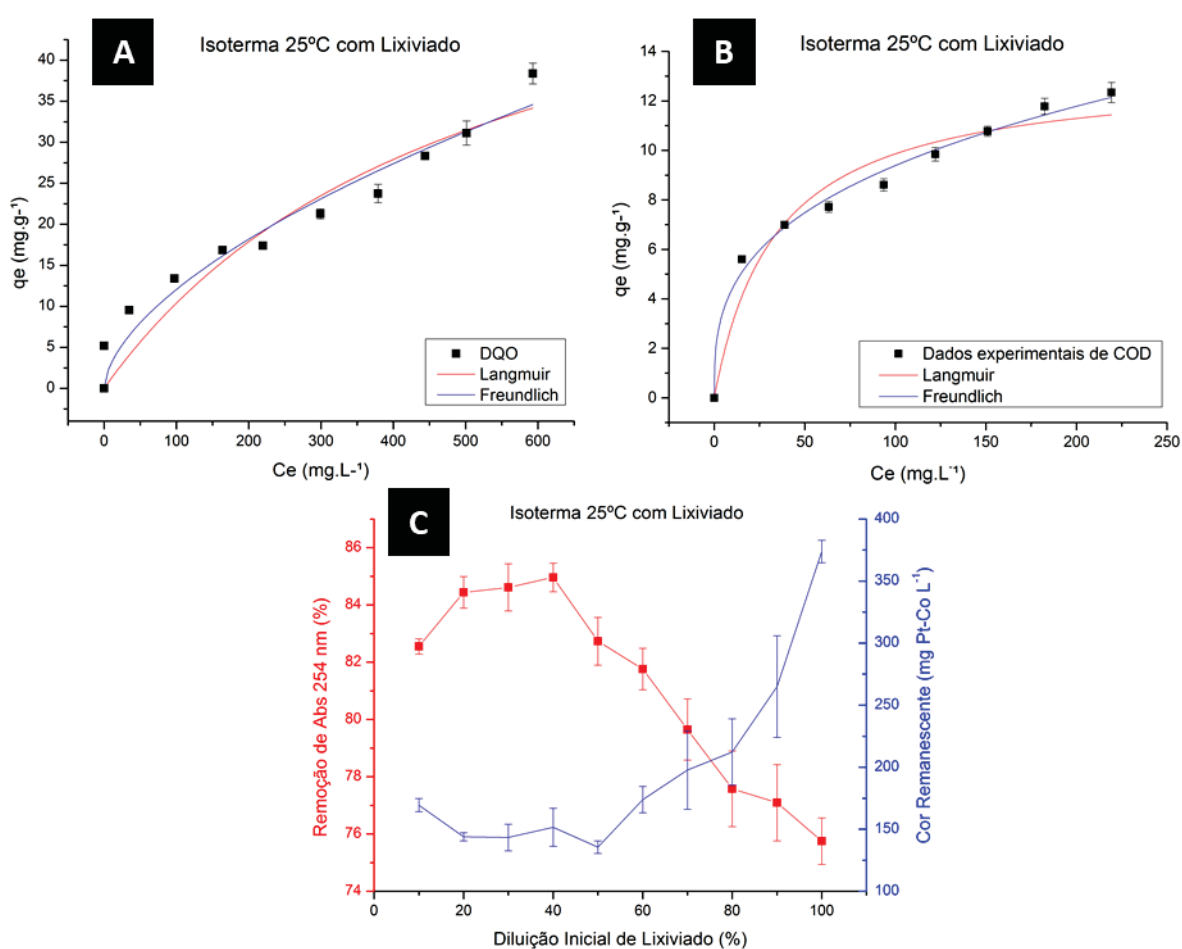
Pela aplicação do modelo de n-ordem foi determinado um valor de q_e mais elevado para a DQO do que o obtido experimentalmente, de $108,3 \text{ mg g}^{-1}$ e ordem de reação de aproximadamente 14. Para o COD o q_e previsto foi de $12,68 \text{ mg g}^{-1}$ se aproximando mais do valor obtido em laboratório e a ordem da reação foi 3,18.

Assim, para a DQO, apesar de ambos os modelos apresentarem o mesmo valor de R^2 , considera-se que o modelo de Vermeulen apresentou um melhor ajuste, pois o q_e obtido foi $31,06 \text{ mg g}^{-1}$, mais próximo do valor obtido experimentalmente, e o valor obtido para o coeficiente de difusão, D, foi $4,09 \times 10^{-8} \text{ cm min}^{-1}$. De forma similar ao observado para a adsorção com o ácido húmico, pode-se inferir que um dos mecanismos que ocorrem no processo é a difusão intra-partícula, com taxa de difusão lenta.

Baseado no aumento da capacidade de adsorção obtido entre 600 minutos e 1440 minutos para a DQO, que pode indicar que a estabilidade da reação não foi

alcançada no período de 24 horas, e, observando os ensaios realizados com a solução padrão de ácido húmico, o ensaio de isoterma em 25 °C, com o lixiviado foi realizado com um período total de 48 horas (2880 minutos). Foram utilizadas dez diluições de lixiviado, entre 10% e 100% (ou bruto), o qual apresentou concentração inicial para a DQO de 1361,3 mg L⁻¹, para o COD de 466,4 mg L⁻¹, cor de 3.295,6 mg Pt-Co L⁻¹ e absorvância em 254 nm de 11,9. Os resultados deste ensaio são apresentados na FIGURA 47.

FIGURA 47 – ENSAIO DE ISOTERMA EM 25°C COM LIXIVIADO



FONTE: a autora (2021)

Inicialmente, observando-se os dados experimentais de capacidade de adsorção em termos de DQO (FIGURA 47A), tem-se que o q_e obtido para o lixiviado bruto (100%) foi de 38,4 mg g⁻¹ e que o formato da isoterma assemelha-se às isotermas obtidas para os ensaios com o ácido húmico. As isotermas apresentaram certa linearidade a partir de valores de 20 mg g⁻¹. A porcentagem máxima de remoção

da DQO de 84,6% foi obtida para o lixiviado a 20 % de diluição, sendo que a eficiência decresceu até atingir 56,4% para o lixiviado bruto.

Para o COD (FIGURA 47B) o formato da isoterma foi semelhante ao obtido para a DQO, sendo que o biocarvão atingiu capacidade de adsorção de 12,3 mg g⁻¹ para o lixiviado bruto, e a porcentagem de remoção foi de 53 %. Por outro lado, a eficiência máxima alcançada foi de 88 % para o lixiviado na diluição de 30 %.

Da mesma forma, em relação à remoção de absorbância em 254 nm, os valores decrescem de 85%, para o lixiviado a 40%, a 75,7% para o lixiviado bruto. A cor remanescente apresentou um comportamento semelhante, tendo sido obtidas eficiências de remoções de 91,2% para a concentração de 50% e de 88,7%, para o lixiviado bruto. A concentração final de cor remanescente foi 373,9 mg Pt-Co L⁻¹. Os valores obtidos se aproximam dos resultados obtidos por Shehzad e colaboradores (2016), que utilizaram biocarvão de manga do mar para tratar lixiviado, tendo obtido o valor para a capacidade máxima de adsorção de DQO de 35,7 mg g⁻¹, com remoção de 84,9 % de DQO e 95,1% da cor.

Na TABELA 30 são apresentados os valores obtidos pela aplicação dos modelos Freundlich e Langmuir. Da mesma forma como para o ajuste da isoterma de Sips aos ensaios com padrão de ácido húmico, para o lixiviado o modelo também foi reduzido ao modelo de Freundlich e, por isso, não foi apresentado.

TABELA 30 – PARÂMETROS CALCULADOS PELOS MODELOS DE ISOTERMAS PARA O ENSAIO COM LIXIVIADO

Isoterma com Lixiviado a 25°C		
Modelos de Isotermas Ajustados		
LANGMUIR		
Parâmetros	Valores Obtidos para DQO	Valores Obtidos para o COD
q_{máx} (mg g⁻¹)	63,75	13,20
K_L (mg L⁻¹)	0,002	0,029
R²	0,909	0,943
FREUNDLICH		
Parâmetros	Valores Obtidos para DQO	Valores Obtidos para o COD
K_F (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹)	0,788	2,07
n	1,688	3,05
R²	0,942	0,990

FONTE: a autora (2021)

A capacidade de adsorção máxima calculada pelo modelo de Langmuir foi de $63,75 \text{ mg g}^{-1}$ com valor para R^2 de 0,909 para a DQO e de $13,2 \text{ mg g}^{-1}$ com R^2 de 0,943 para o COD. Da mesma forma como observado para as isotermas determinadas para o ácido húmico, o modelo de Freundlich também foi aquele ao qual os dados apresentaram um melhor ajuste para o lixiviado, com R^2 de 0,942 para a DQO e de 0,990 para o COD. Isso indica tendência à adsorção em multicamada. Considerando os valores obtidos para n , de 1,7 e 3,0 aproximadamente, pode-se afirmar que a adsorção é favorável. Entretanto, a interação entre o adsorvato e o adsorvente foi mais expressiva com COD, se aproximando do valor de n obtido na adsorção do ácido húmico, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi de 3,45.

Comparando-se os valores de q_e obtidos experimentalmente para a DQO, do ensaio de cinética, realizado com 24 horas, com o ensaio de isoterma do lixiviado, realizado com 48 horas, observa-se que houve aumento de $30,5 \text{ mg g}^{-1}$ para $38,4 \text{ mg g}^{-1}$. Para o COD, a capacidade de adsorção foi de $10,34 \text{ mg g}^{-1}$ para $12,3 \text{ mg g}^{-1}$.

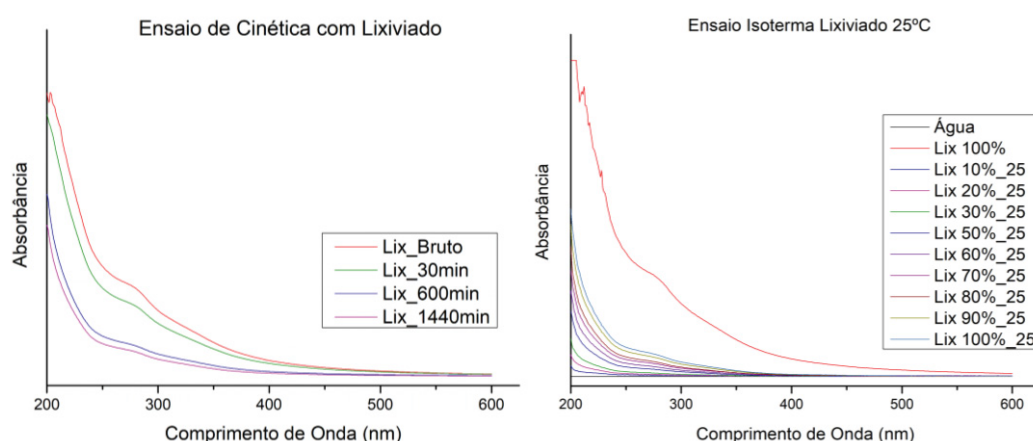
Analisando-se os valores teóricos obtidos pelos modelos que apresentaram melhor ajuste para a DQO, foram obtidos valores de q_e , de $31,06 \text{ mg g}^{-1}$ com a aplicação do modelo cinético de Vermeulen e de $34,62 \text{ mg g}^{-1}$ com o modelo de Freundlich (calculado pela equação 4). Por sua vez, para o COD, o valor de q_e previsto pelo modelo de Vermeulen foi $10,47 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto para o modelo de Freundlich foi $12,12 \text{ mg g}^{-1}$. Portanto, conforme mencionado anteriormente, ressalta-se que no período de 48 horas, período do ensaio para a determinação da isoterma, a reação está mais próxima do equilíbrio do que para 24 horas.

Comparando as capacidades de adsorção obtidas nos ensaios para a determinação das isotermas com ácido húmico e com lixiviado, foram obtidas, para a temperatura intermediária de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 21 mg g^{-1} para o ácido húmico e $38,4 \text{ mg g}^{-1}$ para o lixiviado. O valor mais baixo obtido para o ensaio com a solução padrão pode ser explicado em função da concentração inicial da DQO para o ácido húmico utilizada, igual a 730 mg L^{-1} , equivalente a 1000 mg L^{-1} de ácido húmico, valor relativamente menor do que o valor de DQO observado para o lixiviado, igual a 1361 mg L^{-1} . Assim, os valores obtidos são coerentes e praticamente se equivalem, o que indica que os possíveis interferentes presentes no lixiviado não afetaram negativamente o processo de adsorção da matéria orgânica recalcitrante pelo biocarvão de lodo de esgoto tratado termicamente.

5.7.1 Análise qualitativa dos ensaios de adsorção com lixiviado

Conforme apresentado na FIGURA 48, os espectros de absorbância obtidos para o lixiviado foram semelhantes àqueles obtidos para o ácido húmico e apresentaram maiores absorbâncias nos comprimentos de onda entre 200 nm e 300 nm, assim como observado na caracterização do lixiviado, no item 5.1. Cabe salientar que, tais absorbâncias podem indicar a presença de compostos aromáticos, inclusive substâncias húmicas.

FIGURA 48 – ESPECTROS DE VARREDURA DE UV-VIS PARA OS ENSAIOS DE CINÉTICA E DE ISOTERMA A 25°C COM LIXIVIADO



FONTE: a autora (2021)

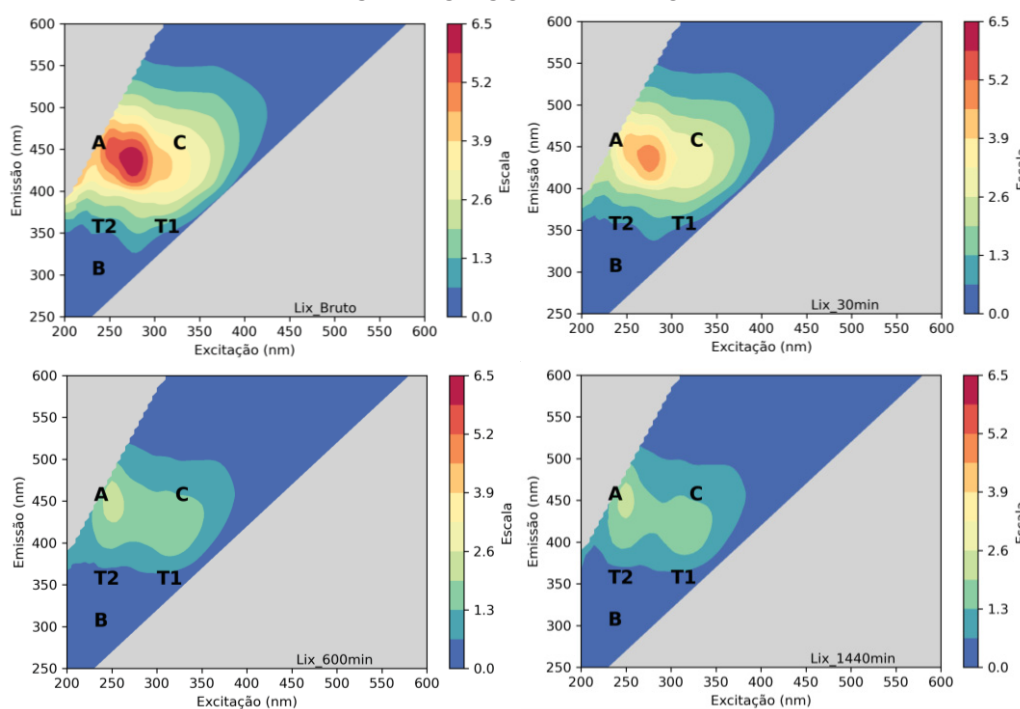
NOTAS: Lix_Bruto: absorbância para o lixiviado antes da adsorção. Lix_30min: absorbância para o lixiviado após adsorção no tempo de 30 minutos. Lix 100%: lixiviado sem diluição antes da adsorção. Lix 10%_25: lixiviado na diluição de 10% após a adsorção na temperatura de 25°C e assim sucessivamente para as concentrações indicadas. As absorbâncias foram corrigidas para o fator de diluição aplicado

Para os ensaios de cinética e de isoterma observou-se na FIGURA 48, que as curvas em vermelho referentes ao lixiviado bruto, antes da adsorção, apresentam as maiores absorbâncias. Após 30 minutos de ensaio, já é possível observar diminuição na absorbância. São apresentados também, os espectros obtidos em 600 minutos e 1440 minutos, que apresentaram sucessiva diminuição da absorbância, conforme o decorrer do processo de adsorção. Da mesma forma, no ensaio da isoterma, os espectros apresentaram diminuição da absorbância após a adsorção, de acordo com as concentrações iniciais do lixiviado.

Na FIGURA 49 são apresentadas as matrizes de excitação e emissão para o ensaio para a determinação da cinética de adsorção, para o lixiviado bruto e após 30

minutos, 600 minutos e 1440 minutos de adsorção. Observa-se que a região próxima a banda A, referente ao ácido húmico exibe a maior intensidade, enquanto as bandas T2, T1 e B, referentes às substâncias lábeis, apresentam baixa ou nenhuma intensidade. A intensidade de fluorescência diminui com o passar do tempo, indicando que ocorreu redução parcial do material refratário.

FIGURA 49 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE CINÉTICA COM LIXIVIADO

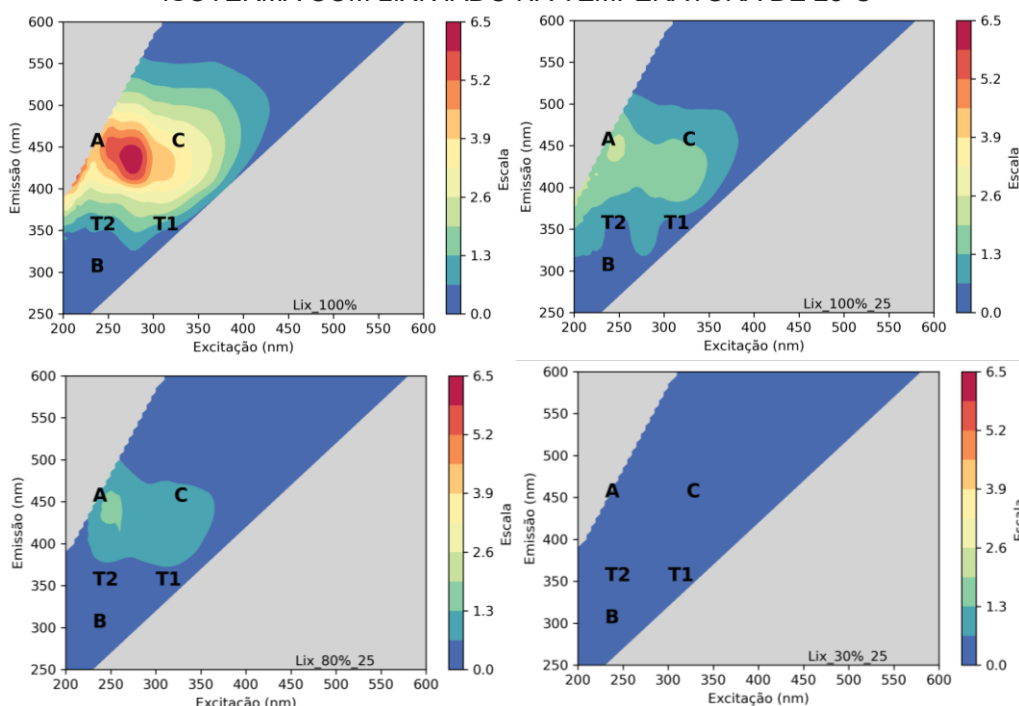


FONTE: a autora (2022)

NOTAS: Lix_Bruto: lixiviado antes da adsorção. Lix_30min: lixiviado após adsorção no tempo de 30 minutos, e sucessivamente para os tempos indicados

Comportamento similar pode ser observado nas matrizes de fluorescência para a determinação da isoterma de adsorção (FIGURA 50). A matriz referente ao lixiviado bruto, antes da adsorção é apresentada, para fins de comparação. Observou-se que as maiores intensidades estão próximas as bandas referentes aos compostos refratários. Ao final do ensaio, observa-se que para os lixiviados nas concentrações de 100% (bruto) e 80%, as intensidades de fluorescência diminuiram. Cabe salientar que para o lixiviado na concentração de 30% não foi possível identificar as bandas, o que indica que ocorreu remoção da matéria orgânica pelo processo de adsorção com o biocarvão de lodo de esgoto.

FIGURA 50 – MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA PARA O ENSAIO DE ISOTERMA COM LIXIVIADO NA TEMPERATURA DE 25°C



FONTE: a autora (2022)

NOTAS: Lix_100%: lixiviado sem diluição antes da adsorção. Lix_100%_25: lixiviado sem diluição após adsorção na temperatura de 25 °C, e lixiviados nas diluições de 80% e 30% após o ensaio de adsorção

Na TABELA 31 são apresentados os índices de UV-Vis e de fluorescência referentes às mesmas amostras avaliadas nas matrizes de fluorescência, para os ensaios com o lixiviado. Analisando-se o lixiviado bruto (100%) para o A285, observa-se que o valor de 20,35 encontrado foi próximo ao obtido no item 5.1.2, de 24,16 e no item 5.4.2, de 21,14, nos quais também foram analisados o lixiviado bruto. Os valores para os demais parâmetros também foram similares, com exceção do HIX, para o qual foi obtido um valor de 20,51, enquanto no momento da caracterização, (item 5.1.2) o valor foi de 10,64. Este aumento pode indicar que ocorreu um aumento do grau de humificação da amostra com o passar do tempo.

Ainda para o A285, foi observada uma diminuição após a adsorção para o lixiviado 100% e para o 80%. A diminuição também foi observada nos tempos de 600 minutos e 1440 minutos, indicando a redução dos compostos refratários. A diminuição do SUVA, de maneira similar, indica a redução do conteúdo aromático da matéria orgânica. Os valores dos índices A300/A400 e A250/A365 apresentaram variações no ensaio para a determinação da isoterma de adsorção, e aumento no ensaio de cinética, sendo maior para o lixiviado após 1440 minutos de adsorção do que para o

lixiviado bruto. Este aumento indica que ocorreu diminuição do grau de humificação e da aromaticidade, pois estes índices são inversamente proporcionais.

TABELA 31 – ÍNDICES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E DE FLUORESCÊNCIA OBTIDOS PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM LIXIVIADO

Índices	A285	SUVA	A300/A400	A250/A365	FR	HIX
Ensaio Isoterma						
Lix 100%	20,35	2,59	4,05	4,16	1,41	20,51
Lix 100%_25	18,53	2,44	2,90	3,83	1,71	7,27
Lix 80%_25	9,71	1,40	5,11	6,34	1,80	17,04
Lix 30%_25	25,03	3,73	2,94	4,52	0,65	13,27
Ensaio Cinética						
Lix_Bruto	19,67	2,49	4,14	4,15	1,43	21,26
Lix_30min	19,79	2,53	4,07	4,13	1,49	23,23
Lix_600 min	12,87	1,74	4,62	4,90	1,65	21,60
Lix_1440 min	9,78	1,35	5,44	5,82	1,71	19,78

FONTE: a autora (2022)

NOTAS: Interpretação dos valores: A285 ~ 20 g/L, matéria orgânica de carbono orgânico refratário ou compostos fúlvicos; SUVA > 4,4 (mg.m)⁻¹, predominância de características refratárias; A300/A400: inversamente proporcional ao grau de humificação; A250/A365: inversamente proporcional ao peso molecular e aromaticidade; FR > 1,8, origem alóctone antrópica; HIX acima de 16, forte característica húmica

Para o FR (Razão de Fluorescência), os valores variaram entre 0,65 e 1,80, não sendo identificado um padrão nas alterações, o que pode indicar oscilações na característica da matéria orgânica durante e após os ensaios.

O índice de humificação (HIX) apresentou valores próximos de 20 para a maioria das amostras analisadas e um sutil aumento em alguns casos, com exceção do lixiviado 100 % após a adsorção e do lixiviado diluído a 30 % também após a adsorção. Os valores acima de 16, indicam uma forte característica húmica. Um aumento também foi identificado após a adsorção com os diferentes tipos de biocarvões, conforme apresentado no item 5.4.2. Isto pode ser resultado da diminuição da fração lábil do lixiviado em cada etapa, conseqüentemente, restando no lixiviado tratado, uma fração ainda mais húmica. Baettker (2019) obteve para a mistura de lixiviado com esgoto sanitário, na proporção de 10% de lixiviado, o valor de HIX de 7,40, e, após o tratamento da mistura em reator UASB, o valor do HIX aumentou para 9,26, corroborando com o aumento após a aplicação do tratamento, observada nesta pesquisa.

5.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO TRATADO E APÓS ADSORÇÃO

Inicialmente, para a caracterização do Bio4T, foi avaliado o pH, em triplicata, para o qual foi obtido o valor médio de 4,79. Na primeira etapa de pirólise, o pH obtido para o biocarvão 4, sem tratamento algum, foi de 8,25. O valor ácido do pH observado está relacionado ao tratamento com HCl ao qual o biocarvão foi submetido, pois o caráter ácido permaneceu, mesmo após a lavagem final com água pura incluída no processo de tratamento. Sun e colaboradores (2013) utilizaram lavagem ácida também para promover a diminuição dos valores de pH do biocarvão.

O pH ácido do biocarvão tratado favoreceu o processo de adsorção, conforme apresentado na etapa anterior (item 5.5) e, também, na primeira etapa de pirólise e teste de adsorção, na qual o biocarvão 8 exibiu pH ácido e apresentou as melhores eficiências de remoção (item 5.4.1). Avaliando o pH de maneira isolada, pode-se entender que a superfície ácida do biocarvão, carregada positivamente com íons H^+ , favorece a atração a substâncias com carga negativa, ou OH^- , que estão potencialmente presentes no lixiviado, uma vez que este apresenta valor de pH aproximadamente 9,0.

A porosidade do biocarvão foi novamente avaliada por meio da análise de BET, realizada para o Bio4T antes e após um ensaio de adsorção realizado a 35 °C, por 48 horas, com solução padrão de ácido húmico na concentração de 1000 mg L⁻¹. Os resultados são apresentados na TABELA 32, a qual inclui ainda, os dados obtidos para o biocarvão 4 anteriormente ao tratamento ácido.

TABELA 32 – ANÁLISE DE BET PARA O BIOCARVÃO TRATADO ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Biocarvão	Área Superficial (m² g⁻¹)	Volume Poros (cm³ g⁻¹)	Tamanho do Poro (Å)
Bio 4	114,4	0,098	17,1
Bio4T	252,3	0,2086	16,6
Bio4T após adsorção	216,8	0,1888	17,4

FONTE: a autora (2021)

Observa-se que para o Bio4T a área de superfície específica encontrada foi de $252,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que representa um aumento de cerca de 120 % em relação ao biocarvão 4 não tratado. Para o volume de poros também foi observado um aumento de $0,098 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para $0,2086 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, enquanto o tamanho de poros permaneceu semelhante, variando de $17,1 \text{ \AA}$ para $16,6 \text{ \AA}$. Assim, em função dos resultados, mantém-se a classificação dos poros como microporos.

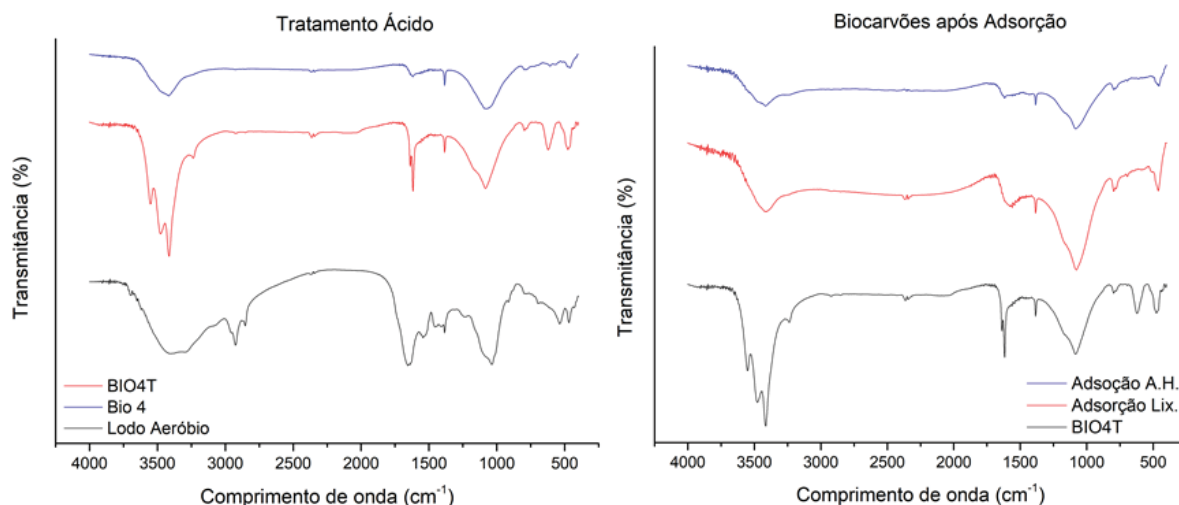
Wang e Liu (2017), após utilizarem a lavagem ácida em diversos tipos de biocarvão, obtiveram aumentos de 365 %, 110 % e 51 % para biocarvões produzidos com palha de trigo, madeira e cascas de arroz, respectivamente. O resultado obtido para a área de superfície específica máxima foi de $179,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para o biocarvão de casca de arroz, valor menor do que o obtido para o Bio4T.

Liu e colaboradores (2016) produziram biocarvão a partir da pirólise de lodo de esgoto a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas, e obtiveram uma área de superfície específica de $19,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor significativamente inferior ao obtido nesta pesquisa, inclusive para o biocarvão 4 sem tratamento, que foi $114,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Após aplicar tratamento com HCl 1 M combinado com HF para remoção de cinzas, os autores obtiveram área de superfície específica elevada, igual a $200,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, entretanto, ainda inferior ao obtido para o Bio4T, que foi de $252,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Após a adsorção, o biocarvão apresentou diminuição da área de superfície específica e do volume de poros e, por outro lado, aumento do tamanho dos poros. Estes resultados, podem indicar que ocorreu ocupação dos poros, por moléculas do adsorvato, o que, no ensaio em questão, foi a solução padrão de ácido húmico.

Após o tratamento ácido e adsorção, os biocarvões também foram submetidos à análise de FT-IR, cujos resultados são apresentados na FIGURA 51. Das informações apresentadas nesta figura, pode-se afirmar que houve alteração entre os espectros do Bio 4 e do Bio4T, pois as bandas próximas de 3.500 cm^{-1} , referente ao OH; de 1.600 cm^{-1} , referente ao C=O e C=C e próximas de 500 cm^{-1} , referente ao Si-O-Si ou O-Si-O, apresentaram aumentos de intensidade e/ou mudanças de formato. Isso indica que o tratamento ácido aplicado promoveu alterações nas estruturas e nos grupos funcionais.

FIGURA 51 – ANÁLISE DE FT-IR DE LODO E BIOCÁRVÃO APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO E APÓS A ADSORÇÃO COM ÁCIDO HÚMICO E COM LIXIVIADO



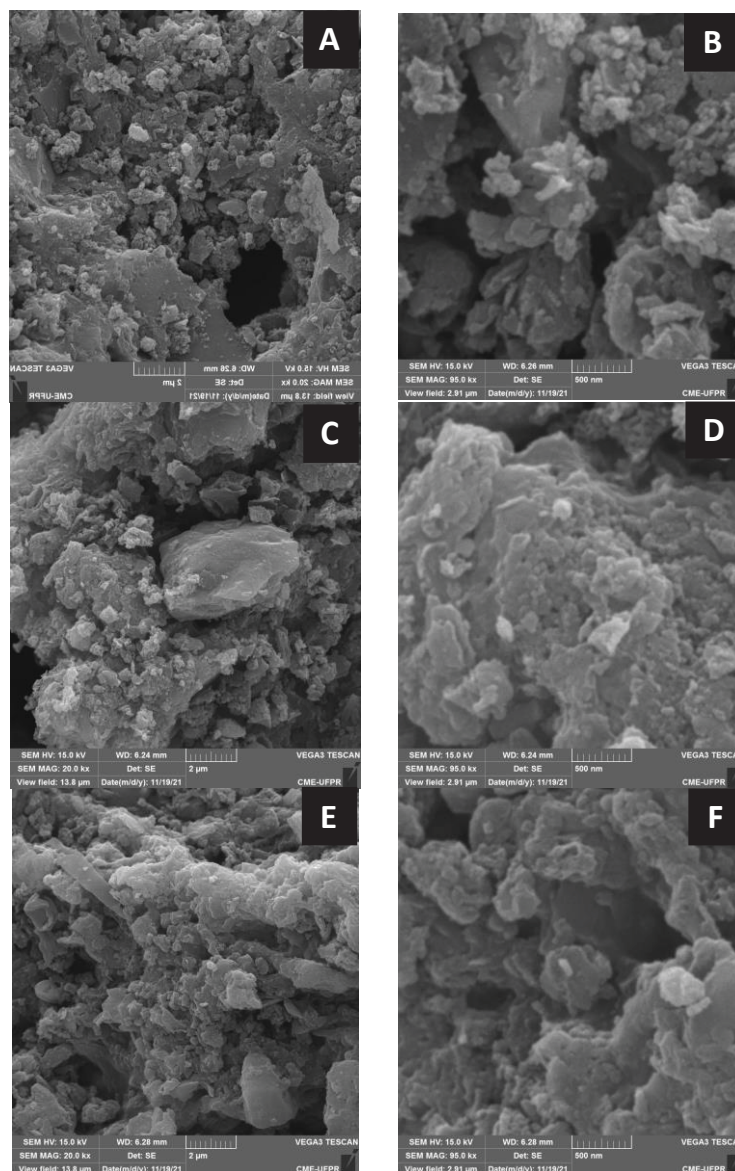
FONTE: a autora (2021)

Após os ensaios de adsorção do Bio4T com ácido húmico e com lixiviado observou-se, novamente, alteração nos espectros, agora com diminuição das intensidades das bandas de 3.500 cm^{-1} , de 1.600 cm^{-1} e aquela próxima de 1000 cm^{-1} , referentes ao OH, C=O e C=C, respectivamente. Além disso, pode-se observar o desaparecimento da banda próxima de 500 cm^{-1} , referente aos grupos minerais Si-O-Si e O-Si-O (LIU et al., 2016b; LI et al., 2017). Tais alterações podem indicar a participação destes grupos funcionais no processo de adsorção, uma vez que a redução, alteração, surgimento ou desaparecimento de bandas são associados a interações entre adsorvato e adsorvente (SOUSA NETO, 2012; FAN et al., 2017).

A análise de microscopia eletrônica de varredura também foi realizada após o tratamento ácido aplicado no biocarvão 4 (Bio4T) e, também, após a adsorção com ácido húmico e com lixiviado. Os resultados são apresentados na FIGURA 52.

Na FIGURA 52A e FIGURA 52B pode-se observar que o Bio4T apresenta superfície irregular, entretanto é possível identificar cavidades que podem estar associadas à presença dos poros. Características semelhantes foram observadas para o Bio4T após a adsorção com lixiviado (FIGURA 52C e FIGURA 52D) e com ácido húmico (FIGURA 52E e FIGURA 52F), no entanto, não foi possível identificar poros preenchidos.

FIGURA 52 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DO BIOCARVÃO TRATADO ANTES E APÓS ADSORÇÃO COM ÁCIDO HÚMICO E LIXIVIADO



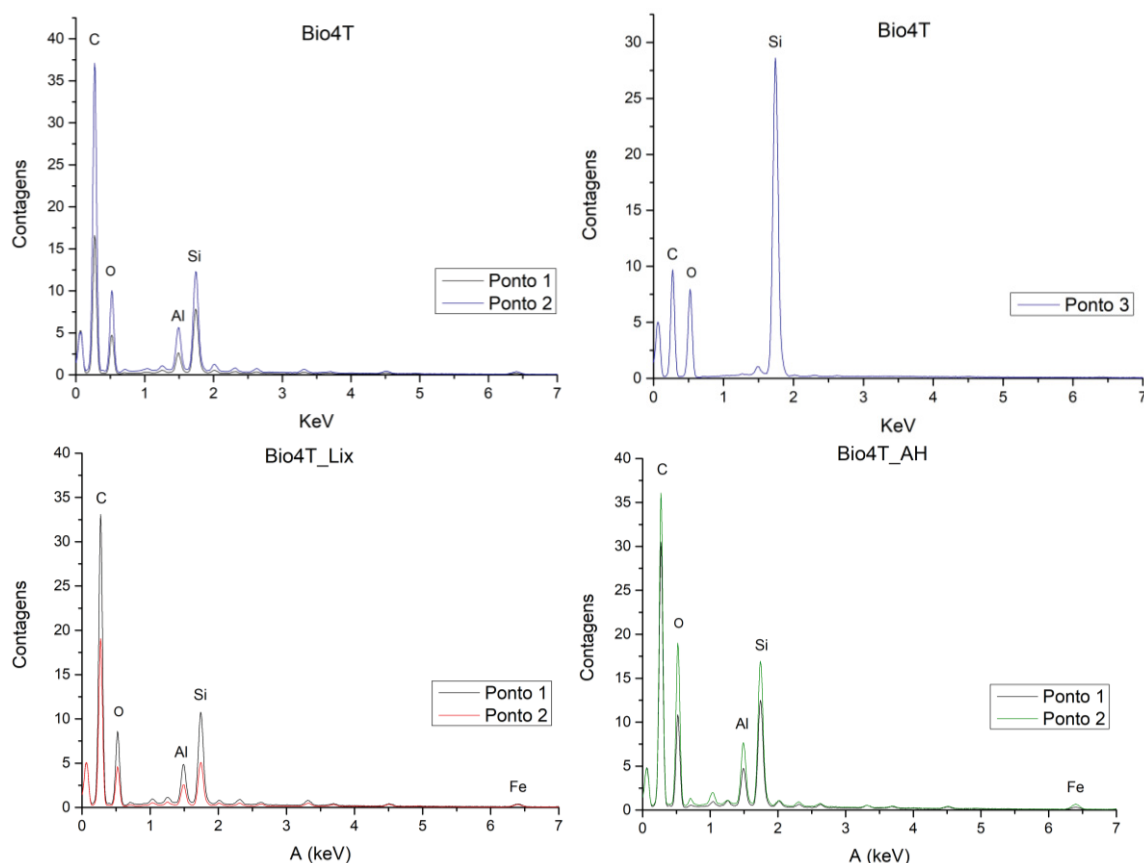
FONTE: a autora (2021)

NOTAS: Figuras A e B referentes ao Bio4T antes da adsorção, com aumentos de 20kx e 95kx, respectivamente. Figuras C e D referentes ao Bio4T pós-adsorção de lixiviado nos aumentos de 20kx e 95kx, respectivamente. Figuras E e F referentes ao Bio4T pós-adsorção com ácido húmico de concentração 1000 mg L^{-1} , nos aumentos de 20kx e 95kx, respectivamente.

Na FIGURA 53 são apresentados os resultados da análise de EDS para o Bio4T antes e após adsorção com lixiviado e com ácido húmico. Para o Bio4T antes da adsorção foram avaliados três pontos de EDS, dois da superfície comum (pontos 1 e 2) e um (ponto 3) em uma das superfícies “mais claras e/ou brilhantes” observadas nas micrografias eletrônicas. A análise do ponto 3 indicou um pico elevado de silício, e, portanto, tendo em vista que o oxigênio também foi identificado, pode-se inferir a

presença do óxido de silício em tais superfícies, que pode ser atribuído a presença de minerais silicatos.

FIGURA 53 – RESULTADOS DE EDS PARA O BIOCÁRVÃO TRATADO (BIO4T) E APÓS ADSORÇÃO COM LIXIVIADO (LIX) E COM ÁCIDO HÚMICO (AH)



FONTE: a autora (2022)

Comparando-se os resultados para os biocarvões Bio4 (FIGURA 27) e Bio4T (FIGURA 53), observa-se que, após o tratamento químico, ocorreu redução dos picos de Mg, Al, Si, P, K, Ca e Fe, o que indica que alguns elementos podem ter sido removidos em consequência da lavagem ácida e do tratamento ácido. A remoção de sais solúveis, compostos de potássio e carbonatos, por exemplo, pode prevenir impactos no processo de adsorção (SUN et al., 2013), como a ocupação da superfície de carbono do biocarvão e a obstrução de poros. A redução do conteúdo de minerais como Fe, P e Al alcançado pela lavagem ácida pode contribuir para a abertura dos canais dos poros do adsorvente produzido a partir de lodo de esgoto (XIAO et al., 2022) e, conseqüentemente, contribuir para o aumento da eficiência no processo de adsorção observado para o Bio4T. Por outro lado, foi observado na FIGURA 53 que,

após o tratamento químico, o pico de Si permaneceu, o que está de acordo com Xiao e colaboradores (2022), pois segundo os autores, a quantidade de Si não sofre alteração significativa com a lavagem ácida usando HCl.

Como também pode ser observado na FIGURA 53, o pico do C apresentou aumento em comparação com o Bio 4 (FIGURA 27), indicando maior teor de carbono para o Bio4T. Este resultado está de acordo com os produzidos por Sun e colaboradores (2013), que também relataram elevação do teor de carbono em diferentes biocarvões após tratamento ácido com HCl e HF. A análise do Bio4T após a adsorção com ácido húmico e lixiviado, foi bastante similar à do Bio4T antes da adsorção, sendo os principais elementos identificados o C, O, Al, Si e o Fe.

5.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos pela análise de BET do Bio4T após adsorção de ácido húmico, permitem afirmar que houve diminuição de área de superfície específica e do volume de poros. De acordo com Binh e Nguyen (2020), isso pode indicar que o mecanismo de preenchimento de poros estava envolvido no processo da adsorção.

Por outro lado, o teste de adsorção com ácido húmico em diferentes valores de pH indicou que em condições ácidas, a adsorção do ácido húmico foi mais eficiente em termos de remoção de DQO, cor e absorvância em 245 nm. Como o ácido húmico é insolúvel em pH menor do que 2, entende-se que ao acidificar a solução, a molécula se retrai, tornando-se mais hidrofóbica e menos alongada, conforme relatado por Zhang e Bai (2003). Como a superfície do biocarvão também é hidrofóbica devido a elevada aromaticidade identificada (OK et al., 2016), o aumento da eficiência da adsorção nestas condições indica que o outro mecanismo que pode estar envolvido no processo é o das interações hidrofóbicas, entre o Bio4T e as moléculas de ácido húmico. Além disso, a retração da molécula pode favorecer o mecanismo de preenchimento de poros, visto que, de acordo com Thurman e colaboradores, (1982), o tamanho da molécula do ácido húmico pode variar entre 4,7 Å a 33 Å e o tamanho médio dos poros do Bio4T é de 16,6 Å.

Analisando os espectros produzidos por FT-IR, observam-se diferenças em grupos oxigenados como OH, C=O e O-Si-O, antes e após a adsorção com ácido húmico, o que pode indicar que tais grupos podem ter participado do processo de

adsorção por meio do mecanismo de ligações de hidrogênio. De acordo com Ambaye e colaboradores (2021) os grupos funcionais favorecem a afinidade e a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do biocarvão, sendo que o mecanismo de ligações de hidrogênio é baseado em uma distribuição desigual de elétrons entre o composto orgânico e os grupos funcionais do biocarvão.

Além disso, ainda analisando os resultados de FT-IR, o grupo C=C também apresentou alteração, o que pode indicar a ação das interações π (BINH E NGUYEN, 2020) entre os anéis aromáticos do biocarvão e os anéis aromáticos das substâncias húmicas. Ressalta-se que as interações π do tipo empilhamento ocorrem por forças atrativas não-covalentes, as quais são interações moleculares em que ocorre doação e recebimento de elétrons (BARQUILHA; BRAGA, 2021). Biocarvões pirolisados em temperatura superior a 500 °C podem agir como doadores de elétrons (AMBAYE et al., 2021) e, portanto, as substâncias húmicas agiriam como receptoras de elétrons.

Por sua vez, os resultados da análise termodinâmica para o ácido húmico, indicaram que o processo é endotérmico devido ao valor positivo para a entalpia (ΔH°). Além disso, o valor maior do que 40 kJ/mol pode indicar que a interação foi do tipo quimissorção, que é específica e ocorre em monocamada (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). No entanto, o melhor ajuste da isoterma de adsorção do Bio4T em ácido húmico foi observado para o modelo de Freundlich, o qual propõe que a adsorção ocorre em multicamada, com prevalência de fisissorção (DIAS; STEINER; BRAGA, 2015). Um resumo com as principais características observadas é apresentado no QUADRO 10. Neste contexto, não há consenso sobre os mecanismos identificados. Piccin e colaboradores (2017), sugerem que as ligações de hidrogênio são interações físicas, enquanto Binh e Nguyen (2020) indicam que as interações nos grupos funcionais, como as ligações de hidrogênio e as interações π , são interações químicas.

A partir da avaliação dos mecanismos de adsorção individuais, dos estudos de adsorção e das características do Bio4T, entende-se que tanto a adsorção química quanto a física podem ter ocorrido, especialmente porque os mecanismos não são completamente independentes (NASCIMENTO et al., 2014; BERGMANN; MACHADO 2015) e a classificação destes em quimissorção e fisissorção é divergente.

QUADRO 10 – RESUMO COM AS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS OBTIDAS PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO EM BIOCÁRVÃO DE LODO DE ESGOTO

Parâmetros Identificados	Características do Processo de Adsorção
$\Delta G^\circ (-)$	Espontâneo
$\Delta H^\circ (+)$	Endotérmico
$\Delta S^\circ (+)$	Aumento da aleatoriedade na interface e mudanças estruturais
$\Delta H^\circ > 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	Quimissorção, monocamada
$\Delta S^\circ (+)$ e $\Delta G^\circ (-)$	Afinidade entre adsorvente e adsorvato
Cinética de adsorção	48 horas, ordem 4, difusão intra-partícula (Ajuste aos modelos de n-ordem e Vermeulen)
Isoterma de adsorção	Favorável, ajuste ao modelo de Freundlich (Multicamada, fississorção)
Mecanismos sugeridos	Preenchimento de poros, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e interações π

FONTE: a autora (2022)

Resultados semelhantes foram apresentados por Jayawardhana e colaboradores (2019) que observaram evidências que a adsorção de benzeno em biocarvão preparado com resíduos sólidos municipais, é governado tanto pela fississorção quanto pela quimissorção. De forma similar, Zeng e colaboradores (2021) ressaltaram que a adsorção de matéria orgânica de lixiviado em carvão ativado de lodo de esgoto ocorreu em mono e multicamada, com predominância da adsorção por multicamada. Portanto, Tran e colaboradores (2016), ressaltam que, quando em um processo de adsorção ocorre a adsorção química, física ou uma mistura de ambos os processos, este pode ser denominado adsorção abrangente.

6 CONCLUSÕES

Em conformidade com os objetivos específicos previstos e de acordo com os resultados obtidos, foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

- A etapa de coleta e caracterização do lixiviado permitiu classificar o lixiviado produzido no aterro do Caximba como velho, em função do valor da relação DBO/DQO, entre 0,12 e 0,16; que apresenta características de recalcitrância; absorvância em 254 nm entre 7,4 e 15,3, o que indica a presença de substâncias aromáticas, e; presença de substâncias húmicas. Além disso, entende-se que o aterro esteja operando entre as fases metanogênica e metanogênica estável. Tais características dificultam a aplicação de processos biológicos de tratamento e reforçam a necessidade da utilização de processos físico-químicos, como a adsorção;
- na etapa de preparação dos biocarvões, foram obtidos rendimentos entre 34,9 % e 56,2 %, sendo que os valores diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise. Os valores do pH variaram entre 4,6 e 9,9 com as alterações na temperatura e tempo de pirólise. As maiores áreas de superfície específica ($114,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $104,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e os menores tamanhos de poros ($16,6 \text{ \AA}$ e $19,9 \text{ \AA}$) dos biocarvões foram resultantes das maiores temperaturas de pirólise ($850 \text{ }^\circ\text{C}$);
- o planejamento experimental permitiu concluir que a temperatura causou os maiores efeitos sobre o rendimento, o tamanho e o volume dos poros, e sobre a área de superfície específica. Por outro lado, o tempo de pirólise causou o maior efeito sobre o pH dos biocarvões aeróbios. Quando o tipo de lodo foi incluído na avaliação, observou-se que o pH foi significativamente afetado pelas características inerentes ao lodo em comparação com o tempo e a temperatura de pirólise;
- a análise da morfologia permitiu inferir que as superfícies dos biocarvões são bastante irregulares e heterogêneas. A composição elementar superficial permitiu avaliar que as superfícies são compostas por diversos elementos químicos, podendo ser destacados a presença do silício e do ferro nos biocarvões aeróbio e anaeróbio, respectivamente;
- a partir do ensaio inicial de adsorção com lixiviado, os biocarvões produzidos na temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, em especial os biocarvões 4 e 8, destacaram-se em

relação à remoção da DQO, 20,6 % e 29,4 %, do COD, 28,1 % e 36,1 % e da cor 24,1 % e 41,3 %, respectivamente. De forma qualitativa, o lixiviado tratado com os biocarvões 4 e 8 também apresentou os menores valores de absorvância de UV-Vis e de intensidade de fluorescência. Com base nestes resultados, estes dois biocarvões foram selecionados para os estudos subsequentes;

- a resposta otimizada para remoção da DQO e do COD foi obtida no menor tempo e na maior temperatura de pirólise (biocarvão 8), com exceção da remoção do COD para os biocarvões aeróbios, cujo melhor resultado foi obtido para a maior temperatura e maior tempo (biocarvão 4);
- o tratamento químico aplicado aos biocarvões 4 e 8 favoreceu a remoção dos poluentes do lixiviado, sendo a melhor condição obtida, a lavagem ácida, na proporção de 1:50, seguida de tratamento ácido com HCl, aplicado ao biocarvão aeróbio 4, pirolisado a 850 °C, por 120 minutos. Nesta condição, foram obtidas para o tratamento do lixiviado, remoções de aproximadamente 61 % da DQO, 57 % do COD e 88 % da cor. Nesta etapa, estes resultados aproximaram-se significativamente daqueles obtidos para o carvão ativado, isto é, 75,4 % de remoção da DQO, 74,6 % do COD e 92,7 % da cor;
- após a etapa final de pirólise e tratamento químico aplicado ao biocarvão 4, as eficiências de tratamento do lixiviado foram de 57 % de remoção da DQO, 82 % da cor e 76 % da absorvância medida no comprimento de onda de 254 nm;
- a partir dos ensaios de adsorção com solução padrão de ácido húmico, observou-se que o tempo da cinética de adsorção com o biocarvão foi de 48 horas, sendo que os dados experimentais foram mais bem ajustados aos modelos de n-ordem e de Vermeulen. No estudo das isotermas, a temperatura de 35 °C promoveu as maiores eficiências de remoção da DQO, da cor e da absorvância, enquanto a capacidade de adsorção q_e para a DQO alcançou 26,3 mg g⁻¹, e o modelo de Freundlich foi aquele que apresentou o melhor ajuste aos dados, o que indica adsorção em multicamada. O estudo termodinâmico revelou que o processo é espontâneo, favorável e endotérmico, que promoveu aumento da entropia e que existe afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.
- a avaliação qualitativa com o uso de espectroscopia de UV-Vis dos ensaios de adsorção com ácido húmico, corroborou os resultados, indicando menores absorvâncias para a temperatura de 35 °C. Nas matrizes de emissão e excitação

de fluorescência, após a adsorção, foi observada a remoção da intensidade da banda A, referente ao ácido húmico. A avaliação da influência do pH revelou maiores eficiências de adsorção em condições ácidas;

- da mesma forma que para a solução padrão de ácido húmico, nos ensaios de adsorção com lixiviado, observou-se que o tempo da cinética mais adequado foi de 48 horas, e que os dados foram mais bem ajustados aos modelos de n-ordem e Vermeulen. Na determinação da isoterma a 25 °C, a capacidade máxima de adsorção para DQO, foi de 38,4 mg g⁻¹. Neste caso, os dados também foram mais bem ajustados ao modelo de Freundlich;
- da análise qualitativa dos ensaios de adsorção com lixiviado, a espectroscopia de UV-Vis indicou redução da absorvância após adsorção, enquanto a análise das matrizes de fluorescência revelou redução da intensidade de fluorescência na banda A, referente ao ácido húmico. A avaliação dos índices de UV-Vis e fluorescência indicaram redução da presença de substâncias aromáticas e de elevado peso molecular e por outro lado, variação do grau de humificação;
- após o tratamento químico ácido, o Bio4T apresentou pH igual a 4,8, área de superfície específica de 252,3 m² g⁻¹, volume de poros de 0,2086 cm³ g⁻¹ e tamanho de poros de 16,6 Å. A presença de poros foi observada nas micrografias eletrônicas de varredura. O tratamento aplicado também provocou alterações nos grupos funcionais observados por FT-IR.
- após o processo de adsorção com ácido húmico, a área de superfície específica e o volume de poros do Bio4T diminuíram para 216,8 m² g⁻¹ e 0,1888 cm³ g⁻¹, respectivamente, e o tamanho dos poros aumentou para 17,4 Å. Novamente foi observada alteração nos grupos funcionais por FT-IR, o que pode indicar interações entre o adsorvato e o adsorvente;
- os principais mecanismos propostos para a adsorção de ácido húmico em biocarvão são o preenchimento de poros, as interações hidrofóbicas, as ligações de hidrogênio e as interações π. Além disso, pode-se afirmar que tanto a adsorção química quanto a física podem ter ocorrido;
- a partir dos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento térmico realizado por meio da pirólise é uma alternativa para o gerenciamento do lodo esgoto, a qual promove a valoração deste resíduo por meio da transformação em biocarvão, um

material que apresenta possibilidades de utilização diversas, destacando-se o seu potencial para aplicação como adsorvente;

- em relação à remoção da matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário, os resultados permitem concluir que existe viabilidade para a utilização da adsorção com biocarvão de lodo de esgoto. Sendo assim, entende-se que o biocarvão de lodo apresenta potencial para o uso como adsorvente tanto na etapa de pré como na etapa de pós-tratamento do lixiviado de aterro sanitário, melhorando a qualidade do efluente para o lançamento em corpos receptores;
- a partir dos estudos realizados, o manejo integrado de lodo de esgoto e de lixiviado de aterro sanitário, dois resíduos de grande potencial poluidor, mostrou-se viável, e pode ser considerado como uma forma de aplicação prática do conceito da economia circular;
- os resultados obtidos também permitem concluir que o biocarvão produzido a partir da pirólise de lodo de esgoto e submetido ao tratamento ácido, é uma alternativa ao carvão ativado comercial para a adsorção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviado de aterro sanitário, bem como para as substâncias húmicas.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na revisão bibliográfica sobre a produção de biocarvão de lodo de esgoto e tratamento químico de biocarvão e, também, em observações realizadas durante a execução desta pesquisa, sugere-se a investigação dos seguintes tópicos em trabalhos futuros:

- realização de testes de solubilização e lixiviação do biocarvão de lodo de esgoto após a adsorção com o lixiviado de aterro sanitário;
- visando à remoção de cinzas e aumento da porosidade do biocarvão e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de poluentes, a realização de testes com outros tipos de ativação como, por exemplo, térmica, com ácido fosfórico e desmineralização com HCl combinado com HF;
- avaliação mais aprofundada da capacidade de remoção de odor do lixiviado pelo biocarvão de lodo, fato observado durante esta pesquisa, com o uso de diferentes tipos de biocarvão;

- investigação da aplicação do biocarvão de lodo de esgoto na adsorção de outros contaminantes orgânicos, como os micropoluentes e corantes;
- investigação do potencial e das possibilidades de uso e/ou aplicação do biocarvão saturado em outros processos como a remediação de solos e como aditivo para compostagem, para processos de digestão anaeróbia e em eletrodos;
- visando aplicações futuras, sugere-se o estudo da adsorção em colunas de leito fixo com aumento de escala;
- investigação da viabilidade econômica do processo de pirólise para a transformação do lodo de esgoto em biocarvão, comparando com outras alternativas empregadas atualmente.

REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR 8419 - Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. **ABNT**, 1992. Rio de Janeiro - RJ: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ABRELPE. Panorama dos Resíduos no Brasil 2020. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**, 2020. São Paulo - SP: ABRELPE. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/panorama-2020/>>.
- AFTAB, B.; OK, Y. S.; CHO, J.; HUR, J. Targeted removal of organic foulants in landfill leachate in forward osmosis system integrated with biochar/activated carbon treatment. **Water Research**, v. 160, p. 217–227, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.076>>.
- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 72–78, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>>.
- AHMAD, A.; CHOWDHARY, P.; KHAN, N.; et al. Effect of sewage sludge biochar on the soil nutrient, microbial abundance, and plant biomass: A sustainable approach towards mitigation of solid waste. **Chemosphere**, v. 287, n. P1, p. 132112, 2022. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132112>>.
- AIKEN, G. R.; DIANE, M. M.; MERSHAW, R. L.; MCCARTHY, P. Introduction to Humic Substances. **Humic Substances in Soil, Sediment en Water**, 1985. New York: Wiley.
- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; AMRANE, A.; RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 10, p. 3273–3294, 2021. Springer Berlin Heidelberg. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w>>.
- ANDREOLI, C. V. (COORD.) **Alternativas de Uso dos Resíduos do Saneamento - PROSAB 4**. Rio de Janeiro - RJ: Editora ABES - Prosab 4, 2006.
- ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. VON; FERNANDES, F. (ORGS.) **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 2ª Edição ed. Belo Horizonte-MG: Editora Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. , 1998. Washington: APHA – American Public Health Association, 19º Edição.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. , 2005. Washington: APHA - American Public Health Association, 21º Edição.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. , 2012. Washington: APHA - American Public Health Association, 22ª Edição.

ARTIOLA-FORTUNY, J.; FULLER, W. H. Humic Substances in Landfill Leachates: I. Humic Acid Extraction and Identification. **J. Environ. Qual.**, v. 11, n. 4, p. 663–669, 1982.

ARYAL, R.; YADAV, M.; HUSSAIN, S.; BEECHAM, S.; DIPROSE, D. Tracking changes in fluorescent organic composition in leachates using excitation emission matrix-parallel factor analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, n. November 2017, p. 507–516, 2016. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.019>>.

BAETTKER, E. C. **Avaliação da tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário combinado com esgoto sanitário em reator anaeróbio tipo UASB**. Orientador: Miguel Mansur Aisse. 2019. 224f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2019.

BAETTKER, E. C.; KOZAK, C.; KNAPIK, H. G.; AISSE, M. M. Applicability of conventional and non-conventional parameters for municipal landfill leachate characterization. **Chemosphere**, v. 251, p. 126414, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126414>>.

BAIJU, A.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDHEESH, P. V. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 328–337, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.019>>.

BAKER, A.; CURRY, M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills. **Water Research**, v. 38, n. 10, p. 2605–2613, 2004.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.

BARQUILHA, C. E. R.; BRAGA, M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. May, p. 100728, 2021. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728>>.

BARROS NETO, B. .; SCARMINIO, I. S. .; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2001.

BASHIR, M. J. K.; WONG, J. W.; SETHUPATHI, S.; AUN, N. C.; WEI, L. J. Preparation of Palm Oil Mill Effluent Sludge Biochar for the Treatment of Landfill Leachate. **MATEC Web of Conferences**, v. 103, p. 1–8, 2017.

BEECKMANS, J. M.; NG, P. C. Pyrolyzed sewage sludge: its production and possible utility. **Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 1, p. 69–71, 1971.

Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1021/es60048a004%5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60048a004>>.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (ORGS.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Springer, 2015.
BINH, Q. A.; NGUYEN, H. H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, n. August, p. 100520, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100520>>.

BITTENCOURT, S. **Gestão do processo de uso agrícola de lodo de esgoto no estado do Paraná: Aplicabilidade da Resolução Conama 375/06**. Orientador: Miguel Mansur Aisse. 2014. 220f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2014.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M.; DE AZEVEDO, J. C. R. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 43–53, 2016.

BOLOGNESI, S.; BERNARDI, G.; CALLEGARI, A.; DONDI, D.; CAPODAGLIO, A. G. Biochar production from sewage sludge and microalgae mixtures: properties, sustainability and possible role in circular economy. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 289–299, 2019. Biomass Conversion and Biorefinery.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. 2017.

BOOKER, N. A.; COONEY, E. L.; PRIESTLEY, A. J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. **Water Science and Technology**, 1996.

BOTERO, W. G. **Substâncias húmicas: Interações com nutrientes e contaminantes**. Orientador: Julio Cesar Rocha. 2010. 75f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2010.

BRACKEN, P.; WERNER, C.; KVARNSTRÖM, E. Making sustainable choices – the development and use of sustainability oriented criteria in sanitary decision making. Third International Conference on Ecological Sanitation. **Anais...**, 2005. Durban, South Africa.

BRASIL. **Lei 12.305 - Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências**. 2010.

BRINGHENTI, J. R.; BOSCOV, M. E. G.; PIVELI, R. P.; GÜNTHER, W. M. R. Codisposição de lodos de tratamento de esgotos em aterros sanitários brasileiros: aspectos técnicos e critérios mínimos de aplicação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 891–899, 2018.

- CAMPOS, R. **Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em escala de bancada**. Orientador: Jurandyr Povinelli. 157f. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2013.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; MORAES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. métodos espectroscópicos (UV-Vis, IV, RMN ¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 4, p. 741–750, 2000.
- CARSTEA, E. M. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. In: P. N. Balkis (Org.); **Water Pollution**. p.47–68, 2012. Intech.
- CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 2, p. 228–235, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.09.013>>.
- CEMADEN. Mapa Interativo - Centro Nacional de Monitoramento de Alertas e Desastres Naturais. Disponível em: <<http://www.cemaden.gov.br/mapainterativo/>>.
- CHÁVEZ, R. P.; PIZARRO, E. C. C.; GALIANO, Y. L. Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 1–10, 2018.
- CHEMERYYS, V.; BALTRÉNAITĖ, E. Pine-derived Biochar as Option for Adsorption of Cu, Zn, Cr, Pb, Ni and Decreasing of BOD₅ in Landfill Leachate. **Environmental Protection Engineering**, v. 9, n. 4, p. 406–412, 2017.
- CHEN, H.; ZHAI, Y.; XU, B.; et al. Characterization of bio-oil and biochar from high-temperature pyrolysis of sewage sludge. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 4, p. 470–478, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2014.952343>>.
- CHEN, T.; ZHOU, Z.; HAN, R.; et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 134, p. 286–293, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.052>>.
- CHEN, W.; ZHUO, X.; HE, C.; SHI, Q.; LI, Q. Molecular investigation into the transformation of dissolved organic matter in mature landfill leachate during treatment in a combined membrane bioreactor-reverse osmosis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, n. April, p. 122759, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122759>>.

CHIANG, P. C.; YOU, J. H. Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 65, n. 6, p. 922–927, 1987.

CHING, S. L.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; UMAR, M. Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate. **Desalination**, v. 279, n. 1–3, p. 225–234, 2011.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; HANS-JØRGEN, A.; et al. Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 119–202, 1994.

CIEŠLIK, B. M.; NAMIEŠNIK, J.; KONIECZKA, P. Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 1–15, 2015.

CLARET, F.; SCHÄFER, T.; BAUER, A.; BUCKAU, G. Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. **Science of the Total Environment**, v. 317, n. 1–3, p. 189–200, 2003.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, p. 325–346, 1996.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 375**, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Brasil, 2006. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 380**, de 31 de outubro de 2006. Retifica a Resolução CONAMA no 375/06 – define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências p. 1–2, 2006b.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 498**, de 19 de agosto de 2020. Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de bio sólido em solos, e dá outras providências. 2020. Ministério do Meio Ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama.

DA COSTA LOPES, A. S.; DE CARVALHO, S. M. L.; DO SOCORRO BARROS BRASIL, D.; DE ALCÂNTARA MENDES, R.; LIMA, M. O. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 06, n. 06, p. 528–538, 2015.

COSTA NETO, D. S.; SOUZA, A. O.; SANTOS, T. S. M. Adsorbente Preparado a Partir De Lodo De Esgoto E Sua Aplicação para a Remoção de Tartrazina. 12º Congresso Brasileiro sobre Adsorção. **Anais...** . p.0–5, 2018. Gramado-RS.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; et al. Factorial Design: a valuable statistic tool to define experimental parameters applied in scientific research. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, p. 23–32, 2008.

DAI, J. Y.; CHEN, L.; ZHAO, J. F.; MA, N. Characteristics of sewage sludge and distribution of heavy metal in plants with amendment of sewage sludge. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 18, n. 6, p. 1094–1100, 2006.

DAVID, A. C. **Secagem térmica de lodos de esgoto. Determinação da umidade de equilíbrio**. Orientador: Milton Tomoyuki Tsutiya. 2002. 151f. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Engenharia Hidráulica, São Paulo, 2002.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334–340, 2007.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16–33, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220>>.

DIAS, N. C. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida**. Orientador: Maria Cristina Borba Braga. 2013. 79f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2013.

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. 03, n. 04, p. 277–288, 2015.

DING, Z.; WAN, Y.; HU, X.; et al. Sorption of lead and methylene blue onto hickory biochars from different pyrolysis temperatures: Importance of physicochemical properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 261–267, 2016. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.035>>.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; JR., T. R. S. C.; PINTO, L. A. A. DE. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. p.54–74, 2017.

EL-FADEL, M.; E.BOU-ZEID; W.CHAHINE; B.ALAYLI. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, n. 1, p. 269–282, 2002.

EMBRAPA. **Manual De Métodos de Análise de Solo - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. 3º Edição ed. Brasília- DF: Embrapa Solos, 2017.

ESTEVEES, F. DE A. **Fundamentos de Limnologia**. 2^a ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Interciência Ltda, 1998.

FAN, S.; WANG, Y.; WANG, Z.; et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>>.

FANG, J. J.; YANG, N.; CEN, D. Y.; SHAO, L. M.; HE, P. J. Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. **Waste Management**, v. 32, n. 7, p. 1401–1410, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.02.013>>.

FARQUHAR, G. J. Leachate: production and characterization. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 16, n. 3, p. 317–325, 1989. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/l89-057>>.

FELICI, E. M.; KURODA, E. K.; YAMASHITA, F.; SILVA, S. M. C. P. DA. Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por coagulação química-floculação-sedimentação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 177–184, 2013.

FERREIRA, P. A. S. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processos de Adsorção**. Orientador: Maria Cristina Borba Braga. 2014. 145f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2014.

FIGUEREDO, N. A.; DA COSTA, L. M.; MELO, L. C. A.; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 48, n. 3, p. 395–403, 2017.

FIJALKOWSKI, K.; RORAT, A.; GROBELAK, A.; KACPRZAK, M. J. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1126–1136, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.068>>.

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 tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: A laboratory column evaluation. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 599–605, 2013b. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.097>>.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P. H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 43, p. 755–761, 1995.

GHAHRCHI, M.; REZAEE, A. Electro-catalytic ozonation for improving the biodegradability of mature landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 254, n. November 2019, p. 109811, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109811>>.

GHOSH, S. K. Sustainable SWM in developing countries focusing on faster growing economies, India and China. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 176–184, 2016. The Author(s). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.073>>.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 846, 1960.

GOMES, L. P. (COORDENADORA). **Resíduos sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. 1ª ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora ABES, 2009.

GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. DA. Processos e Monitoramento da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbano. In: A. B. de Castilhos Junior (Org.); **Tratamento, Recuperação e Disposição Integrados de Resíduos Urbanos, com ênfase na Proteção dos Corpos d'água**. p.494, 2006. Rio de Janeiro - RJ: ABES - Prosab 4.

GU, Z.; CHEN, W.; LI, Q.; et al. Degradation of recalcitrant organics in landfill concentrated leachate by a microwave-activated peroxydisulfate process. **RSC Advances**, v. 8, n. 57, p. 32461–32469, 2018. Royal Society of Chemistry.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Biogas desulfurization by adsorption on thermally treated sewage-sludge. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 200–213, 2014.

HE, X. S.; XI, B. D.; WEI, Z. M.; et al. Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 293–299, 2011.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1156–1160, 2008.

HU, M.; FAN, B.; WANG, H.; QU, B.; ZHU, S. Constructing the ecological sanitation: a review on technology and methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 1–21, 2016.

HU, Q.; JUNG, J.; CHEN, D.; et al. Biochar industry to circular economy. **Science of the Total Environment**, v. 757, p. 143820, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143820>>.

HUGUET, A.; VACHER, L.; RELEXANS, S.; et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 6, p. 706–719, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>>.

HUO, S.; XI, B.; YU, H.; LIU, H. Dissolved organic matter in leachate from different treatment processes. **Water and Environment Journal**, v. 23, n. 1, p. 15–22, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1747-6593.2007.00104.x>>.

IAT. Instituto Água e Terra - Sistema de Informações Hidrológicas -Secretaria do Desenvolvimento Sustentável e do Turismo - Governo do Estado do Paraná. Disponível em: <<http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Sistema-de-Informacoes-Hidrologicas>>.

IHSS: What are Humic Substances? Disponível em: <<http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>>. Acesso em: 26/3/2020.

IKHLAYEL, M. Development of management systems for sustainable municipal solid waste in developing countries: a systematic life cycle thinking approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 571–586, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.057>>.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications**. Elsevier, 2006.

ISHAK, A. R.; HAMID, F. S.; MOHAMAD, S.; TAY, K. S. Removal of organic matter from stabilized landfill leachate using Coagulation-Flocculation-Fenton coupled with activated charcoal adsorption. **Waste Management and Research**, v. 35, n. 7, p. 739–746, 2017.

JAYAWARDHANA, Y.; MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; GAMAGE, S.; VITHANAGE, M. Municipal solid waste-derived biochar for the removal of benzene from landfill leachate. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 4, p. 1739–1753, 2019. Springer Netherlands.

JIANG, H.; PENG, Y.; LI, X.; et al. Advanced nitrogen removal from mature landfill leachate via partial nitrification-Anammox biofilm reactor (PNABR) driven by high dissolved oxygen (DO): Protection mechanism of aerobic biofilm. **Bioresource Technology**, v. 306, n. March, p. 123119, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123119>>.

JIANG, Y.; LI, R.; YANG, Y.; et al. Migration and evolution of dissolved organic matter in landfill leachate-contaminated groundwater plume. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 151, n. July, p. 104463, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104463>>.

JIN, J.; LI, Y.; ZHANG, JIANYUN; et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 417–426, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>>.

JONES, M. N.; BRYAN, N. D. Colloidal properties of humic substances. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 1, p. 1–48, 1998.

KANG, K.; SANG, H.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. , v. 36, p. 4023–4032, 2002.

KANG, K.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, p. 4023–4032, 2002.

KATUKIZA, A. Y.; RONTELTAP, M.; NIWAGABA, C. B.; et al. Sustainable sanitation technology options for urban slums. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 5, p. 964–78, 2012. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22361648>>. Acesso em: 13/11/2012.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G. DA; et al. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 235–244, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522014000300235&lng=pt&tlng=pt>.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. 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.

KORHONEN, J.; HONKASALO, A.; SEPPÄLÄ, J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. **Ecological Economics**, v. 143, p. 37–46, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2017.06.041>>.

KOZAK, C.; LEITHOLD, J.; DO PRADO, L. L.; et al. Adaptive monitoring approach to assess dissolved organic matter dynamics during rainfall events. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 7, p. 1–19, 2021. Springer International Publishing. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10661-021-09183-y>>.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5981–5985, 2008.

KWARCIAK-KOZŁOWSKA, A.; WŁODARCZYK, R.; WYSTALSKA, K. Biochar compared with activated granular carbon for landfill leachate treatment. E3S Web of Conferences. **Anais...** . v. 100, 2019.

LABANOWSKI, J.; PALLIER, V.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a

stabilized landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 166–172, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.074>>.

LAM, S. S.; YEK, P. N. Y.; OK, Y. S.; et al. Engineering pyrolysis biochar via single-step microwave steam activation for hazardous landfill leachate treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, n. November 2019, p. 121649, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121649>>.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. DO. Geração e Características do Lixiviado. **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. p.360, 2009. Rio de Janeiro - RJ: Editora ABES - Prosab 5.

LANGERGRABER, G.; MUELLEGGER, E. Ecological Sanitation--a way to solve global sanitation problems? **Environment international**, v. 31, n. 3, p. 433–44, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15734195>>. Acesso em: 26/10/2012.

LEE, S.; HUR, J. Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). **Chemosphere**, v. 149, p. 41–48, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.081>>.

LEE, S.; KWON, K. S.; RYU, J. C.; et al. Effective treatment of nutrients by adsorption onto the surface of a modified clay and a toxicity evaluation of the adsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 4, 2015.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. London, UK: Earthscan, 2009.

LEITHOLD, J. **Variabilidade Espacial E Temporal Da Matéria Orgânica No Ecossistema Aquático Nas Bacias Hidrográficas Do Alto E Médio Iguaçu**, 2017. Orientadores: Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes e Heloise Garcia Knapik. 2017.179f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/JULIANA_LEITHOLD.pdf>

LI, M.; TANG, Y.; REN, N.; ZHANG, Z.; CAO, Y. Effect of mineral constituents on temperature-dependent structural characterization of carbon fractions in sewage sludge-derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3342–3350, 2017.

LI, P.; HUR, J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 131–154, 2017.

LI, W.; Zhou, Q.; Hua, T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation process: a review. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010, 1-10. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2010/270532>>.

LI, W.; HUA, T.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; LI, F. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation / flocculation and powder activated carbon adsorption. *DES*, v. 264, n. 1–2, p. 56–62, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.004>>.

LI, Z.; KECHEN, X.; YONGZHEN, P. Composition characterization and transformation mechanism of refractory dissolved organic matter from an ANAMMOX reactor fed with mature landfill leachate. *Bioresource Technology*, v. 250, n. September 2017, p. 413–421, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.007>>.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: C. P. Bergmann; F. M. Machado (Orgs.); **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**, 2016. Switzerland: Springer International Publishing.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, v. 273, p. 425–434, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>>.

LIMA, L. F. DE. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro Sanitário em Biocarvão de Casca de Laranja**. Orientadores: Maria Cristina Borba Braga e Carlos Eduardo Rodrigues Barquilha 2020.154f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2020.

LIMA, L. S. M. DOS S. **Quantificação E Remoção De Substâncias Húmicas Em Lixiviados Provenientes De Aterros De Resíduos Sólidos Urbanos**. Orientador: Jucyara Carbonelli Campos. 2017. 194f. Tese (doutorado) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2017.

LIMA, LETÍCIA S M S; ALMEIDA, R. DE; QUINTAES, B. R.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C. Evaluation of humic substances removal from leachates originating from solid waste landfills in Rio de Janeiro State, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 52, n. 9, p. 828–836, 2017. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1312182>>.

LIMA, LETÍCIA SOBRAL MAIA S.; ALMEIDA, R. DE; QUINTAES, B. R.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C. Análise de metodologias de quantificação de substâncias húmicas em lixiviados de aterros de resíduos sólidos. *Revista Ambiente e Agua*, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2017.

LIU, X. Q.; DING, H. S.; WANG, Y. Y.; LIU, W. J.; JIANG, H. Pyrolytic Temperature Dependent and Ash Catalyzed Formation of Sludge Char with Ultra-High Adsorption to 1-Naphthol. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 2602–2609, 2016.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.

LIU, Y.; SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 3, p. 390–394, 2008.

LIU, ZHIPING; WU, W.; SHI, P.; GUO, J.; CHENG, J. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. **Waste Management**, v. 41, p. 111–118, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044>>.

LIU, ZHIPING; WU, W.; SHI, P.; GUO, J.; CHENG, J. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. **Waste Management**, v. 41, p. 111–118, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044>>.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent. **J. Biol.Chem.**, v. 193, p. 265–275, 1951.

LUO, K.; PANG, Y.; LI, X.; et al. Landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with microelectrolysis-Fenton processes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 14, p. 1862–1870, 2019. Taylor & Francis. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432694>>.

LUO, Y.; LI, D.; CHEN, Y.; et al. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 6, p. 5008–5021, 2019. Springer US. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x>>.

LUO, Y.; LI, R.; SUN, X.; LIU, X.; LI, D. The roles of phosphorus species formed in activated biochar from rice husk in the treatment of landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 288, n. April, p. 121533, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121533>>.

MA, Y.; LIU, Z. H.; XI, B. D.; et al. Molecular structure and evolution characteristics of dissolved organic matter in groundwater near landfill: Implications of the identification of leachate leakage. **Science of the Total Environment**, v. 787, p. 147649, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147649>>.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. , 2003.

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Fifth Edit ed. McGraw-Hill, Inc, 1993.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; FREITAS, M. M. A.; et al. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, n. 1–2, p. 169–177, 2005.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. Orientador: Lívia Mari Assis. 2007.112f. Dissertação (mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2007.

MORAIS, J. L. D. E. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. Orientador: Patrício G. Peralta-Zamora. 2005. 207f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2005.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 181–186, 2005.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Orientador: Liséte Celina Lange. 2010. 237f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, 2010.

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.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza-CE: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NOVELO, R. I. M.; BORGES, E. R. C.; RIANCHO, M. R. S.; et al. COMPARACIÓN DE CUATRO TRATAMIENTOS FÍSICOQUÍMICOS DE LIXIVIADOS. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, v. 25, n. 3, p. 133–145, 2009.

OK, Y. S.; UCHIMIYA, S. M.; CHANG, S. X.; BOLAN, N. (ORGS.). **Biochar**

Production, Characterization and Applications. Nova Iorque: Taylor & Francis Group, 2016.

ONOFRE, S. B.; ABATTI, D.; TESSARO, A. A. Propriedades Físico-Químicas E Microbiológicas Do Lodo De Esgoto Produzido Pela Estação De Tratamento De Esgoto (Ete) De Toledo – Paraná - Brasil. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. **Anais...** . p.1–6, 2015. Porto Alegre-RS: IBEAS-Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais.

PACHECO, J. R.; ZAMORA, P. G. P. Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (Chorume). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 9, p. 306–311, 2004.

PEDRO-CEDILLO, L. S.; MÉNDEZ-NOVELO, R. I.; ROJAS-VALENCIA, M. N.; et al. Evaluation of Adsorption and Fenton-Adsorption Processes for Landfill Leachate Treatment. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 14, n. 3, p. 23–43, 2015.

PEIXOTO, A. L. DE C.; SALAZAR, R. F. DOS S.; BARBOZA, J. C. DE S.; FILHO, H. J. I. Characterization of controlled landfill leachate from the city of Guaratinguetá - SP, Brazil. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 2, 2018.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. DE; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 106–110, 2005.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, n. 2, p. 133–149, 1997.

PICCIN, J. S.; JR, T. R. S. C.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. p.20–48, 2017.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, n. February, p. 57–134, 2002.

PINGQING, F. U.; FENGCHANG, W. U.; CONGQIANG, L. I. U. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of a Commercial Humic Acid. , v. 23, n. 4, 2004.

Prefeitura Municipal de Curitiba. Plano Municipal de Saneamento Básico - Volume III - **Plano Municipal de Esgotamento Sanitário**. 2017. Curitiba - PR: Secretaria Municipal do Meio Ambiente - Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/scp>>.

PLATZ, S.; MENZEL, U.; WETT, M. Removal of Microconstituents by Adsorption focusing on the Separation of Powdered Activated Carbon. Proceedings of the Water Environment Federation. **Anais...** . v. 2012, 2012. Water Environment Federation.

POAGUE, K. I. H. M.; SILVA, W. R.; NUNES, J. C. S. Diagnóstico Operacional e Sustentável da Estação de Tratamento de Esgoto do Onça (ETE Onça) - Belo Horizonte, MG. **Sustentare**, v. 2, n. 2, p. 58–77, 2018.

POLO-CAVIA, N.; BURRACO, P.; GOMEZ-MESTRE, I. Low levels of chemical anthropogenic pollution may threaten amphibians by impairing predator recognition. **Aquatic Toxicology**, v. 172, p. 30–35, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.12.019>>.

POSSETTI, G. R. C.; RIETOW, J. C.; GERVASONI, R.; ALTHOFF, C. A.; CARNEIRO, C. Investigação experimental de um sistema piloto de secagem térmica de lodo movido a biogás. **28º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária**, v. II, n. 1, p. 1–7, 2015.

POVINELLI, J.; SOBRINHO, P. A. Introdução. **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. p.360, 2009. Rio de Janeiro - RJ: Editora ABES - Prosab 5.

PRADO, L. L. DO. **Utilização de lodo de esgoto pirolisado como adsorvente de amônio de lixiviado de aterro sanitário**. Orientador: Vander de Freitas Melo. 2018. 68f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Curitiba, 2018.

PRADO, L. L. DO; JUNIOR, E. C.; MELO, V. D. F.; BRAGA, M. C. B. Utilização de lodo de esgoto termicamente tratado como adsorvente de nitrogênio amoniaco. **29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais...** p.1–6, 2017. São Paulo - SP: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES.

PRIETO-SANDOVAL, V.; JACA, C.; ORMAZABAL, M. Towards a consensus on the circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 179, p. 605–615, 2018a. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.224>>.

RAFIQ, M. K.; BACHMANN, R. T.; RAFIQ, M. T.; et al. Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (zea mays l.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. **PLoS ONE**, v. 11, n. 6, 2016.

RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas**, 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Chicago, 2004.

REINHART, D. R.; GROSH, C. J. **Analysis of Florida MSW Landfill Leachate Quality**. Gainesville- Florida, 1998.

ROCHA, M. C. V. DA. **Digestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário: avaliação do bioaumento da microbiota autoimobilizada**. Orientador: Maria Cristina Borba Braga. 2011. 123f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do

Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2011.

RODRIGUES, F. S. F.; BILA, D. M.; CAMPOS, J. C.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Sequential treatment of an old-landfill leachate. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3/4, p. 445–456, 2009.

RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 623–637, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.127>>.

RODRÍGUEZ, J.; CASTRILLÓN, L.; MARAÑÓN, E.; SASTRE, H.; FERNÁNDEZ, E. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. **Water Research**, v. 38, n. 14–15, p. 3297–3303, 2004.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70–80, 1995.

ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCÍA, A. I.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 3, p. 221–230, 2003.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, MARIA JESUS; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 259–276, 2015. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.045>>.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. JESUS; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 277–296, 2015. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.019>>.

SEIPLE, T. E.; COLEMAN, ANDRÉ, M.; SKAGGS, R. L. Municipal wastewater sludge as a sustainable bioresource in the United States. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 673–680, 2017.

SENESI, N.; CHEN, Y. Interactions of Toxic Organic Chemicals with Humic Substances. In: Z. Gerstl; Y. Chen; U. Mingelgrin; B. Yaron (Orgs.); **Toxic Organic Chemicals in Porous Media**, 1989. Springer-Verlag.

SHEHZAD, A.; BASHIR, M. J. K.; SETHUPATHI, S.; LIM, J. W. An insight into the remediation of highly contaminated landfill leachate using sea mango based activated bio-char: optimization, isothermal and kinetic studies. **Desalination and**

Water Treatment, v. 57, n. 47, p. 22244–22257, 2016.

SHENG, G. P.; ZHANG, M. L.; YU, H. Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 592, n. 2, p. 162–167, 2007.

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 347–358, 2008.

ŠÍR, M.; PODHOLA, M.; PATOČKA, T.; et al. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 207–208, p. 86–90, 2012.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição ed. 2005.

SNIRH. Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos. Atlas Esgotos: Despoluição de Bacias Hidrográficas. Disponível em: <<https://portal1.snirh.gov.br/ana/apps/webappviewer/index.html?id=6d866c5d54c64b17bd53af4bdcfb4b91>>. Acesso em: 31/3/2022.

SNIS. 18º Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2019. , 2020. Brasil: Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS.

SOUSA NETO, V. DE O. **Modificação Química da Casca do Coco Bruto (Cocos nucifera) para Remoção de Cu (II) de Efluente Sintético e Industrial: Estudo de Isoterma de Adsorção, Cinética e Coluna de Leito Fixo**. Orientador: Ronaldo Ferreira do Nascimento. 2012. 170f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Fortaleza, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução á Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

STUNDA-ZUJEVA, A.; KREICBERGS, I.; MEDNE, O. Sustainable utilization of sewage sludge: Review of technologies. **Key Engineering Materials**, v. 762, n. Table 1, p. 121–125, 2018.

SUMMERS, R. S.; CORNEL, P. K.; ROBERTS, P. V. Molecular Size Distribution and Spectroscopic Characterization of Humic Substances. **The Science of the Total Environment**, v. 28, n. 62, p. 27–37, 1987.

SUN, K.; KANG, M.; ZHANG, Z.; et al. Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 20, p. 11473–11481, 2013.

SUN, W. L.; LIU, T. T.; CUI, F.; NI, J. R. Fluorescence evolution of leachates during

treatment processes from two contrasting landfills. **Environmental Technology**, v. 29, n. 10, p. 1119–1125, 2008.

TAN, C.; YAXIN, Z.; HONGTAO, W.; et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47–54, 2014.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4^o Edição ed. Metcalf & Eddy, McGraw-Hill, 2003.

THURMAN, E. M.; WERSHAW, R. L.; MALCOLM, R. L.; PINCKNEY, D. J. Molecular size of aquatic humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 4, n. 1, p. 27–35, 1982.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption Basics, Analysis, and Applications**. Elsevier Inc. Book Aid International, 2019.

TONG, H.; YIN, K.; GE, L.; et al. Monitoring transitory profiles of leachate humic substances in landfill aeration reactors in mesophilic and thermophilic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 342–348, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.049>>.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>>.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>>.

UYGUNER, C. S.; BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4 SPEC. ISS., p. 267–274, 2005.

VAN HAANDEL, A.; ALÉM SOBRINHO, P. Produção, Composição e Constituição de Lodo de Esgoto. In: A. C. V. (Org.); **Alternativas de Uso dos Resíduos do Saneamento**, 2006a. Rio de Janeiro - RJ: Editora ABES - Prosab 4.

VERMEULEN, T. Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1664–1670, 1953.

WANG, D.; WANG, Y.; LIU, Y.; et al. Is denitrifying anaerobic methane oxidation-centered technologies a solution for the sustainable operation of wastewater treatment Plants? **Bioresource Technology**, v. 234, p. 456–465, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.059>>.

WANG, J.; LIAO, Z.; IFTHIKAR, J.; et al. Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 185, p. 754–763, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.084>>.

WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55–63, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.019>>.

WANG, Z.; LIU, K.; XIE, L.; et al. Effects of residence time on characteristics of biochars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 142, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104659>>.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: Influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3–4, p. 202–222, 2000.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environ Chem Lett**, v. 4, p. 51–61, 2006.

WU, C.; LIU, J.; LIU, S.; et al. Assessment of the health risks and odor concentration of volatile compounds from a municipal solid waste landfill in China. **Chemosphere**, v. 202, p. 1–8, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.068>>.

XIAO, Y.; RAHEEM, A.; DING, L.; et al. Pretreatment, modification and applications of sewage sludge-derived biochar for resource recovery- A review. **Chemosphere**, v. 287, n. P1, p. 131969, 2022. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131969>>.

XIAOLI, C.; YONGXIA, H.; GUIXIANG, L.; XIN, Z.; YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the effect of aerobic conditions on the chemical characteristics of humic acid in landfill leachate and its implication for the environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 1058–1063, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.052>>.

XIE, Z.; GUAN, W. Research on Fluorescence Spectroscopy Characteristics of Dissolved Organic Matter of Landfill Leachate in the Rear Part of Three Gorges Reservoir. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, 2015.

XU, J.; TANG, H.; SU, S.; et al. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals. **Applied Energy**, v. 212, n. December 2017, p. 46–56, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.11.094>>.

YUNUS, A.; SMALLMAN, D. J.; STRINGFELLOW, A.; BEAVEN, R.; POWRIE, W. Leachate dissolved organic matter characterization using spectroscopic methods. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 1, n. 2, p. 78, 2011. Disponível em: <<http://jwrd.iwaponline.com/cgi/doi/10.2166/wrd.2011.032>>. .

ZENG, F.; DING, K.; LU, J.; et al. Performance of sludge-based activated carbon to remove COD from mature landfill leachate: the influence of carburant and activator. **Desalination and Water Treatment**, v. 237, p. 27752, 2021.

ZHANG, X.; BAI, R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 30–38, 2003.

ZIELIŃSKA, A.; OLESZCZUK, P. Evaluation of sewage sludge and slow pyrolyzed sewage sludge-derived biochar for adsorption of phenanthrene and pyrene. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 618–626, 2015.

ZIELIŃSKA, A.; OLESZCZUK, P.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 201–213, 2015.

ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X. L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 1, p. 35–41, 2004.

**APÊNDICE 1 - PORCENTAGEM EM PESO DE ELEMENTOS OBTIDOS PELA
ANÁLISE DE EDS PARA OS BIOCARVÕES AERÓBIOS E ANAERÓBIOS**

Biocarvão	Bio1	Bio2	Bio5	Bio3	Bio4	Bio6	Bio7	Bio10	Bio8	Bio9
T (°C)	450	450	650	850	850	450	450	650	850	850
t (min)	60	120	90	60	120	60	120	90	60	120
Elemento	Wt (%)									
C	46,2	32,1	43,9	59,2	43,3	32,5	30,2	27,6	31,5	30,5
O	35,5	31,3	26,3	21,6	17,1	27,2	22,8	22,8	14,7	17,3
Si	8,7	10,7	6,2	3,6	6,4	3,1	2,7	2,2	1,7	3,1
Al	2,4	5,4	5,8	3,7	5,9	2,3	2,6	1,8	1,2	2,4
P	2,6	1,3	6,0	3,8	6,8	4,7	5,7	5,1	2,4	5,1
Fe	1,7	10,5	5,0	2,6	14,1	23,7	26,9	34,0	35,0	35,6
Ca	1,3	1,0	3,4	3,0	3,1	2,4	3,4	2,11	1,5	3,1
Mg	0,5	3,2	1,2	1,0	0,9	0,3	0,4	-	0,3	0,4
K	0,3	2,3	0,8	0,5	0,9	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
Ti	0,3	1,1	0,5	0,4	0,6	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3
S	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	3,2	3,4	3,9	11,3	2,0
Cl	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	-	0,1	-	-	-
Na	-	-	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-
Zn	-	-	0,2	-	-	-	0,3	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,06	-
Zr	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-
W	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-
Taxa O/C	0,76	0,97	0,59	0,36	0,39	0,83	0,75	0,82	0,46	0,56

FONTE: a autora (2021)

NOTA: Wt: porcentagem em peso. Bio 5 e Bio 10 foram inseridos na sequência de acordo com a temperatura de pirólise utilizada

APÊNDICE 2 – ESPECTROS DE RAMAN PARA O BIO4T ANTES E APÓS A ADSORÇÃO COM LIXIVIADO E ÁCIDO HÚMICO

