



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



WALLAS DOUGLAS DE MACÊDO SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE ACEROLA E
LARANJA NA BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

MOSSORÓ-RN

2017

WALLAS DOUGLAS DE MACÊDO SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE ACEROLA E
LARANJA NA BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr. Janete Jane Fernandes Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira.

Mossoró-RN

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei n° 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei n° 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

S729r Souza, Wallas Douglas de Macêdo

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE ACEROLA E LARANJA NA BIODSORÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO. / Wallas Douglas de Macêdo Souza. - Mossoró, 2017.

95p.

Orientador(a): Profa. Dra. Janete Jane Fernandes Alves.

Coorientador(a): Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Efluente. 2. Elementos traço. 3. Impactos ambientais. 4. BIODSORÇÃO. I. Alves, Janete Jane Fernandes. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

WALLAS DOUGLAS DE MACÊDO SOUZA

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE ACEROLA E
LARANJA NA BIODISSORÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Avaliada em: ____ / ____ / _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Janete Jane F. Alves (Orientadora)
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Vinícius Patrício S. Caldeira (Membro interno)
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Rafael Oliveira Batista (Membro externo)
Universidade Federal Rural do Semi-Árido

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primordialmente, a **Deus**, pela minha existência aqui na terra e pela certeza de que sempre fui e serei guiado nas minhas lutas cotidianas.

A minha mãe **Maria da Glória**, que sempre me incentivou e batalhou, persistentemente, para que eu alcançasse meus objetivos e, com toda a sua garra e lutas diárias me manteve integralmente durante a pós-graduação. Ela que sempre me manteve firme e foi meu refúgio nos momentos difíceis. Palavras são poucas para expressar o meu agradecimento a essa incrível mulher.

Ao meu pai **Manoel Alexandre de Souza** (*in memoriam*), que sempre foi um pai e marido exemplar.

A minha irmã **Wedna Souza**, que mesmo se irritando, frequentemente, com os meus conselhos, sabe do meu amor incondicional por ela.

Aos **meus familiares**, em especial às minhas tias **Daguia** e **Gorete**, que sempre demonstraram seu carinho por mim, e à minha avó **Margarida**, pela preocupação e apoio.

Aos **professores da pós-graduação**, que contribuíram para ampliação da minha bagagem de conhecimentos.

A minha orientadora **Janete Jane Fernandes Alves**, por ter me acolhido como seu orientando, pela amizade e momentos de descontração, bem como, ao meu co-orientador **Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira**, pelas contribuições disponibilizadas.

Aos integrantes do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA), pelo acolhimento e amizade. Dentre esses, agradeço especialmente a professora **Suely Souza Leal de Castro**, por todas as suas contribuições.

As pessoas especiais que conheci durante a graduação e que carrego com um sentimento de companheirismo: **Izabelle Borges** e **Silvanete Silva**.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na minha trajetória acadêmica.

“É que tem mais chã nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

(Cora Coralina)

RESUMO

O aterro sanitário é uma das alternativas mais utilizadas em todo o mundo para a disposição final dos resíduos sólidos urbanos. O seu lixiviado é um efluente com elevado teor de metais pesados que oferece riscos para o meio ambiente e tem necessidade de tratamento urgente. O presente trabalho objetivou desenvolver uma metodologia alternativa para a remoção de metais pesados do lixiviado, utilizando resíduos (cascas e mesocarpos) de vegetais. O bagaço da acerola e a casca da laranja foram aplicados para a remoção dos íons metálicos de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O processo de remoção foi acompanhado por espectroscopia de absorção atômica. A composição elementar, textura dos bioadsorventes e os grupos orgânicos presentes na estrutura dos materiais foram obtidas por Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, respectivamente. Avaliou-se os seguintes parâmetros: proporção da mistura, dosagem de bioadsorvente, tempo de contato, concentração inicial de adsorbato, temperatura e influência da matéria orgânica. Por fim, aplicou-se o tratamento no lixiviado bruto proveniente do aterro sanitário de Mossoró-RN. Constatou-se que os bioadsorventes possuem superfície e partículas heterogêneas, com características porosas e propícias à adsorção, em virtude da provável elevada área superficial e dos grupos orgânicos que compõem sua estrutura. Dentre as condições que merecem destaque, verificou-se que a mistura de bioadsorventes é versátil e pode ser aplicada em condições ácidas e básicas (3 a 9), atingindo sua capacidade máxima na captura de íons metálicos em apenas 15 minutos de contato. O comportamento cinético possui característica de uma reação de pseudo-segunda ordem (R^2 0,986-0,999), melhor descrita pelo modelo de isoterma proposto por Langmuir, sugerindo que a adsorção ocorreu em monocamada (R^2 0,999), o que não excluiu a possibilidade de haver adsorção em multicamada, dando indícios da presença dos mecanismos de quimissorção e fisissorção ao longo do processo. Com relação a dosagem de adsorvente, a menor massa avaliada foi a mais satisfatória em termos de remoção de metais (1 g L^{-1}). Na aplicação em lixiviado bruto, a afinidade para a captura de metais demonstrou-se semelhante àquela observada em matriz sintética, mesmo ao se considerar a interferência da matéria orgânica (Cd 97,3%; Cr 59,5%; Cu 77,1%; Ni 63,4%; Pb 60,2%; Zn 95,4%). De modo geral, verificou-se que a mistura de bioadsorventes é promissora para tratamento do lixiviado de aterro sanitário, pois além de tratar-se de uma técnica simples e de baixo custo, promoveu uma captura expressiva para a maioria dos metais avaliados.

Palavras-chave: Efluente. Elementos traço. Impactos ambientais. Bioadsorção.

ABSTRACT

The landfill is one of the most used alternatives worldwide for the final disposal of solid urban waste. Its leachate is an effluent with a high content of heavy metals that pose risks to the environment and needs urgent treatment. The present work aimed to develop an alternative methodology for the removal of heavy metals from leachate, using residues (peels and mesocarps) from vegetables. Acerola bagasse and orange peel were applied to remove metal ions from Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn. The removal process was accompanied by atomic absorption spectroscopy. The elemental composition, texture of the bio sorbents, and the organic groups present in the structure of the materials were obtained by X-ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, and Infrared Spectroscopy by Fourier Transform, respectively. The following parameters were evaluated: the proportion of the mixture, dosage of bio sorbent, contact time, initial concentration of adsorbate, temperature, and influence of organic matter. Finally, treatment was applied to the raw leachate from the landfill in Mossoró-RN. It was found that the bio sorbents have heterogeneous surfaces and particles, with porous characteristics and favorable to adsorption, due to the likely high surface area and the organic groups that make up its structure. Among the conditions that deserve to be highlighted, it was found that the mixture of bio sorbents is versatile and can be applied in acidic and basic conditions (3 to 9), reaching its maximum capacity to capture metal ions in just 15 minutes of contact. The kinetic behavior has the characteristic of a pseudo-second-order reaction (R^2 0.986-0.999), better described by the isotherm model proposed by Langmuir, suggesting that the adsorption occurred in monolayer (R^2 0.999), which did not exclude the possibility of multilayer adsorption, giving evidence of the presence of chemisorption and physisorption mechanisms throughout the process. Regarding the dosage of adsorbent, the lowest mass evaluated was the most satisfactory in terms of metal removal (1 g L^{-1}). In the application in raw leachate, the affinity for the capture of metals was shown to be similar to that observed in synthetic matrix, even when considering the interference of organic matter (Cd 97.3%; Cr 59.5%; Cu 77.1%; Ni 63.4%; Pb 60.2%; Zn 95.4%). In general, it was found that the mixture of bio sorbents is promising for the treatment of landfill leachate, because in addition to being a simple and low-cost technique, it promoted an expressive capture for most of the evaluated metals.

Keywords: Effluent. Trace elements. Environmental impacts. Bioadsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Corte esquemático de um aterro sanitário.....	21
Figura 02- Evolução de documentos publicados com o termo “treatment of landfill”.....	25
Figura 03- Vista superior do aterro de Mossoró-RN.....	48
Figura 04- Micrografias da casca da laranja com características porosas em A) 5 μm ; B) 200 μm	59
Figura 05- Micrografias do bagaço da acerola A) 50 μm ; B) Magnificação da imagem de 50 μm	60
Figura 06- Espectros de FTIR do bagaço da acerola.....	61
Figura 07- Espectros de FTIR da casca da laranja.....	62
Figura 08- Adsorção multielementar em diferentes resíduos de frutas.....	65
Figura 09- Remoção de metais sob diferentes proporções de mistura entre os biossorventes.....	66
Figura 10- Determinação do pH _{pzc} dos biossorventes, individualmente e combinados..	67
Figura 11- Efeito do pH na captura dos íons metálicos.....	69
Figura 12- Efeito da dosagem de adsorvente na captura dos íons metálicos	70
Figura 13- Efeito do tempo na adsorção dos íons metálicos.....	71
Figura 14- Efeito da temperatura na adsorção dos íons metálicos.....	75
Figura 15- Influência da matéria orgânica na adsorção dos íons metálicos.....	76
Figura 16- Aplicação da blenda de biossorvente em lixiviado bruto visando a captura dos íons metálicos.....	77
Figura 17- Comparativo entre aplicação do tratamento em lixiviado bruto com os valores apresentados nas condições não otimizadas em matriz sintética.....	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 01- Principais componentes do lixiviado de aterro sanitário.....	22
Quadro 02- Sistemas de POA frequentemente utilizados.....	32
Quadro 03- Equações propostas para modelagem cinética.....	41
Quadro 04- Métodos aplicados para caracterização físico-química do lixiviado.....	48
Quadro 05 – Composição mineral dos biossorventes em ordem decrescente de concentração.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Valores máximos permitidos de metais pesados para lançamento de efluentes de acordo com a Resolução n° 430/2011 do CONAMA.....	43
Tabela 02- Caracterização físico-química inicial do lixiviado.....	56
Tabela 03- Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	72
Tabela 04- Parâmetros referentes aos modelos de isotermas.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

DBO - Demanda Biológica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EAA - Espectrômetro de Absorção Atômica

EC - Eletrocoagulação

EM - Endocarpo da manga

FAD - Flotação por ar dissolvido

FRX - Fluorescência de Raios-X

GAC - Carvão ativado granular

MB - Azul de metileno

MBBR - Moving Bed Biofilm Reactors

MBR - Biorreator de membrana

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NF - Nanofiltração

N_{total} - Nitrogênio Total

NTU - Unidade de turbidez nefelométrica

OD - Oxigênio dissolvido

PCB - Bifenilos policlorados

PFS - Sulfato poliférrico

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA - Processos Oxidativos Avançados

P_{total} - Fósforo total

PU - Poliuretano

RSU - Resíduos sólidos urbanos

SEMARH - Secretaria do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte

SRB - Bactérias redutoras de sulfato

TOG - Teor de Óleos e Graxas

US - Ultrassom

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 A POLÍTICA NACIONAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	20
2.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	21
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO.....	24
2.3.1 Processos físico-químicos	25
<i>2.3.1.1 Recirculação</i>	25
<i>2.3.1.2 Flotação</i>	26
<i>2.3.1.3 Precipitação</i>	26
<i>2.3.1.4 Processos à base de membrana</i>	27
<i>2.3.1.5 Troca iônica</i>	28
<i>2.3.1.6 Adsorção</i>	28
<i>2.3.1.7 Coagulação/floculação</i>	29
<i>2.3.1.8 Eletrofloculação/eletrocoagulação</i>	29
2.3.2 Processos biológicos	30
<i>2.3.2.1 Lodos ativados</i>	30
<i>2.3.2.2 Lagoas de estabilização</i>	31
<i>2.3.2.3 Reator de leito móvel</i>	31
2.3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	32
2.3.4 Tratamentos aplicados para remoção de metais pesados	33
2.4 BIOSSORÇÃO.....	36
2.4.1 Acerola	37
2.4.2 Laranja	38
2.4.3 Fatores que influenciam a biossorção	39
2.4.4 Isotermas de adsorção	39
2.4.5 Estudo cinético	40
2.4.6 Vantagens e desvantagens da biossorção	42
2.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	43
3 OBJETIVOS	45
3.1 GERAL.....	45
3.2 ESPECÍFICOS.....	45

4 METODOLOGIA	47
4.1 AMOSTRA DE EFLUENTE SINTÉTICO.....	47
4.2 OBTENÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....	47
4.3 COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO.....	47
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE.....	49
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	49
4.4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	49
4.4.5 Espectrometria de Absorção Atômica em chama	50
4.4.5 Espectrofotometria UV-Vis	51
4.5 ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO.....	51
4.5.1 Seleção do (s) biossorvente (s)	51
4.5.2 Proporção de biossorvente	52
4.5.3 Determinação do pH_{pcz}	52
4.5.4 Estudo do pH	52
4.5.5 Dosagem de biossorvente	53
4.5.6 Tempo de contato e estudo cinético	53
4.5.7 Concentração inicial de adsorbato	53
4.5.8 Temperatura	53
4.5.9 Influência da matéria orgânica	54
4.5.10 Aplicação em lixiviado bruto	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO.....	56
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....	59
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	59
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	60
5.2.3 Composição elementar dos biossorventes	62
5.3 ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO.....	65
5.3.1 Seleção do (s) biossorvente (s)	65
5.3.2 Proporção do biossorvente	66
5.3.3 Determinação do pH_{pcz}	67
5.3.4 Estudo do pH	68
5.3.5 Dosagem de biossorvente	70

5.3.6 Efeito do tempo de contato e estudo cinético.....	71
5.3.7 Concentração inicial de adsorbato.....	73
5.3.8 Temperatura.....	74
5.3.9 Influência da matéria orgânica.....	75
5.3.10 Aplicação no efluente bruto.....	76
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado das cidades e o conseqüente aumento de resíduos sólidos urbanos (RSU) tem causado grandes problemas para as administrações municipais, devido a necessidade de uma grande área e o elevado custo de implantação de projetos de aterros sanitários para o seu manejo ecologicamente correto. No ano de 2014, em um estudo realizado pela Secretaria do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte (SEMARH), foi constatado que dos 167 municípios do estado, cerca de 95% destinavam seus resíduos sólidos para aterros comuns, embora a Lei Federal 12.305, promulgada em 02 de agosto de 2010 por meio da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), determine a disposição destes nos aterros sanitários, tendo em vista que os aterros comuns e os aterros controlados são considerados inadequados, pois poluem e contaminam o solo, o ar e a água. Em função das dificuldades enfrentadas por muitos municípios para a implantação dos aterros sanitários, o prazo não foi cumprido, fazendo-se necessária a sua prorrogação, que fora readequada em função da distribuição populacional de cada município.

Mesmo nos aterros sanitários, esses resíduos oferecem grande risco de poluição às águas subterrâneas e superficiais, já que com os processos de decomposição químicos, físicos e biológicos aos quais os resíduos sólidos urbanos são submetidos, surge um líquido escuro, de odor desagradável, com potencial patogênico e toxicológico, conhecido como percolato ou lixiviado, que possui níveis de matéria orgânica e metais pesados muito superiores aos encontrados em águas residuárias domésticas. A grande preocupação atribuída a presença de metais pesados encontra-se relacionada a sua biomagnificação, já que devido, também, a outras inúmeras atividades antrópicas, a ausência de monitoramento e de medidas resolutivas, esses já foram detectados em corpos hídricos, limitando o seu uso para diversos fins. Isso porque, quando presentes mesmo que em mínimas concentrações, o contato e/ou exposição à metais pesados pode causar diversos problemas aos seres vivos, inclusive, até a morte.

Devido à alta periculosidade, o lixiviado é rotineiramente monitorado no interior do aterro e na região no seu entorno. Contudo, apenas o armazenamento desse efluente no aterro não é eficiente, um dos motivos é que apesar de se tratar de uma obra de engenharia, pode haver problemas com forros inevitavelmente imperfeitos ou danificados durante a construção do aterro, fazendo-se necessário o seu tratamento.

Diversas tecnologias têm sido aplicadas para a remoção de metais, dentre elas estão: a coagulação/floculação, eletrocoagulação, oxidação avançada, precipitação, processos

biológicos, troca iônica, processos com membrana, e adsorção, com destaque para essa última. Embora alguns dos demais métodos sejam viáveis em termos de eficiência, eles demandam alto custo e possuem limitações que variam de acordo com características particulares. Diante desse contexto, há uma busca incessante por tecnologias de tratamento que propiciem modelos mais eficientes e menos dispendiosos para o manejo adequado desse efluente.

Na busca por tecnologias alternativas, alguns pesquisadores têm utilizado resíduos agroindustriais, como casca de laranja, maracujá, fibra de coco verde, entre outros como excelentes biossorbentes para adsorção de metais pesados, por meio de processos individuais e/ou simultâneos de troca iônica e adsorção-complexação com a matriz, se tratando de um método simples, de baixo custo, de fácil operação e que promove a reutilização dos resíduos. Tal técnica passou a ser denominada de biossorção e, trata-se do resultado proveniente de interações entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície dos biossorbentes.

Nesse contexto, acredita-se que mesmo devido a vasta gama de metais pesados, assim como, a grande variedade de constituintes na composição do lixiviado, que a biossorção seja uma técnica viável para a remoção de metais dessa matriz, principalmente, em razão dessa já ter sido amplamente investigada para tratamento de diversas outras matrizes de natureza industrial. A fim de se compreender e elucidar o comportamento e características de cada biossorvente sob diferentes condições e, buscando-se elevar o potencial de aplicação, alguns parâmetros necessitam ser avaliados, a exemplo do pH do meio, tempo gasto para remoção, dosagem de adsorvente, entre outros, que indicarão as condições adequadas para se tratar o respectivo efluente.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A POLÍTICA NACIONAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) é o resultado de uma ampla discussão entre órgãos governamentais, instituições privadas, organizações não governamentais e sociedade civil. Seu início se deu em 1991, por meio da criação do Projeto de Lei nº 203 que dispõe sobre o acondicionamento, coleta, tratamento, transporte e destinação dos resíduos de saúde. Desde então, várias discussões vêm sendo realizadas na busca da viabilidade de implantação de um plano nacional para gestão de resíduos sólidos que pudesse ser aplicado a âmbito local. Somente em 02 de agosto de 2010, a PNRS foi instituída pela Lei 12.305, sendo regulamentada pelo Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro do corrente ano (BRASIL, 2010; LIMA, 2012).

A PNRS estabelece os princípios, objetivos, instrumentos, metas e ações que os governos devem inserir na gestão dos RSU, com o propósito de obter uma gestão integrada e ambientalmente adequada (LIMA, 2012), tendo em vista que mundialmente, os destinos mais comuns para os RSU são: aterros comuns (lixões), aterros controlados, aterros sanitários, a incineração, a compostagem e a reciclagem. Contudo, a maneira mais barata e mais utilizada no Brasil são os aterros comuns, que apresentam sérios problemas ambientais, sanitários e sociais (MATTOS; GRANATO, 2009), a exemplo do número de doenças que podem ser transmitidas à população, a emissão de altas concentrações de metano (que intensificam o aquecimento global) e a produção do resíduo percolado. Cabe, no entanto, ressaltar que a disposição de resíduos sólidos nos “lixões” é um crime desde 1998, de acordo com a lei de crimes ambientais (Lei nº 9.605/98). Sendo assim, os municípios encontram-se em desacordo com as Leis 12.305/2010 e 9.605/98 (BRASIL, 2014a).

De tal modo, a Lei 12.305/10 determina que a disposição dos RSU deve ser realizada nos aterros sanitários, evitando poluição hídrica, terrestre e atmosférica (CONDE; STACHIW; FERREIRA, 2014). O prazo limite para adequação foi estabelecido para 02 de agosto de 2014 (BRASIL, 2014a); todavia, desde sua promulgação muitos municípios vêm enfrentando dificuldades para implantação dos aterros, e assim, o prazo estabelecido não fora cumprido, passando a vigorar com os seguintes prazos:

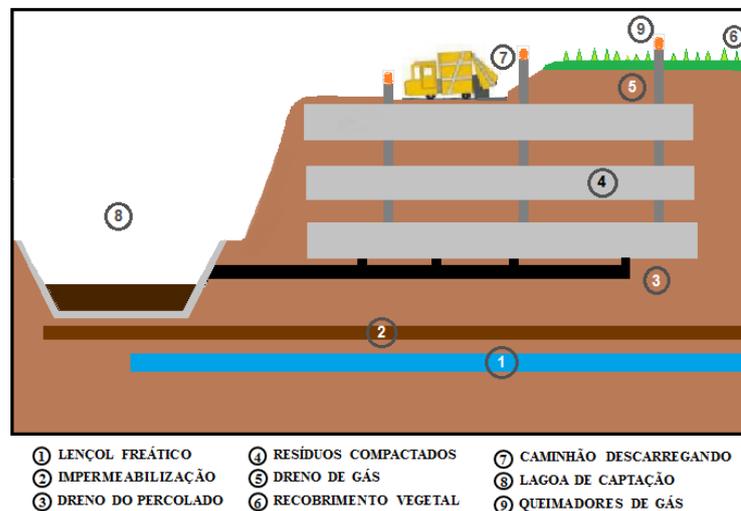
- a) até 31 de julho de 2018, para capitais de Estados e de Municípios integrantes de Região Metropolitana;

- b) até 31 de julho de 2019, para Municípios com população superior a 100.000 habitantes¹;
- c) até 31 de julho de 2020, para Municípios com população entre 50.000 e 100.000 habitantes;
- d) até 31 de julho de 2021, para Municípios com população inferior a 50.000 habitantes (BRASIL, 2015).

2.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário consiste no método para disposição final dos RSU atualmente mais utilizado em todo o mundo (XIE et al., 2015; EL-SALAM; ABU-ZUID, 2015; OULEGO et al., 2015; CLARKE et al., 2015; WU et al., 2015a), contemplando técnicas de impermeabilização do solo, compactação e cobertura diária das células de lixo, coleta e tratamento de gases, bem como drenagem e tratamento do percolado (Figura 01) (PORTELLA; RIBEIRO, 2014).

Figura 01- Corte esquemático de um aterro sanitário



Fonte: Autoria própria.

Apesar de se tratar de uma obra de engenharia, pode haver problemas com forros inevitavelmente imperfeitos ou danificados durante a construção do aterro (GUAN; YU; ZHONG, 2014), o que é de grande preocupação ambiental, principalmente, devido às propriedades e composição do lixiviado (FERNANDES et al., 2015).

¹ A população dos locais citados deve ser contabilizada de acordo com o Senso 2010.

O percolado ou lixiviado, popularmente conhecido como chorume, trata-se de um líquido altamente contaminado, escuro, de odor desagradável, com potencial patogênico e toxicológico, que surge com os processos de decomposição químicos, físicos e biológicos aos quais os resíduos sólidos urbanos são submetidos (TSARPALI; KAMILARI; DAILIANIS, 2012; YAO, 2013; PALMIOTTO et al., 2014). Esse resíduo lixiviado possui níveis de matéria orgânica e metais pesados muito superiores aos encontrados nas águas residuárias domésticas, podendo atingir o solo e os corpos hídricos por vários mecanismos de transporte, oferecendo risco de contaminação às águas superficiais e subterrâneas, e consequentemente, a toda população (TORRES et al., 1997; BASHIR et al., 2012; GAO et al., 2015).

A quantidade produzida, bem como, a concentração dos constituintes do lixiviado varia de região para região e dependem, basicamente, das condições climáticas e hidrogeológicas da localidade em que se encontra o aterro sanitário (precipitação pluviométrica, contribuições do escoamento superficial ou subterrâneo), da natureza dos resíduos aterrados (teor de umidade, composição química), da infraestrutura e das condições de operação do aterro (grau de compactação dos resíduos, entre outros) e, principalmente, da idade do aterro sanitário (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; RENO et al., 2008a; TSARPALI; KAMILARI; DAILIANIS, 2012; OLOIBIRI et al., 2015). Independente das alterações de concentração e variações da composição, a complexidade do lixiviado pode ser categorizada em três grupos principais: orgânicos, materiais minerais e os xenobióticos (Quadro 01) (RENO et al., 2008a).

Quadro 01- Principais componentes do lixiviado de aterro sanitário

Grupo de poluentes	Componentes
Materiais orgânicos	Ácidos, álcoois, aldeídos; Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), ácidos graxos voláteis, compostos refratários (substâncias húmicas e fúlvicas)
Materiais inorgânicos	Sulfato, cloreto: de amônio, de cálcio, de magnésio, de sódio, potássio, hidrogênio; carbonato de ferro; de manganês; metais pesados como o cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco
Compostos orgânicos xenobióticos	Hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, compostos alifáticos clorados, pesticidas e materiais sintéticos como o PCB, dioxinas, etc.

Fonte: Shehzad et al. (2015).

Entre os componentes apresentados no Quadro 01, os metais pesados merecem destaque, sendo necessário o monitoramento rotineiro da concentração dessas espécies no aterro sanitário, em função da sua biomagnificação (XIE et al., 2015).

Alguns efeitos toxicológicos dos principais metais pesados presentes no percolado encontram-se descritos abaixo:

- O cádmio (Cd) é um metal altamente tóxico e não essencial no meio ambiente, que bioacumula-se nos tecidos vivos, podendo gerar como consequência diarreia, problemas pulmonares e renais, anemia, lesões ósseas, câncer, mau funcionamento do fígado e órgãos reprodutivos, entre outros (ANIRUDHAN; SHAINY, 2015; IHSANULLAH et al., 2015).
- Quando em excesso, o cobre (Cu) causa graves deficiências de saúde, que incluem sua deposição no fígado, vômitos subsequentes, dor de cabeça, náuseas, problemas respiratórios, dor abdominal, insuficiência hepática e renal e, finalmente, hemorragia gastrointestinal, além de carcinogenicidade e mutagênese em vários sistemas vivos (AKAR et al., 2009; BILAL et al., 2013).
- Entre as espécies de cromo (Cr), o Cr^{6+} mesmo em pequenas quantidades é, consideravelmente, o mais tóxico. Todavia, a exposição prolongada ao Cr^{3+} pode causar alergias de pele, câncer e, sob certas condições, pode ser oxidado ao seu estado mais cancerígeno e mutagênico pela ação de algumas bactérias ou minerais no ambiente (SHANKER et al., 2005; LUGO-LUGO et al., 2012).
- Já a contaminação por chumbo (Pb) apresenta efeitos que incluem anemia, hipertensão, danos neurológicos, danos aos rins, fígado, podendo afetar também os sistemas nervoso, reprodutivo e cardiovascular, entre tantos outros (REDDY et al., 2010; ROSALES; CRUZ, 2010; ANASTOPOULOS; MASSAS; EHALIOTIS, 2013; MOGHADDAM; FATEMI; KESHTKAR, 2013).
- Em pequenas quantidades o níquel (Ni) é essencial ao organismo humano, porém, em altas concentrações aumentam-se as chances de desenvolver câncer de pulmão, nariz, laringe e da próstata. Mesmo em pequenas quantidades, é possível que haja, também, o desencadeamento de embolias, insuficiência respiratória, doenças do coração e reações alérgicas (ALOMÁ-VICENTE, 2013).
- No caso do zinco (Zn), quando em altas concentrações no ambiente pode ocasionar a irritabilidade, náuseas, vômitos, dores de estômago, distúrbios pulmonares, febre, retardo do crescimento e até mesmo câncer (CAPRARESCU et al., 2015).

Os impactos gerados sobre o meio ambiente são duradouros, uma vez que o percolato é produzido continuamente, mesmo após muitos anos ao fechamento do aterro (TSARPALI; KAMILARI; DAILIANIS, 2012). Além disso, faz-se necessário ressaltar que o envelhecimento dos aterros torna os lixiviados cada vez mais estabilizados, reforçando que o tratamento convencional é insuficiente para cumprir o nível de exigência de descarga (SHEHZAD et al., 2015).

2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO

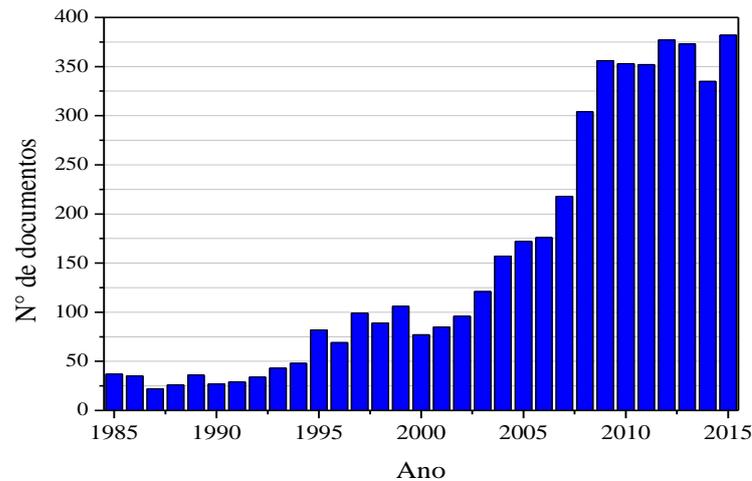
Devido a sua periculosidade, o tratamento do lixiviado se tornou uma questão de grande relevância global (ZHANG et al., 2013; SHEHZAD et al., 2015), enfrentando problemas que vão além da concepção, construção e gestão de um aterro sanitário, mas também variáveis ambientais e técnicas, assim como, fatores econômicos (CALABRÒ et al., 2010; SILVA et al., 2015).

Qasim e Chiang (1994) expõem alguns dos fatores que devem ser considerados para a elaboração de um sistema de tratamento para lixiviados. Entre eles, estão:

- Determinação das características do lixiviado: concentração de compostos orgânicos e inorgânicos e sua evolução ao longo do tempo;
- Determinação da presença de substâncias perigosas: compostos tóxicos e metais pesados;
- Avaliação das alternativas tecnológicas disponíveis e escolha da mais apropriada;
- Alternativas de disposição do lixiviado em concordância com a legislação vigente;
- Necessidades operacionais: determinações analíticas, treinamento de técnicos, etc;
- Custos de implantação do tratamento.

Existe uma abrangente literatura sobre tratamento para os lixiviados, englobando os seus diversos componentes. Nesse sentido, a Figura 2 resume a evolução de documentos (periódicos, patentes, entre outros) publicados nos últimos 30 anos sobre o tratamento desse efluente, relatadas pela base de dados *Scopus*, na qual percebe-se uma busca constante e ascendente por processos de tratamento que englobem os fatores citados anteriormente e que realmente alcancem os requisitos para descarga.

Figura 02- Evolução de documentos publicados com o termo “treatment of landfill”



Fonte: Scopus (2016).

2.3.1 Processos físico-químicos

No caso do percolado, os tratamentos físico-químicos são utilizados como etapas de pré ou pós-tratamento para remoção de compostos específicos, a exemplo de matéria orgânica e metais pesados.

A seguir, serão apresentados alguns dos processos físico-químicos convencionalmente aplicados no tratamento do percolado.

2.3.1.1 Recirculação

Trata-se de um dos processos mais simples, em que os aterros podem ser operados com reatores biológicos, pois com a recirculação do percolado, microrganismos aeróbios e anaeróbios podem degradar poluentes orgânicos (BERGE; REINHART; BATARSEH, 2009; CALABRÒ et al., 2010; HE et al., 2015; HUANG et al., 2016; FRANK et al., 2016).

Apesar da semelhança entre as massas dos poluentes no lixiviado bruto e concentrado, bem como haver uma redução do seu volume, a recirculação pode aumentar a quantidade de matéria recalcitrante no percolado. Contudo, as opiniões sobre essa prática não são unânimes, havendo dois posicionamentos principais: (1) o efeito da reinjeção sobre as características quantitativas e qualitativas é insignificante ou, ao menos, limitada após o momento da reinjeção e, (2) a prática não é sustentável ao longo do tempo, devido aos seus efeitos negativos sobre a produção do chorume. Isso porque a umidade conferida pela recirculação pode aumentar a decomposição dos resíduos, mas por outro lado, a quantidade de material

recalcitrante, como metais pesados e sais orgânicos e inorgânicos clorados, pode inibir a atividade microbiana (CALABRÒ et al., 2010; HE et al., 2015).

No estudo de Calabrò et al. (2010) houve o acompanhamento da recirculação do percolado no aterro sanitário por um período de 30 meses, onde a produção de lixiviado não aumentou significativamente, porém, constatou-se um aumento moderado nas concentrações da DQO, Ni e Zn. Talalaj (2015) percebeu que nesse processo, também, se aumenta o nível de amônio ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) e cloreto (Cl^-), bem como, cobre e ferro.

2.3.1.2 Flotação

A flotação pode ser um método eficaz no tratamento de efluentes industriais, na qual aplica-se desde a injeção de bolhas de ar para remoção de partículas até os métodos de flotação iônica, flotação de precipitação e flotação de sorção para a remoção de metais pesados (HOSEINIAN; IRANNAJAD; NOOSHABADI, 2015; DELIYANNI; KYZAS; MATIS, 2016). No caso da remoção de metais, o processo envolve a ligação de íons hidrofóbicos sobre as bolhas de gás a ser introduzidos na solução e, em seguida, a remoção de íons a partir da solução por bolhas (ULEWICZ; WALKOWIAK, 2003; HOSEINIAN; IRANNAJAD; NOOSHABADI, 2015). Uma de suas desvantagens é a utilização de agentes químicos (BILAL et al., 2013).

Palaniandy et al. (2010) avaliaram o efeito da flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção de DQO, cor e turbidez, tendo como matriz o percolado. Mesmo após a otimização da eficiência de saturação, percebeu-se que apenas a FAD não é eficiente para esses parâmetros, uma vez que todos apresentaram remoção abaixo de 40%.

2.3.1.3 Precipitação

Para o tratamento do lixiviado por precipitação pode-se usar a cal, promovendo uma descoloração lenta do percolado que evolui com o aumento da dose. A precipitação tem mostrado excelente eliminação de substâncias húmicas e proteínas, em função da dissociação substancial dos grupos funcionais a um pH elevado (automaticamente promovido pela adição do precipitante). Contudo, a técnica isolada não tem boa eficiência para outros parâmetros, sendo então necessário combiná-la com outro processo. Um exemplo disso, é o que foi proposto por Renou et al. (2008b), que conjugou a precipitação química com a osmose reversa para tratamento do lixiviado, tornando possível (i) a redução da salinidade de 15-30%

através da precipitação dos metais e carbonatos, diminuindo a pressão osmótica, (ii) a eliminação por co-precipitação dos ácidos húmicos responsáveis pelo entupimento da membrana, (iii) a geração de uma lama estável, quimicamente inerte, relativamente seca e que pode ser facilmente armazenada num local adequado.

Apesar de ser uma técnica simples, que pode ser trabalhada com grandes volumes e que alcança alta remoção de metais, a técnica possui como desvantagens: exigência de altas concentrações de agentes químicos, necessidade de manutenção do pH no nível ideal, problemas com descarte de lodo, bem como, necessita do monitoramento durante o processo de fatores como: temperatura, pH, concentração de agente precipitante, entre outros, que apresentam dificuldade de controle (BILAL et al., 2013).

2.3.1.4 Processos à base de membrana

Os processos à base de membrana consistem na separação de metais pesados impulsionada por pressão, baseando-se na exclusão por tamanho (BILAL et al., 2013). Nesse tipo de processo estão inclusos: nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, eletrodialise e osmose reversa (YAO, 2013; HE et al., 2015; CINGOLANI; EUSEBI; BATTISTONI, 2016; DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016). Nesses processos um grande volume de lixiviado concentrado é gerado, tendo como problemática central a alta DQO e baixa DBO (CALABRÒ et al., 2010; ZHANG et al., 2013; HE et al., 2015), além de serem fortemente dependentes do tipo de membrana utilizada (YAO, 2013).

Talalaj e Biedka (2015) apontaram impactos gerados nesse tipo de processo. Em seus estudos, perceberam que processos à base de membrana apenas concentram componentes como sulfatos, sulfetos, cloretos, aumentando os valores de DQO, condutividade elétrica, nitrogênio amoniacal e, principalmente, aqueles de origem orgânica. Outros problemas relacionados a esse tipo de tratamento dizem respeito ao entupimento e formação de bio-incrustação da membrana (evidenciada em altas concentrações de ferro), o que afeta diretamente a redução de DQO. Além disso, percebeu-se que a redução do pH no processo, também, é diretamente proporcional à remoção de DBO.

Entre as vantagens da técnica estão a possibilidade de reutilização das águas residuárias e o alcance dos padrões de descarga mesmo em efluentes mais complexos. Além das desvantagens citadas, a técnica demonstra desempenho inferior para baixas concentrações de metais, necessita de alto investimento inicial, manutenção e custo operacional (BILAL et al., 2013).

2.3.1.5 Troca iônica

Nesse processo, os íons presentes em uma solução são transferidos para uma matriz sólida, ao passo que se liberam íons diferentes, mas de mesma carga para o interior da solução (TREYBAL, 1968; ZEWAIL; YOUSEF, 2015). Trata-se de um processo semelhante à adsorção, porém, em boa parte dos casos, resinas de troca iônica são os adsorventes preferidos (THAKARE; JANA, 2015).

Alguns autores obtiveram sucesso utilizando-a para tratamento do percolado, visando a remoção de nitrogênio amoniacal (BASHIR et al., 2010), metais pesados (ZEWAIL; YOUSEF, 2015), entre outros.

Apesar de ser uma tecnologia robusta, flexível no que se refere ao modo de operação, configurações de reatores e sequência de tratamento, a implantação de sistemas de troca iônica possui altos encargos ambientais e econômicos, devido à energia e os materiais utilizados na sua construção e operação. Além disso, a salmoura produzida no processo de regeneração da resina pode ter uma variedade de implicações ambientais negativas (AMINI et al., 2015).

2.3.1.6 Adsorção

O processo de adsorção é um dos métodos mais utilizados para se tratar uma gama de águas residuárias (HALIM et al., 2012; BASHIR et al., 2015; AZMI et al., 2016; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017; UDDIN, 2017), inclusive, lixiviados provenientes de aterros velhos (BASHIR et al., 2013; ABU AMR; AZIZ; BASHIR, 2014), que são bem mais complexos que de aterros novos (ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013).

A adsorção trata-se de um fenômeno de superfície, em que a mistura de multicomponentes de um fluido (gás ou líquido) é atraída para a superfície de um adsorvente sólido para formar ligações químicas ou físicas. O material que contém a superfície sólida é denominado de adsorvente, já o material removido da fase líquida é o adsorbato (SHEHZAD et al., 2015; GISI et al., 2016).

Ghorbel-Abid e Trabelsi-Ayadi (2015) relataram sua investigação na adsorção competitiva entre Cd^{2+} e Cr^{3+} utilizando a argila como adsorvente. Com o estudo, descobriu-se que os tempos para adsorção máxima de cada metal são diferentes, além de que o sistema binário favoreceu fortemente o aumento da adsorção de Cr^{3+} , enquanto houve um decréscimo significativo de Cd^{2+} . Quando se avaliou a influência do pH, verificou-se que além de sugerir

o mecanismo de adsorção, condições levemente ácidas (pH 5,0) obtiveram um destaque no processo adsorptivo.

2.3.1.7 Coagulação/floculação

A coagulação/floculação trata-se de uma técnica relativamente simples que pode ser empregada com sucesso para pré ou pós-tratamento de lixiviados do aterro sanitário. Necessita-se, contudo, selecionar o tipo de coagulante apropriado e determinar as melhores condições experimentais, avaliando parâmetros como pH e dosagem ótima de reagente (AMOR et al., 2015).

Nesse sentido, Xian et al. (2012) estudaram a aplicação do sulfato poliférrico (PFS), cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de ferro heptahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); avaliando os parâmetros citados anteriormente para tratamento do percolado. A otimização simultânea gerou a remoção de DQO, cor, turbidez e ácidos húmicos em 56,38%, 63,38%, 89,79%, 70,41% para PFS (dose de 8 g L^{-1} a pH 6,0) enquanto que 68,65%, 93,31%, 98,85%, 80,18% para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dose de 10 g L^{-1} a pH 8,0) e 55,87%, 74,65%, 94,13%, 53,64% para o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (dose de 12 g L^{-1} a pH 7,5), respectivamente.

Dentre as desvantagens da técnica estão o custo dos reagentes e a grande produção de lamas, que apresentam problemas para eliminação (BILAL et al., 2013).

2.3.1.8 Eletrofloculação/eletrocoagulação

O sistema de eletrofloculação/eletrocoagulação é composto por eletrodos (ânodo e cátodo) que apresentam polaridades diferentes, na qual ao aplicar-se uma voltagem, o cátodo é reduzido e o ânodo é oxidado, gerando eletroquimicamente o agente coagulante. O material de carga positiva pode reagir com as cargas negativas da solução, ocorrendo hidrólise que libera hidróxido, responsável pelo tratamento do efluente submetido ao processo (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012). Os flocos formados pela aglomeração das partículas, geralmente, são carregados para superfície, devido a geração de bolhas de H_2 e O_2 na superfície do cátodo. Cabe ressaltar que a técnica além de englobar a remoção de matéria orgânica, também permite que ocorra a redução de espécies metálicas. As desvantagens da técnica são semelhantes ao processo de coagulação/floculação, estando incluso nessa, porém, o custo energético.

Um estudo realizado por Ricordel e Djeleal (2014) verificou a eficiência do processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio, na remoção de DQO, turbidez, substâncias húmicas, cor, NH_4^+ e NO_3^- . Alcançou-se os padrões de descarga com relação a DQO após 135 minutos de eletrocoagulação com as seguintes condições ótimas: 95 A/m^2 e 2 cm de distância entre elétrodos. Os demais resultados obtidos foram: turbidez residual de 5 NTU, relação de descoloração de 80%, houve remoção de substâncias húmicas e remoção de nitrato de 40%, porém, o tratamento não foi adequado para a remoção de NH_4^+ .

2.3.2 Processos biológicos

Apesar dos processos biológicos convencionais serem bastante aplicados no tratamento de lixiviados novos, em função até mesmo da competitividade econômica (ZHAO; NOVAK; GOLDSMITH, 2012), eles são ineficientes no tratamento de percolados estabilizados, devido à baixa biodegradabilidade, baixos teores de fósforo e nitrogênio, fazendo-se necessário um pós-tratamento (LI et al., 2010; OLOIBIRI et al., 2015; NIVYA; PIEUS, 2016). A biodegradação é realizada por microrganismos, que em condições aeróbicas degradam os compostos orgânicos em dióxido de carbono e lamas e, sob condições anaeróbicas, produzem o biogás (uma mistura que compreende, principalmente, CO_2 e CH_4) (RENOU et al., 2008a; YAO, 2013).

2.3.2.1 Lodos ativados

Nos processos de lodos ativados os microrganismos convertem substâncias orgânicas (substrato) em CO_2 e H_2O por meio de respiração aeróbia, sendo o sistema composto por um biorreator aeróbio, no qual os microrganismos realizam reações metabólicas degradando compostos orgânicos, e um clarificador (ou decantador) onde os microrganismos são separados das águas residuárias tratadas por meio de gravidade (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2002; KOTZAPETROS; PARASKEVAS; STASINAKIS, 2015). No entanto, esse processo pode falhar em alguns casos, principalmente, se o efluente contiver altas concentrações de compostos refratários e/ou metais pesados. Sendo assim, muitos autores propõem a utilização de um processo complementar, a exemplo da adsorção, já que essa atua sinergicamente nos compostos que inibem a atuação de microrganismos (AKTAS; ÇEÇEN, 2001). Algumas desvantagens desse tratamento incluem as etapas de espessamento,

estabilização, condicionamento, desidratação e eliminação das lamas ativadas residuais (ZHOU et al, 2014).

2.3.2.2 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização podem ser de três tipos: aeróbicas, facultativas e anaeróbicas. Trata-se de um método eficaz e de baixo custo para remoção de patógenos, compostos orgânicos e inorgânicos, porém, geralmente não satisfazem os padrões exigidos para descarga (RENOU et al., 2008a; FERNANDES et al., 2013). Ademais, o tempo de retenção é relativamente alto, chegando a ser maior que 200 dias para uma remoção significativa de DQO, por exemplo (MEHMOOD et al., 2009) e, também, necessitam de grandes áreas para construção das lagoas.

Um estudo utilizando lagoas de estabilização foi apresentado por Martins, Fernandes e Costa (2013), que obtiveram remoção de compostos nitrogenados e DQO concomitantemente com desempenho superior a 80%. Contudo, o tratamento durou 111 semanas.

2.3.2.3 Reator de leito móvel

Um dos exemplos dessa técnica são os MBBR (moving bed biofilm reactor), que se baseia na utilização de suportes porosos suspensos e móveis, mantidos em um tanque com arejamento, em que os microrganismos crescem como uma biopelícula na superfície desses. Suas principais vantagens em comparação com os processos convencionais de crescimento suspenso são: concentrações de biomassa mais elevadas, menor sensibilidade a compostos tóxicos, podem se adaptar facilmente sob outros processos já existentes (como lodos ativados), dentre outras. No entanto, as principais desvantagens estão associadas à necessidade de concentrações mais elevadas de oxigênio dissolvido (OD) (a fim de manter taxas elevadas de nitrificação), à grande concentração de sólidos suspensos e o custo do suporte poroso (LOUKIDOU; ZOUBOULIS, 2001; RENOU et al., 2008a; AHMED; LAN, 2012).

Loukidou e Zouboulis (2001) aplicaram o carvão ativado granular (GAC) como superfície porosa, e perceberam que esse material possui vantagens em comparação com os filtros à base de poliuretano poroso, alcançando após um segundo ciclo de operação em batelada remoção de 91% de DBO₅ juntamente com uma grande fração de DQO, nitrogênio, cor e turbidez.

2.3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente, do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possuem elevado poder oxidante e podem promover a completa mineralização do substrato, ou ainda, torná-lo facilmente biodegradável (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Os POA se dividem em dois sistemas: homogêneos (quando não se utiliza catalisadores sólidos) e heterogêneos (quando se utiliza catalisadores sólidos). Já a sua eficácia depende de muitos fatores, que incluem a quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas no lixiviado, pH, velocidade de agitação e da reação (AMOR et al., 2015).

No Quadro 02, estão apresentados os POA mais comumente aplicados para tratamento de efluentes que possuem compostos refratários, tal como o lixiviado.

Quadro 02- Sistemas de POA frequentemente utilizados

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{RuO}_2/\text{Ti}/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	-
Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
US	-		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	-		
UV/US	-		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	-		

Fonte: Adaptado de Huang; Dong e Tang (1993).

O ozônio molecular (O_3) é um oxidante forte ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), com alta reatividade para substâncias recalcitrantes, principalmente, quando combinado com outras substâncias químicas, como o H_2O_2 (peróxido de hidrogênio). No entanto, sua aplicação é inibida pelos altos custos operacionais (OLOIBIRI et al., 2015).

Apesar do processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ promover a geração de dois radicais hidroxila por molécula de H_2O_2 fotolisada, o custo do processo é alto e o próprio H_2O_2 funciona como um “capturador” de $\cdot\text{OH}$ (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

As tecnologias eletroquímicas com base em eletrodos constituídos de RuO_2/Ti , por exemplo, são baseadas na transferência de elétrons entre os eletrodos e a solução eletrolítica,

decorrente da aplicação de um campo elétrico entre o ânodo e o cátodo (FERNANDES et al., 2015). Como o percolado possui boa condutividade e é rico em íons cloretos, os compostos podem ser oxidados via direta ou indireta. No processo de oxidação direta, os poluentes são primeiro adsorvidos na superfície do ânodo e, em seguida, degradados por uma reação de transferência de elétrons anódica. Enquanto que em um processo de oxidação indireta, oxidantes fortes, tais como o cloro ativo, hipoclorito e ácido hipocloroso são eletroquimicamente gerados *in situ*, degradando os compostos de interesse (XIAO et al., 2013).

O Fenton usa H_2O_2 como um agente de oxidação e o Fe^{2+} como um catalisador para gerar $\cdot OH$ sob condições ácidas (QIU et al., 2015). Já foto-Fenton Solar é baseado no uso de radiação UV-Vis juntamente com o Fenton, objetivando melhorar a reação por meio da regeneração de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} produzido no Fenton, além da geração de complexos fotoativos e radicais hidroxila (FERNANDES et al., 2014; AMOR et al., 2015).

O ultrassom (US) gera ondas de pressão com uma quantidade elevada de energia que produz bolhas de gás e de vapor, que crescem e entram em colapso violentamente produzindo condições extremas de temperatura (5000 K) e pressão (de até 100 MPa), podendo conduzir a muitos efeitos físico-químicos. Denominado de cavitação acústica, nesse processo grandes forças de cisalhamento atuam sobre as substâncias no meio, desintegrando materiais sólidos e reduzindo o tamanho das partículas (OZ; YARIMTEPE, 2014).

2.3.4 Tratamentos aplicados na remoção de metais pesados

Nos últimos anos, vários produtos/compostos químicos tóxicos, a exemplo dos metais pesados, foram detectados em níveis perigosos na água potável em muitas partes do mundo, contribuindo com uma variedade de riscos para a saúde dos seres vivos (CHAO; CHANG; NIEVA, 2014; EL-KAFRAWY et al., 2016). Várias tecnologias têm sido relatadas na literatura para remoção de metais pesados em meio aquoso proveniente de diferentes fontes. Dentre as principais técnicas estão inclusas a precipitação, filtração por membranas, troca iônica e adsorção (HEGAZI, 2016).

Na Suécia, Möller, Grahn e Welander (2004) avaliaram a precipitação de metais pesados no lixiviado com o auxílio de bactérias redutoras de sulfato (SRB) em processo contínuo e descontínuo. Dentre os metais avaliados, perceberam que as maiores remoções de Cd^{2+} e Cu^{2+} foram em processo contínuo, apresentando o Cr nesse mesmo processo uma maior dificuldade para precipitar. A precipitação de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em regime contínuo

dependia do tempo de retenção no sistema. Já nas experiências em lote, a precipitação dos metais ocorreu relativamente rápida. Todavia, Khandegar e Saroha (2013) alertam que a aplicação de tratamentos biológicos para águas residuárias de composição complexa é limitada, pois requer uma grande área, os microrganismos possuem sensibilidade para a toxicidade de certos produtos químicos e o tempo de tratamento é muito elevado.

Ainda com relação a precipitação, Gharabaghi, Irannajad e Azadmehr (2012) investigaram a separação e recuperação seletivas de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} a partir de uma solução polimetálica com precipitação de sulfureto utilizando tioacetamida. Os resultados mostraram que era possível separar os metais, mas que para isso, seria necessário controlar com precisão o pH e a temperatura. As precipitações seletivas de Cd^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} foram realizadas a pH de 4, 5,5 e 7,5, respectivamente. Já a do Cu^{2+} , ocorreu somente em pH abaixo de 2,5. Percebeu-se que os rendimentos de precipitação de metais aumentaram com o aumento da temperatura.

Na República Checa, Gherasim, Cuhorka e Mikulasek (2013) avaliaram o desempenho de uma membrana de poliamida de película fina (AFC 80) no processo de nanofiltração (NF) visando a remoção de Pb^{2+} . Alcançou-se uma retenção de 99,44% de chumbo em solução salina para o sistema monoelementar. Em um sistema binário composto por Pb^{2+} e Cd^{2+} , a retenção se aproximou de 98% e, a ordem rejeição segue a ordem de energias de hidratação dos metais.

No Reino Unido, Al-Rashdi, Johnson e Hilal (2013) também estudaram o processo de NF para retenção de uma gama maior de metais (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} e As^{3+}). Os resultados obtidos demonstraram quase 100% de retenção de Cu^{2+} em baixas concentrações decaindo para 58% em altas concentrações de Cu^{2+} , que fora seguido por 99%, 89% e 74% para cádmio, manganês e chumbo. Apesar disso, não foi possível reter As^{3+} e, também, houve uma diminuição do fluxo, já que os poros da membrana foram incrustados pelos metais.

No Irã, Mahmoudkhani et al. (2014) estudaram a remoção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} em um biorreator de membrana (MBR) a partir do lixiviado e perceberam que o processo é relativamente dependente da taxa de aeração do efluente, alcançando nas melhores condições a remoção de 84%, 23% e 96% referente ao Cd^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} , respectivamente. Entretanto, Ahmed e Lan (2012) ressaltam que os altos custos, entupimento da membrana e alto consumo de energia foram identificados como as principais limitações para operação e comercialização em larga escala dos MBR.

Nos Estados Unidos, Rincón e Motta (2014) aplicaram a Eletrocoagulação (EC) combinada com flotação para remoção simultânea de óleos e graxas e metais pesados. O foco

foi a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . A melhor eficiência de remoção de óleo foi obtida por uma combinação de eletrodos de aço de carbono e alumínio, a uma taxa de 1 L min^{-1} à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ de densidade de corrente. Já para remoção de metais pesados utilizou-se a mesma combinação de eletrodos, sob a mesma taxa de fluxo e $7,5 \text{ A cm}^{-2}$, obtendo a remoção de 99%, 70% e 70% de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. De acordo com os autores, o tratamento ainda requer métodos avançados, como a adição de uma base para neutralizar o pH após o processo de EC. Além disso, os custos foram relativamente altos, já que para remoção somente do Ni, necessitaria de \$ 1,95 por grama de metal removido.

Na Índia, Kalaivani et al. (2016) aplicaram uma resina de troca iônica de poliuretano (PU) para a remoção de Pb^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa. Verificou-se que as capacidades máximas de adsorção do PU para Pb^{2+} e Ni^{2+} foram de 236,5 e 217,5 mg g^{-1} , respectivamente. Com a análise dos parâmetros termodinâmicos, sugeriu-se que as adsorções de Pb^{2+} e Ni^{2+} foram exotérmicas e espontâneas, possibilitando ainda a reutilização da resina de forma eficiente durante cinco ciclos.

No Brasil, Machado e Lansarin (2016) propuseram a redução fotoquímica de Cr^{6+} proveniente de efluente de galvanoplastia, sob radiação. Inicialmente, foi utilizado reator em batelada na escala laboratorial e, com base nas melhores condições aplicou-se o tratamento em reator tubular (radiação artificial e luz solar) de escala semi-piloto. Os ensaios realizados sob luz solar mostraram maior redução de Cr^{6+} que os testes com radiação artificial, alcançando remoção de 86,7%, após 6 h de reação sob luz solar.

Na Malásia, Mahmad, Rozainy e Baharun (2016) compararam diferentes materiais eletródicos por meio da eletrocoagulação para remoção de cromo total do lixiviado. Verificaram que o eletrodo de aço inoxidável apresenta maior vantagem na remoção de cromo total, enquanto o eletrodo de alumínio removeu mais os parâmetros cor e turbidez. Além disso, perceberam que o pH inicial também tem efeito significativo sob a remoção de metais, alcançando maior remoção em pH 3 para o eletrodo de alumínio (72,65%) e em pH 7 no eletrodo de aço inoxidável (88,35%). Outro fato observado foi que elevados potenciais também proporcionam maiores remoções. Além da possibilidade de passivação do eletrodo e geração de grandes volumes de lamas, a utilização de alumínio como coagulante acarreta danos ambientais, a julgar pela sua toxicidade.

Na Inglaterra, Ki, Igunnu e Chen (2014) utilizaram células fotoeletroquímicas baseadas em cátodos de Pt e Ti, tendo como ânodo o WO_3 sob luz solar, visando a remoção simultânea de íons metálicos e poluentes orgânicos. As amostras de efluente sintético continham 0,5 M de cloreto de sódio (NaCl), 10 ppm de azul de metileno (MB), 500 ppm de

Cu^{2+} e 500 ppm de Ni^{2+} . Os resultados mostraram que após a irradiação de luz solar, os íons metálicos estudados poderiam ser recuperados na forma de metais ou de hidróxido no cátodo. MB, simultaneamente, foi decomposto pelo processo fotoeletroquímico sem o uso de produtos químicos adicionais. Já a tensão da célula necessária para o processo foi de 71-60% menor do que a requerida para a eletrodeposição convencional de Cu^{2+} e Ni^{2+} , com um ânodo inerte.

Na China, Meng et al. (2016) aplicaram zeólita haloisita com pré-ativação alcalina assistida para adsorção de Ag^{2+} e Pb^{2+} para tratamento de uma água de rio poluído e efluentes industriais. As capacidades de adsorção de Ag^{2+} e Pb^{2+} foram $123,05 \text{ mg g}^{-1}$ e $227,70 \text{ mg g}^{-1}$.

Na Tunísia, Guiza (2017) aplicou o resíduo proveniente da casca da laranja na adsorção de íons Cu^{2+} em solução aquosa. Observou-se que o processo de adsorção depende do pH da solução, da dose adsorvente, do tempo de contato, da concentração de íons metálicos inicial e da velocidade de agitação. A cinética de adsorção foi relativamente rápida e o equilíbrio foi atingido em 60 min, tendo como capacidade máxima de adsorção 63 mg g^{-1} em uma reação espontânea e exotérmica.

2.4 BIOSSORÇÃO

A técnica de adsorção é exaltada pela facilidade de adaptação em tratamentos integrados que envolvam baixo custo (SHEHZAD et al., 2015; PADMAVATHY; MADHU; HASEENA, 2016). No entanto, na maioria dos casos, o custo do adsorvente é um dos critérios cruciais no que diz respeito à viabilidade econômica do tratamento, pois inclui fatores referentes à sua disponibilidade, processamento necessário, condições de tratamento, questões de reciclagem e tempo de vida (BHATNAGAR et al., 2013). Entretanto, algas, fungos, bactérias, resíduos alimentares e outros materiais polissacarídeos podem ser utilizados como adsorventes, superando a desvantagem com os custos. Com a utilização desses materiais, a técnica passa a ser denominada de biossorção (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015; AZMI et al., 2016; AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; PAP et al., 2016).

A biossorção é o resultado proveniente de interações eletrostáticas e formação de complexos entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície dos biossorventes, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal (KAPPOR; VIRARAGHAVAN, 1997). Estas interações dependem da natureza das espécies envolvidas, podendo ocorrer de forma isolada ou simultânea, de modo que quanto mais fortes as

interações, mais efetivo será o processo de adsorção (GHORBEL-ABID; TRABELSI-AYADI, 2015; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015; BEDIAKO et al., 2015). As macromoléculas desses biossorventes geralmente são ricas em substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, possuindo sítios adsortivos ativos, tais como: grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, que são capazes de adsorver as espécies metálicas (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008). O desenvolvimento e a manipulação de novos biossorventes objetiva o aumento da eficiência de adsorção, bem como, a reutilização dos resíduos, aumentando a sua atratividade econômica (RAJA RAO; BHARGAVI, 2013).

O método da adsorção por meio da utilização de biossorventes é proposto pelo fato de se tratar de uma metodologia simples, de baixo custo, fácil operação e que possui eficiência, até mesmo, quando as concentrações de metais são mínimas (FEBRIANTO et al., 2009). Os principais mecanismos para a remoção de íons metálicos pela biossorção incluem: a complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies); coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente); quelação (união entre complexos formados por um composto orgânico e um metal, por pelo menos dois sítios); troca iônica (formação de espécies moleculares através do intercâmbio de íons); adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico) e precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do elemento) (PIETROBELLI, 2007; SILVA et al., 2014; SOUZA et al., 2015).

De acordo com a literatura, a dessorção dos metais e consequente regeneração do biossorvente pode ser realizada mediante uma lavagem ácida, uma vez que nessa faixa de pH os grupos carbonilos, carboxilos ou hidroxilos tornam-se protonados e, conseqüentemente, impedem que haja uma atração por íons metálicos, liberando aqueles anteriormente adsorvidos na solução de recuperação (HORSFALL JUNIOR; OGBAN; AKPORHONOR, 2006; SOUZA et al., 2015).

2.4.1 Acerola

Em função de suas características nutricionais, principalmente, os altos teores de vitamina C, a acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) tornou-se uma fruta altamente requisitada no mercado mundial, sendo consumida *in natura* e servindo de matéria-prima para produção de diversos produtos alimentícios. Nesse segmento, o Brasil é do maior produtor, consumidor e exportador de acerola do mundo (CAVICHOLI et al., 2014). Contudo, posterior ao

processamento uma grande quantidade de resíduo é gerada, já que na peneira ainda ficam retidas partes da casca (epicarpo), semente (endocarpo) e poupa do fruto (mesocarpo).

Possivelmente, em razão da falta de valor comercial agregado, não há reaproveitamento ou reciclagem do resíduo da acerola. Mesmo que disposto em aterros sanitários, esse material irá contribuir, especialmente, no aumento da matéria orgânica presente no percolado; de outro modo, a disposição inadequada poderá gerar poluição hídrica e dos solos.

2.4.2 A laranja

No Brasil, a laranja (*Citrus sinensis*) possui grande importância tanto no consumo de *in natura* quanto a nível industrial (perfume, cosméticos e limpeza), sendo o nosso país o maior produtor de suco de laranja do mundo com 16 milhões de toneladas ao ano (ALMEIDA et al., 2012; MAFRA et al., 2013; BRASIL, 2014b; MAPA, 2015). Além do Brasil, a produção desse fruto também é destaque em outros países, como Índia, China, Espanha, EUA e México (LUGO-LUGO et al., 2012).

Os resíduos provenientes da laranja representam 75% da produção total de citrinos a nível mundial (LI et al., 2008; LASHEEN; AMMAR; IBRAHIM, 2012). Cerca de 50% do peso dos citrinos são descartados como resíduos (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; KROWIAK, 2015). Diante disso, trata-se de uma necessidade encontrar aplicação para esses subprodutos, tendo em vista que além de ocupar o solo, este resíduo constitui uma fonte rica em compostos fenólicos, que sem tratamento adequado pode comprometer o ambiente de descarte (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ; WITEK-KROWIAK, 2015).

De acordo com a literatura, as cascas da laranja possuem propriedades desejáveis para a adsorção, o que pode ser uma saída para o resíduo proveniente da indústria (LUGO-LUGO et al., 2012). Estas propriedades estão ligadas à sua composição, que é formada por celulose, pectina, ácido pectico, hemicelulose, lignina, pigmentos de clorofila e outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular, sendo comprovado por técnicas espectroscópicas a presença de grupos hidroxilo, carbonilo e carboxílicos, que são responsáveis pela doação de um par de elétrons e formação de complexos (SAKA; SAHIM; KÜÇÜK, 2012; SOUZA et al., 2015).

Cabe ressaltar que a casca da laranja é composta por duas regiões: mesocarpo (trata-se da zona de albedo, que consiste na parte branca e esponjosa com maior porosidade, possuindo células parenquimáticas alargada com grandes espaços intercelulares) e epicarpo (zona de flavedo, que possui também uma estrutura celular muito compacta, contendo glândulas de

óleo e coberto com uma camada de cera natural), sendo possível o aproveitamento de ambas para fins de adsorção (LUGO-LUGO et al., 2012).

2.4.3 Fatores que influenciam a biossorção

O desempenho de cada adsorvente no processo de sorção depende de diferentes fatores, dentre eles: as propriedades particulares, como a área superficial, o volume dos poros, sua distribuição de tamanho e dos grupos funcionais presentes na superfície; dos parâmetros operacionais, como: pH, temperatura, concentração e variedade das espécies metálicas no meio, tempo de contato, tamanho de partícula do adsorvente e pré-tratamento; composição do efluente (FEBRIANTO et al., 2009; SAKA; SAHIN; KÜÇÜK, 2012; CHAO; CHANG; NIEVA, 2014; SILVA et al., 2014).

2.4.4 Isotermas de adsorção

Os modelos de adsorção isotérmica são ferramentas úteis que fornecem informações quantitativas sobre a capacidade máxima de adsorção teórica e possíveis interações entre adsorventes e adsorbato à uma temperatura constante (BHARATHI; RAMESH, 2013). A equação de Langmuir assume que todos os locais de ligação possuem afinidade idêntica para o adsorbato, resultando na formação de uma monocamada na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918), sendo expressa pela equação abaixo:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (01)$$

Em que:

q_{max} é a quantidade máxima de íons de metal por massa de biossorvente ($mg\ g^{-1}$) para formar uma monocamada completa na superfície; K_L é a constante de Langmuir relacionada com a afinidade dos locais de ligação ($L\ mg^{-1}$); C_{eq} ($mg\ L^{-1}$) é a concentração da fase líquida de equilíbrio e q_{eq} ($mg\ g^{-1}$) a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio.

Com o rearranjo da equação (01), pode-se determinar graficamente os valores de K_L e q_{max} da seguinte forma:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} + \frac{C}{q_{m\acute{a}x}} \quad (02)$$

Ao se plotar C/q versus C obtêm-se uma função linear, cuja inclinação da reta fornece o valor de q_{max} e, o coeficiente linear corresponde ao K_L (PINO et al., 2006; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014).

As características essenciais da isoterma de Langmuir (R_L) podem ser expressas como:

$$R_L = \frac{1}{1+(1+K_L C_0)} \quad (03)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial e K_L é a constante relacionada à energia da adsorção (constante de Langmuir). Quando $R_L > 1$, a natureza da adsorção é considerada desfavorável; linear, se $R_L = 1$; favorável, se $0 < R_L < 1$ e irreversível se $R_L = 0$ (ADEWUYI; PEREIRA, 2017).

Já a isoterma de Freundlich trata-se de um modelo empírico com base na adsorção multicamada, sobre uma superfície heterogênea, em sistemas não ideais (FREUNDLICH, 1906), sendo dada pela equação abaixo:

$$q = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (04)$$

Em que:

K_F e n são as constantes de Freundlich características do sistema, que servem como indicadores da capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

Ambas as constantes podem ser obtidas ao linearizar a equação (04), como segue:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (05)$$

Plotando $\log q$ versus $\log C$ obtêm-se uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e a interseção é igual à $\log K_F$. Com o coeficiente angular da reta pode-se calcular n e através do coeficiente linear, obtemos K_F (PINO et al., 2006; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014).

2.4.5 Estudo cinético

Os estudos cinéticos têm por função prever as condições ótimas para aplicação do processo em larga escala (FEBRIANTO et al., 2009), principalmente, pelo fornecimento de

informações sobre mecanismos de adsorção e possíveis medidas de controle da velocidade, em processos que ocorre transporte de massa ou reações químicas (KYZAS; FU; MATIS, 2014; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014). Além dessas informações, a velocidade de adsorção auxilia na escolha dos melhores adsorventes, tendo em vista que se deseja um material com alta capacidade de sequestro de poluentes e rápida velocidade de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem são os mais utilizados para estudar a cinética de adsorção (SALLEH et al., 2011; BHARATHI; RAMESH, 2013).

Acredita-se que o modelo de Lagergren é um dos mais antigos utilizados para se estudar a cinética dos processos de adsorção, sendo esse um modelo de pseudo-primeira ordem em que a velocidade da reação é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e a concentração momentânea na fase sólida. Já o modelo de pseudo-segunda ordem foi descrito por Ho e McKay em 1999, no qual assume-se que a taxa do processo de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença da concentração de equilíbrio do adsorbato (BHARATHI; RAMESH, 2013; BARTCZAK et al., 2015). As equações que descrevem os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão apresentadas no Quadro 03.

Quadro 03- Equações propostas para modelagem cinética

Expressão	Equação	Plotagem gráfica
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$\log (q_e - q_t)$ versus t
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	t/q_t versus t
Em que: q_e e q_t são a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), no equilíbrio e no tempo t , respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).		

Fonte: Bharathi e Ramesh (2013).

Para o modelo de pseudo-primeira ordem, ao se plotar $\log (q_e - q_t)$ versus t , obtém-se uma relação linear em que k_1 e q_e podem ser determinados a partir do declive e intercepção do eixo, respectivamente. De forma análoga podem ser obtidos q_e e k_2 para o modelo de pseudo-segunda ordem, ao se plotar t/q_t versus t (BHARATHI; RAMESH, 2013; ANASTOPOULOS;

KYZAS, 2014). Normalmente, o modelo de melhor ajuste é selecionado com base no valor do coeficiente de regressão linear (R^2) (SALLEH et al., 2011).

2.4.6 Vantagens e desvantagens da bioissorção

Em comparação aos métodos convencionais, podem ser citadas como vantagens da técnica de bioissorção:

- Baixo custo operacional e de obtenção dos adsorventes;
- Simplicidade de operação;
- Alta eficiência na remoção de metais pesados;
- Minimização da utilização de produtos químicos e/ou lodos biológicos;
- Facilidade de adaptação com outros sistemas já utilizados;
- Boa estabilidade em ambientes ácidos e alcalinos;
- A técnica não exige pré-tratamento;
- Não exigência de nutrientes adicionais;
- A existência de uma variedade imensa de resíduos que podem ser aplicados como adsorventes, evitando destino inapropriado;
- Possibilidade de fácil regeneração do bioissorvente;
- Possibilidade de recuperação de metal (SAKA; SAHIN; KÜÇÜK, 2012; GONÇALVES JÚNIOR, 2013; SOUZA et al., 2015; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Entre as desvantagens estão incluídas:

- Custos de coleta, transporte e processamento de bioissorventes;
- Necessidade de agentes químicos, para recuperação dos adsorventes;
- Mesmo que regenerados, apresentam perda da capacidade de adsorção em cada ciclo;
- Necessidade de eliminação de adsorventes quando exauridos (BILAL et al., 2013; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Contudo, em relação ao último quesito, Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015) mostraram que esses resíduos já foram aplicados em outros estudos para produção de biogás e como adubo para os solos, posteriormente ao processo de dessorção dos metais.

2.5 A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Devido a poluição dos corpos aquáticos por fontes oriundas de atividades antrópicas, a disponibilidade de água de boa qualidade tem se tornado cada vez mais escassa. Dentre os poluentes mais maléficis aos seres vivos estão os metais pesados, como Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, que são justamente o foco desta pesquisa. Graças a sua não biodegradabilidade, os metais são mobilizados e levados para a cadeia alimentar, como resultado da lixiviação de aterros, solos e águas contaminadas, concentrando-se em todos os níveis da cadeia alimentar e passando para o próximo nível mais alto em um fenômeno chamado biomagnificação (NGUYEN et al., 2013; NANCHARAI AH; MOHAN; LENS, 2015; AL-QAHTANI, 2016). Nesse sentido, a preocupação com a saúde aliada a demanda de água acarretou na criação de normas que regulamentassem as atividades.

No Brasil, a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, complementando e alterando a Resolução Conama nº 357/2005 (BRASIL, 2011), a fim de evitar possíveis danos aos recursos aquáticos. Na Tabela 01, são apresentados os Valores Máximos Permitidos (VMP) para metais pesados de acordo com essa resolução.

Tabela 01- Valores máximos permitidos de metais pesados para lançamento de efluentes de acordo com a Resolução nº 430/2011 do CONAMA

Parâmetro	VMP
Cádmio	0,2 mg L ⁻¹
Chumbo	0,5 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹
Cromo	0,1 mg L ⁻¹ ^a / 1,0 mg L ⁻¹ ^b
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹

^ahexavalente ^btrivalente

Fonte: Brasil (2011).

CAPÍTULO 3

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Avaliar a viabilidade da técnica de adsorção na remoção de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco, a partir de adsorventes orgânicos naturais aplicados no tratamento do lixiviado de aterro sanitário.

3.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar o lixiviado bruto de aterro sanitário através de análises físico-químicas;
- Obter e caracterizar os biossorventes aplicados no estudo por FRX, FTIR e MEV;
- Otimizar as condições do procedimento de adsorção: pH, dosagem de adsorvente, tempo de contato e temperatura, para o tratamento do lixiviado utilizando efluente sintético;
- Realizar estudo cinético e determinar o comportamento das isotermas de adsorção;
- Avaliar a interferência da matéria orgânica na remoção de metais pesados; e
- Aplicar o processo de adsorção no tratamento do lixiviado bruto.

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRA DE EFLUENTE SINTÉTICO

O efluente sintético foi preparado a partir dos seguintes reagentes: nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em quantidade suficiente para ser utilizada durante todo o estudo.

4.2 OBTENÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os resíduos de acerola e laranja foram cedidos por uma indústria de processamento de polpa de fruta do município de Mossoró-RN. Cada material foi lavado com água destilada em excesso para retirada de impurezas sólidas e, posteriormente, com água deionizada. Os resíduos foram fragmentados a fim de facilitar a secagem e, em seguida, foram secos em estufa a 65 °C até a completa desidratação, que foi verificada por peso constante dos bioextraentes. Na sequência, esses materiais foram triturados utilizando um liquidificador industrial (Metvisa; modelo LQ08) e, com auxílio de peneiras, fez-se a separação granulométrica até a obtenção de uma granulometria $< 0,25$ mm e $\geq 0,105$ mm (obtidas em peneiras com abertura < 60 mesh e ≥ 140 mesh). Após esse processo, os bioextraentes obtidos através do processamento bagaço da acerola e da casca da laranja, foram codificados por BA e BL, respectivamente.

4.3 COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO

O aterro sanitário da cidade de Mossoró-RN foi selecionado como local de coleta do lixiviado, tendo em vista a aplicação do estudo em efluente bruto. O empreendimento possui mais de 17 hectares que atendem a uma população estimada em 295.619 habitantes (IBGE, 2017) e se encontra em atividade desde 2008, sendo um dos pioneiros do Nordeste. A lagoa de captação, bem como, uma vista superior do respectivo aterro sanitário é apresentada na Figura 03.

Figura 03- Vista superior do aterro de Mossoró-RN



Fonte: Google Earth (2016).

Nas coletas, o percolado foi armazenado em frascos de polietileno, devidamente identificados e, em seguida, transportado para o Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica da UERN, sendo posteriormente mantido sob refrigeração. Em seguida, procedeu-se com a caracterização do efluente, que foi realizada de acordo com os prazos estabelecidos pelo APHA (2005) e seguindo os métodos apresentados no Quadro 04. Todas as análises foram realizadas em triplicata e o resultado reportado como a média dessas medidas. Além disso, também foi apresentado o desvio médio entre os valores obtidos nas medidas.

Quadro 04- Métodos aplicados para caracterização físico-química do lixiviado

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico
Oxigênio Dissolvido (OD)	Eletrodo de membrana
Condutividade Elétrica (CE)	Condutimétrico
Fósforo Total (P_{total})	Espectrofotométrico (Redução do ácido ascórbico)
Nitrogênio Total (N_{total})	Espectrofotométrico UV
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	Teste de DBO de 5 dias
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Colorimétrico (Refluxo fechado)
Carbono Orgânico Total (COT)	Espectrofotométrico
Dureza total (Ca^{2+} e Mg^{2+})	Titrimétrico com EDTA
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Espectrométrico

Fonte: Autoria própria.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial dos biossorventes foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Shimadzu; MIRA3 FEG). Por não serem condutoras, as amostras foram previamente metalizadas aplicando-se uma película de ouro, possibilitando a condução da corrente elétrica e a obtenção de imagens com boa qualidade de resolução. A análise consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, que promove a emissão de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, entre outros), os quais são captados por detectores, amplificados e processados, fornecendo imagens ampliadas e tridimensionais (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A identificação dos grupos funcionais dos biossorventes foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o IRAffinity-1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer da Shimadzu. Como os materiais são insolúveis, sua preparação consistiu na maceração do material com almofariz e pistilo e, posterior mistura com brometo de potássio (KBr), seguida de prensagem e formação de uma pastilha usada na análise. Este procedimento se encontra descrito na ASTM D 2702 (ASTM, 2005). A técnica é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula, de modo que, quando a radiação infravermelha incidente é absorvida pela molécula em cada frequência (energia) ou comprimento de onda, elas são excitadas e o processo é quantizado, sendo o espectro reportado como uma série de bandas.

4.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A caracterização da composição elementar dos biossorventes foi realizada pela técnica de espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) (Shimadzu; modelo EDX-7000), que objetivou identificar qualitativamente os elementos presentes nas amostras. Nessa técnica, a amostra é exposta a uma fonte de radiação de energia que provoca a excitação dos átomos, que por sua vez, tendem a ejetar os elétrons das suas camadas mais internas, permitindo que

elétrons de camada mais externas realizem um salto quântico para preencher a vacância. As perdas de energia são emitidas na forma de raios-X fluorescentes (específicas para cada elemento) e detectadas pelo equipamento. De forma geral, o processo consiste em três etapas: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X (SANTOS et al., 2013). De acordo com Nagata e Bueno (2001), a análise de FRX se apresenta como uma técnica analítica que vem ganhando destaque, principalmente, quando se deseja obter o perfil de constituintes metálicos e não-metálicos de uma amostra de forma rápida. Além disso, trata-se de uma análise não destrutiva que realiza determinações multielementares simultâneas, aplicando-se até mesmo em âmbito industrial (SANTOS et al., 2013). Diferentemente de outras técnicas espectroscópicas, a análise por FRX não, necessariamente, requer um pré-tratamento.

As interferências da análise de FRX podem ser da seguinte natureza: a) Física da matriz: ocasionadas por problemas de homogeneidade, que são agravadas pelo efeito do tamanho da partícula, uma vez que a diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando um sombreamento nas partículas menores (efeito *shadow*), quando estas encontram-se nas proximidades de partículas significativamente maiores; b) Espectral: possibilidade de sobreposição de linhas de emissão do espectro de FRX; c) Efeito de matriz ou efeito interelementos: causada por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a matriz amostral (NAGATA; BUENO, 2001).

A fim de minimizar a interferência física da matriz, as partículas foram trituradas, separadas granulometricamente e o material utilizado foi aquele retido na peneira com abertura < 60 mesh e ≥ 140 mesh, haja visto que nessa malha pode-se alcançar um diâmetro de partícula com área superficial elevada e reduz-se o efeito *shadow*.

4.4.4 Espectrometria de Absorção Atômica em chama

Para determinação das concentrações dos metais, utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) (Varian; modelo AA50), construindo-se curvas analíticas de concentração entre 0,1 e 5,0 mg L⁻¹ (de acordo com a faixa ótima para cada elemento). Essa técnica consiste na medida da absorção da energia luminosa de um comprimento de onda específico por átomos gasosos no estado fundamental. Inicialmente, a amostra é aspirada e encaminhada a um nebulizador (onde a amostra é convertida em pequenas gotículas), chegando até uma chama (atomizador) e sofrendo outros processos até que as moléculas se

dissociem, em que se forma um gás atômico capaz de absorver a radiação emitida pela fonte (geralmente, trata-se de uma lâmpada de cátodo oco que produz um espectro de emissão composto por linhas estreitas do analito de interesse) (DITTERT, 2011). Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está, diretamente, relacionada com a concentração dos átomos no estado fundamental e assim, considera-se a Lei de Beer:

$$A = \varepsilon b c \quad (06)$$

Em que:

ε é absorvidade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); b é o caminho ótico (cm) e, c é a concentração (mol L^{-1}).

4.4.5 Espectrofotometria UV-Vis

O COT foi determinado em um Espectrofotômetro UV-Vis (Varian; modelo 50 Cary), ajustado em comprimento de onda (λ) de 600 nm. Previamente à leitura, a amostra foi preparada pelo método de oxidação com íons dicromato (Yeomans e Bremner, 1988 adaptado por BENITES et al., 2005), no qual se utiliza o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em excesso e ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, e deixa-se a mistura sob aquecimento. Após esse processo, a coloração desenvolvida é detectada pelo equipamento, obtendo-se a concentração de COT em função de sua absorbância. Tal metodologia foi proposta por Leme e Saito (2012). O princípio fundamental segue a Lei de Beer, já descrita anteriormente.

4.5 ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO

4.5.1 Seleção do (s) bioissorvente (s)

A seleção do (s) bioissorvente (s) mais promissor (es) foi realizada por experimentos em batelada, utilizando 100 mL da solução contendo 1 mg L^{-1} de cada adsorbato (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) para 1 g de cada bioissorvente, durante o período de 1 h sob agitação constante à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, realizou-se a combinação dos bioissorventes testados, seguindo as demais condições citadas nos ensaios anteriores. A concentração de metais aplicada no estudo levou em consideração a concentração de metais do efluente real. Desse estudo, o melhor resultado em termos de demonstrar um maior potencial de remoção de metais pesados foi selecionado

para prosseguimento do estudo e otimização dos parâmetros. As leituras de metais foram realizadas em triplicata e o resultado foi expresso pela média das medidas.

O percentual de remoção dos metais foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \quad (07)$$

Em que:

C_0 (mg L^{-1}) representa a concentração inicial do íon metálico na solução e C_f (mg L^{-1}) representa a concentração final de metais em solução.

4.5.2 Proporção de biossorvente

Investigou-se a melhor combinação em termos de proporção, explorando-se as seguintes razões: 0,25BA+0,75BL; 0,5BA+0,5BL; 0,75BA+0,25BL. Utilizaram-se as mesmas condições experimentais aplicadas no estudo de adsorção inicial.

4.5.3 Determinação do pH_{pcz}

A medida do ponto de carga zero (pH_{pcz}) trata-se de uma das caracterizações dos biossorventes. Com a análise objetivou-se identificar o valor de pH na qual a superfície do material se torna nula. Esta análise foi realizada seguindo procedimento semelhante ao proposto por Feizi e Jalali (2015), na qual se inseriu 50 mL de solução 0,01 M de cloreto de sódio (NaCl) em frascos erlenmeyer e, ajustou-se o pH inicial da solução para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 por adição de quantidades adequadas de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M ou ácido clorídrico (HCl) 0,1 M. Em seguida, foi adicionado 0,5 g de amostra e manteve-se sob agitação constante à 25 °C, medindo-se o pH final após 24 h. Para a obtenção do pH_{pcz} do material, plotou-se $\text{pH}_{\text{inicial}}$ versus ΔpH (diferença entre pH_{final} e o $\text{pH}_{\text{inicial}}$), sendo o valor determinado quando a curva intercepta o eixo das abscissas.

4.5.4 Estudo do pH

Para avaliar a influência do pH na adsorção dos metais, ajustou-se o pH inicial da solução nas seguintes faixas: 3, 5, 7, 9 e 11. Os ajustes foram realizados com soluções de NaOH e HCl (ambas 0,1 M). As condições utilizadas foram 10 g L^{-1} de adsorvente em uma

solução contendo 1 mg L^{-1} de cada adsorbato, durante o período de 1 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A proporção de cada biossorvente aplicada nesse e nos demais estudos a seguir foi 0,5BA + 0,5BL.

4.5.5 Dosagem de biossorvente

Realizaram-se ensaios a fim de averiguar a influência da dosagem de biossorvente na remoção, na qual avaliaram-se as seguintes concentrações de biossorvente: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 g L^{-1} . As demais condições experimentais utilizadas foram 1 mg L^{-1} de cada adsorbato, pH 6 e tempo de contato de período de 1 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.6 Tempo de contato e estudo cinético

Após a escolha das melhores condições dos estudos anteriores, realizou-se o estudo cinético, por meio do acompanhamento da adsorção de metais pesados, ao longo do tempo. Para isso, obteve-se alíquotas com os seguintes tempos de contato: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min. As condições utilizadas foram: 1 g L^{-1} de adsorbente para 1 mg L^{-1} de cada adsorbato, pH 9, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No estudo, utilizaram-se as cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem já propostas na literatura para correlacionar o comportamento do processo adsorptivo. As equações de ambos modelos são apresentadas na revisão de literatura deste trabalho.

4.5.7 Concentração inicial de adsorbato

Para obtenção das isotermas variou-se a concentração de adsorbato de $0,2$ à $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ para 1 g L^{-1} de adsorbente, em pH 9, durante 1 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Modelos clássicos de adsorção (Langmuir e Freundlich) foram aplicados para descrever o equilíbrio entre os íons metálicos adsorvidos na superfície da mistura de biossorventes (q_{eq}) e íons metálicos presentes em solução (C_{eq}) a uma temperatura constante.

4.5.8 Temperatura

A influência da temperatura também foi avaliada, na qual investigou-se as seguintes temperaturas: 20, 30 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$. As condições do estudo foram: 1 g L^{-1} de adsorbente para 1 mg L^{-1} de cada adsorbato, pH 9 e tempo de contato de 1 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.9 Influência da matéria orgânica

Para simulação da matéria orgânica, preparou-se uma solução de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) com concentração de carbono aproximada ao que fora obtido na análise de COT. Além disso, nessa solução foi adicionado 1 mg L^{-1} de cada metal para 1 g L^{-1} de adsorvente, deixando-a sob agitação durante 1 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.10 Aplicação em lixiviado bruto

O lixiviado bruto foi coletado no aterro sanitário do município de Mossoró-RN e utilizado para testar a aplicação dos biossorventes. Não foi realizado nenhum pré-tratamento, exceto uma filtração através de uma lã de algodão comercial. Foi utilizado 0,1 g de adsorvente para tratamento de 100 mL de efluente, sem alteração do pH do meio, sob agitação constante, acompanhada ao longo de 3h, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O percentual de remoção foi calculado utilizando a equação 07, considerando como concentração inicial de metal aquela identificada na caracterização do lixiviado bruto.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO

Os resultados das análises físico-químicas do lixiviado, assim como, das concentrações dos metais avaliados neste estudo são apresentados na Tabela 02. Preliminarmente, cabe ressaltar que a coleta foi realizada durante o período chuvoso, sendo possível que a precipitação pluviométrica ocasione a diluição do lixiviado e, conseqüentemente, na redução dos valores obtidos para os parâmetros.

Tabela 02- Caracterização físico-química inicial do lixiviado

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
pH	8,33 ± 0,04	Dureza (mg L ⁻¹)	1351,22 ± 50,05
OD (mg L ⁻¹)	1,40 ± 0,03	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	434,20 ± 8,91
CE (mS cm ⁻¹)	33,2 ± 0	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	60,78 ± 12,16
P _{total} (mg L ⁻¹)	29,99 ± 0,55	Cd (mg L ⁻¹)	0,035 ± 0,001
N _{total} (mg L ⁻¹)	723,80 ± 0,58	Cr (mg L ⁻¹)	0,624 ± 0,001
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	643,72 ± 6,02	Cu (mg L ⁻¹)	0,075 ± 0,002
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	4521,03 ± 157,69	Ni (mg L ⁻¹)	0,604 ± 0,008
DBO ₅ /DQO	0,14	Pb (mg L ⁻¹)	0,120 ± 0,005
COT (mg C L ⁻¹)	3232,25 ± 72,16	Zn (mg L ⁻¹)	0,766 ± 0,001

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser visualizado na Tabela 02, o lixiviado possui pH ligeiramente alcalino, corroborando com Müller et al. (2015) e Azmi et al. (2015); podendo variar em função da fase de estabilização dos resíduos, que se encontra diretamente ligada com a idade do aterro (EL-SALAM; ABU-ZUID, 2015). A tendência é de que no início da fermentação da matéria orgânica ocorra redução do pH e, quanto mais maduro seja o aterro, mais alcalino seja o lixiviado (YAO, 2013; VODYANITSKII, 2016).

A condutividade elétrica do lixiviado pode ser atribuída a presença de vários ânions e sais solúveis no meio, dentre eles: cloretos, sulfatos, fosfatos, metais, Ca²⁺, Mg²⁺, dentre outros (MÜLLER et al., 2015; EL-SALAM; ABU-ZUID, 2015; MAITI et al., 2016), tal como pode ser observada na caracterização realizada nesse estudo. As elevadas concentrações dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺, principalmente, culminam no aumento da dureza do efluente.

Proporções semelhantes às obtidas para N_{tot} e P_{tot} nesse estudo são comuns na literatura. Wu et al. (2015b), explicaram que após alguns anos do aterro do resíduo sólido, grande concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ é gerada, contribuindo para um aumento do valor de nitrogênio total. Estes valores são indicativos da atuação de microrganismos na decomposição da matéria orgânica, que culmina, além da produção de amônia, na conversão dessa para nitrito e nitrato, os quais encontram-se todos englobados como N_{tot} (SZYMCZAK-ŻYŁA et al., 2016). Já o fósforo encontrado no lixiviado, está praticamente todo na forma de ortofosfatos, que agem como tampão alcalino e contribuem para a alcalinidade parcial (FLECK, 2003; SOUTO, 2009).

Além de uma coloração marrom intensa, o lixiviado também é caracterizado pelo elevado teor orgânico ($\text{DQO} = 4521,03 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{COT} = 3232,25 \text{ mg L}^{-1}$) quando comparado a águas residuais domésticas, por exemplo, e com baixa biodegradabilidade ($\text{DBO}_5 = 626,68 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,14$) (SILVA et al., 2015). Nesse sentido, apesar de se observar nos resultados a taxa entre nitrogênio e fósforo acima de 5 (que seria o requisito nutricional mínimo para tratamentos biológicos), também nota-se elevadas concentrações de N_{tot} , de alcalinidade e carga orgânica, que conduzem a toxicidade do efluente (MÜLLER et al., 2015).

Acredita-se que o valor de OD ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$) possua grande contribuição da precipitação pluviométrica, uma vez que a proporção DBO_5/DQO sugere que o lixiviado possui baixas concentrações de substâncias facilmente biodegradáveis, como os ácidos graxos, passando a ter características de lixiviados de aterros em fase metanogênica de estabilização, na qual há uma depleção de substratos solúveis e quantidades relativamente elevadas de combinações de ácidos húmicos e fúlvicos, com taxa máxima de produção de metano e sua matéria orgânica torna-se fracamente biodegradável, devido ao lento processo metabólico, formando moléculas complexas de alto peso molecular (SOUTO, 2009; YABROUDI; MORITA; ALEM, 2013). A incidência solar pode ser um dos motivos que tenham contribuído para a aceleração das fases do aterro, já que essa é a fase que antecede a maturação final, que ocorre com o fechamento do aterro. Todavia, Souto (2009) alerta que essa redução da biodegradabilidade do efluente trata-se apenas de um indício de que o ecossistema do aterro sanitário está em perfeito funcionamento, tendo em vista que distúrbios no processo podem ocasionar um aumento da biodegradabilidade do lixiviado, devido a inibição das arqueas metanogênicas, levando a elevação da carga orgânica.

Dentre os metais frequentemente avaliados em outros estudos que possuem o lixiviado como matriz a ser tratada e, considerando-se aqueles que fazem parte do escopo dessa

pesquisa, percebe-se que o Zn^{2+} é o que se mantém com as mais elevadas concentrações, estando tal fato relacionado com a natureza dos resíduos dispostos no aterro sanitário que contém esse metal na sua composição, a exemplo de lâmpadas fluorescentes e resíduos de baterias (ISHAK et al., 2016; DACHOWSKI; NOWEK, 2016). Algumas fontes que contribuem para o aumento da concentração do Pb^{2+} no aterro são os resíduos de baterias, monitores de computador antigos ou aparelhos de televisão analógica que continham tubos de raios catódicos (MAITI et al., 2016). Já o Cd^{2+} , frequentemente está entre os íons metálicos de menor concentração nos lixiviados (KIDDEE et al., 2014), sendo esse encontrado no revestimento de materiais, pigmento de tintas, na indústria plástica, em fotografias, joias, componentes de equipamentos elétricos (baterias de carros, por exemplo), entre outros, chegando ao aterro por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto e resíduos de fertilizantes fosfatados (DIAS et al., 2001). O cromo é aplicado na preservação da madeira, no curtimento de couro, fabricação de aço e acabamento de metais, e tais peças, geralmente, possuem como destino os aterros, implicando no acúmulo desse metal no lixiviado (PADMAVATHY; MADHU; HASEENA, 2016). A presença de Ni^{2+} no aterro pode estar relacionada com a sua utilização em peças de aço inoxidável (conferindo o acabamento), em ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias, em fios devido a sua boa capacidade de conduzir corrente elétrica, entre outros (NAJAFI et al., 2015; GONZALEZ, 2016). Além disso, o níquel pode ser utilizado como um catalisador e composto para colorir cerâmicas (GHAEI et al., 2012). No caso dos íons Cu^{2+} , podem ser provenientes de resíduos domésticos e industriais, de materiais elétricos e eletrônicos, forros de freios, recipientes de fungicida e inseticida, bem como, do próprio solo (GHAEI et al., 2012; KOMY et al., 2014; EBRAHIMI et al., 2016).

Como pode-se observar na Tabela 02, as concentrações de metais no lixiviado do aterro sanitário de Mossoró-RN não são tão elevadas quando comparadas a outros estudos com esse efluente, mas conseguem superar as concentrações encontradas em outros lixiviados, como fora reportado por Matura, Ettlner e Klementová (2004) e Xue, Li e Liu (2013).

De acordo com uma classificação para lixiviados apresentada por Yao (2013), que é compartilhada com outros autores na literatura (ALVAREZ-VAZQUEZ; JEFFERSON; JUDD, 2004; FOO; HAMEED, 2009; SHEHZAD et al., 2015), o lixiviado da cidade de Mossoró encontra-se próximo ao final da fase intermediária, seguindo para a fase estabilizada. Ainda de acordo com os dados apresentados na Tabela 02, dentre os critérios que corroboram com a sua classificação na fase estabilizada, estão: idade do aterro (5 a 10 anos), teor de metais

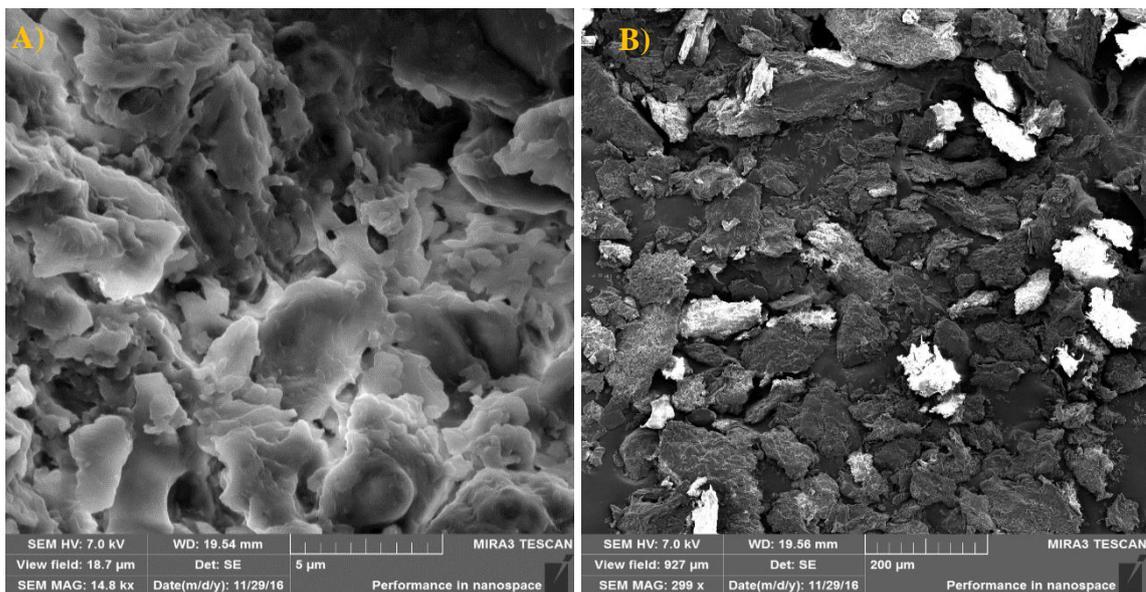
pesados (baixo), DBO₅/DQO (0,1 a 0,5) e sua DQO (4000-10.000 mg L⁻¹). Ademais, um outro fator que também indica a transição do lixiviado para a fase estabilizada segundo a classificação demonstrada por Yao (2013), é o pH, que verificou-se estar acima de 7,5.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 04 (A e B) refere-se as micrografias do bioissorvente obtido a partir da casca da laranja, sob diferentes escalas de ampliação. Através dessa, é possível identificar que as partículas da casca da laranja possuem estrutura porosa heterogênea e formato irregular, com característica fibrosa e superfície rugosa. Resultado semelhante foi apresentado por Mafra et al. (2013) e Irem et al. (2013).

Figura 04- Micrografias da casca da laranja com características porosas em A) 5 μm ; B) 200 μm

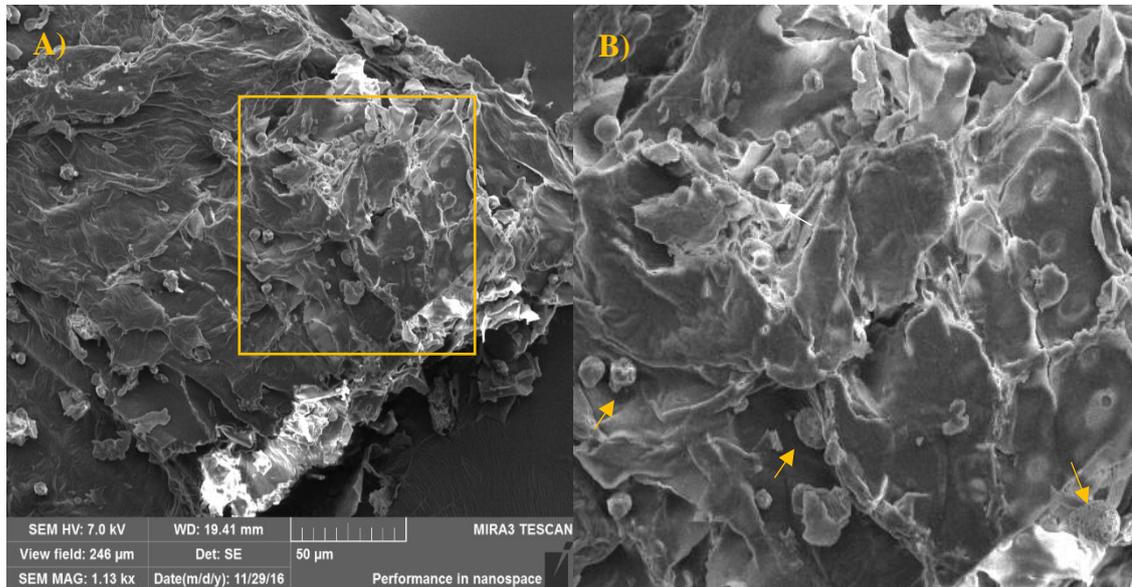


Fonte: Autoria própria.

Quando em granulometrias maiores, é visível a olho nu que a casca da laranja possui poros largos e definidos. Provavelmente, no processo de trituração para obtenção de partículas mais finas, ocorre uma quebra e tanto os poros quanto as partículas passam a ter formato heterogêneo.

Já na Figura 05 (A e B), é possível visualizar as micrografias da farinha proveniente do resíduo de acerola, em que é dado um destaque para as partículas de diâmetro menor e relativamente homogêneo, que são observadas na superfície da partícula de maior diâmetro.

Figura 05- Micrografias do bagaço da acerola A) 50 μm ; B) Magnificação da imagem de 50 μm



Fonte: Autoria própria.

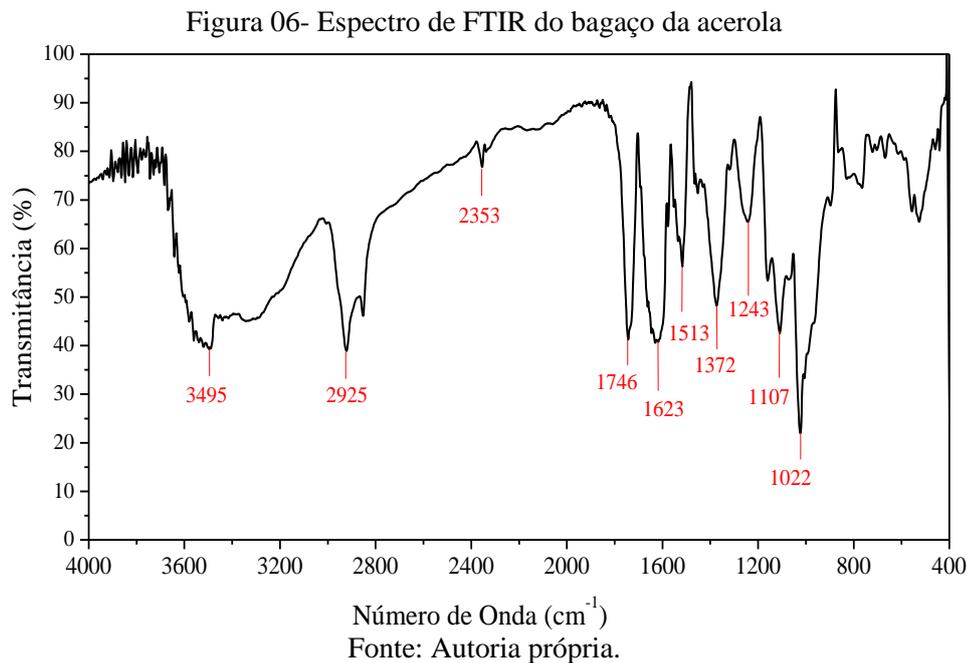
As partículas do resíduo de acerola apresentadas na Figura 05 possuem formato irregular e aspecto fibroso. Todavia, na superfície das partículas maiores há presença de partículas com diâmetro bastante inferior de formato arredondado que contém poros visíveis em escala de 50 μm (apontadas por setas na Figura 05-B).

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Nas Figuras 06 e 07 são apresentadas as bandas que compõem o espectro de FTIR do resíduo da acerola e da casca da laranja, respectivamente. Em seguida, as principais bandas foram atribuídas a grupos funcionais, tal como relatado na literatura.

A banda identificada em 3495 cm^{-1} apresentada na Figura 06, corresponde ao estiramento O–H de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, que constituem a pectina, celulose e lignina (LIANG et al., 2009; LASHEEN; AMMAR; IBRAHIM, 2012; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014). O pico em 2925 cm^{-1} é referente a uma deformação axial assimétrica de grupamentos C–H (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; DAUTHAL; MUKHOPADHYAY, 2015). A presença dos picos em 1746 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} indicam uma

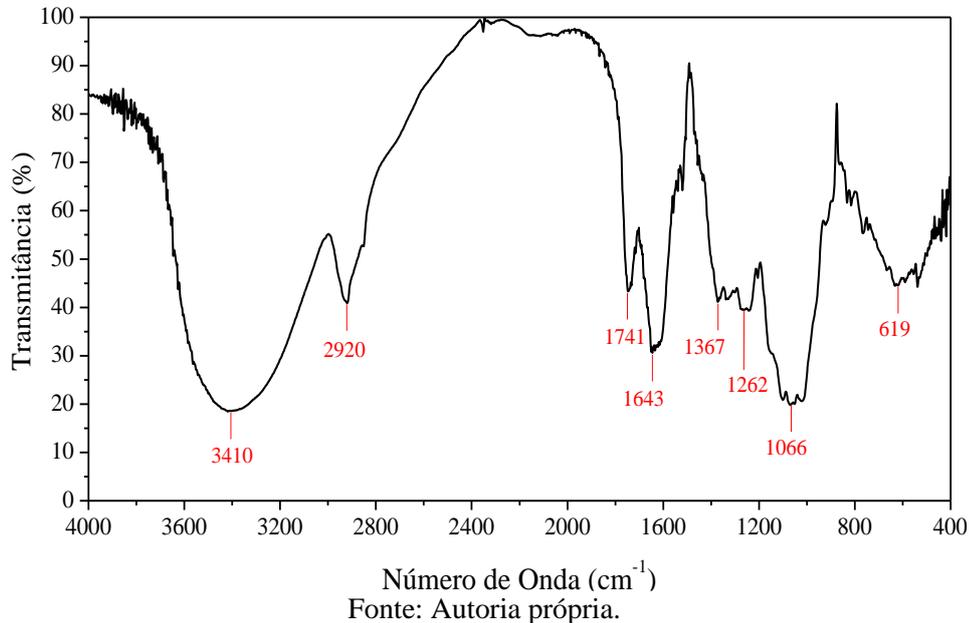
ligação C=O de ésteres e a presença do ânion carboxilato (COO⁻), respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Já o pico em 1513 cm⁻¹ refere-se a uma vibração C=C, enquanto que o pico em 1372 cm⁻¹ trata-se de uma deformação C-H assimétrica de hidrocarbonetos alifáticos (LI et al., 2008). A região de 1200-1000 cm⁻¹ representa bandas de deformação de C-O (podendo sugerir a presença de ésteres, éteres, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos) da celulose, lignina e hemicelulose residual (SUN et al., 2005; NETO et al., 2013).



A banda larga e forte em 3410 cm⁻¹ apresentada na Figura 07, corresponde a deformação axial de O-H, estando relacionada aos grupamentos já citados anteriormente na superfície do resíduo da acerola em uma região próxima. O pico em 2920 cm⁻¹ é referente à vibração C-H assimétrica de hidrocarbonetos alifáticos (LI et al., 2008; FENG; GUO, 2012). Semelhante ao resíduo da acerola, os picos em 1741 cm⁻¹ e 1643 cm⁻¹ indicam ligação C=O de ésteres e a presença do ânion carboxilato (COO⁻), respectivamente (LIANG et al., 2009; FENG; GUO, 2012; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014). A banda observada em 1367 cm⁻¹ sugere ligações C-H. Já a vibração do grupo ácido alifático a 1267 cm⁻¹, pode ser atribuída à vibração de deformação de C=O e, formação de um estiramento O-H de ácidos carboxílicos e fenóis (LIANG et al., 2009; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014). A banda larga identificada em 1066 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibração de C-O-H de grupos alcoólicos e ácidos carboxílicos (LIANG et al., 2009; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014). Apesar

de haver alguns picos na região de 630 a 400 cm^{-1} , essa é caracterizada como zona de impressão digital (LIANG et al., 2009).

Figura 07- Espectro de FTIR da casca da laranja



De tal forma, os principais grupos funcionais identificados na estrutura dos materiais foram: O–H (álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos), C=O (ésteres, ácidos carboxílicos, íon carboxilato, fenóis), C–O (ésteres, éteres, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos) e CH (hidrocarbonetos). Estes grupos possuem grande relevância para a biossorção, uma vez que possuem a capacidade de se ligar aos metais pesados por doação de um par de elétrons, formando complexos em solução aquosa (CHAO; CHANG; NIEVA, 2014).

5.2.3 Composição elementar dos biossorventes

É de suma importância conhecer a composição mineral dos biossorventes antes de aplicá-los na adsorção, já que esses podem contribuir para que o efluente se torne mais complexo, pois, como reportado por Modin et al. (2011), no processo de adsorção ao passo que uns íons são adsorvidos, outros podem ser liberados.

No Quadro 05 estão apresentados os elementos detectados pela técnica de FRX que fazem parte, naturalmente, da composição de cada um dos biossorventes.

Quadro 05- Composição mineral dos biossorbentes em ordem decrescente de concentração

Adsorvente	Elementos
Acerola	Ca > K > S > P > Fe > Si > Cu > Mn > Zn > Os
Laranja	Ca > K > S > Cu > P > Fe > Sr > Zn > Mn > Rb

Fonte: Autoria própria.

Segundo Epstein e Bloom (2004), os elementos que possuem funções específicas no metabolismo das plantas são divididos em dois grupos: macronutrientes e micronutrientes. Dentre os macronutrientes e de acordo com a maior necessidade vegetal ter-se-ia: H > C > O > N > K > Ca > Mg > P > S. Já com relação aos micronutrientes, os elementos essenciais podem ser: Cl > B > Fe > Mn > Zn > Cu > Mo > Ni. Os micronutrientes são tão fundamentais quanto os macronutrientes, já que são constituintes das paredes celulares (B), das membranas celulares (B, Zn), de enzimas (Fe, Mn, Cu, Ni), agem como ativadores de enzimas (Mn, Zn) e na fotossíntese (Fe, Cu, Mn, Cl), conferem resistência (Mn, Zn, Mo) contra estresses bióticos e abióticos, incluindo pragas e doenças (KIRKBY; RÖMHELD, 2007).

As plantas são capazes de absorver um grande número de elementos que parecem não desempenhar nenhum papel no metabolismo delas, mas que podem ser micronutrientes essenciais para o homem e os animais (KIRKBY; RÖMHELD, 2007). O Si, por exemplo, não compõe a lista de nutrientes essenciais, mas já fora relatado que sua presença promoveu bom desenvolvimento de plantios de arroz e cana-de-açúcar.

As fontes de absorção de metais podem ser diversas e variam para cada elemento. De acordo com Gonçalves Júnior et al. (2013), plantas podem absorver metais pesados do solo ou da aplicação de pesticidas ou fertilizantes, já que em seu trabalho foram encontrados Pb, Cr e Cd. Além da absorção por meio do solo e da água, pode haver deposição devido a emissão de metais pesados no ar por indústrias e veículos durante a sua produção, transporte e comercialização (ALI; AL-QAHTANI, 2012; BASHA et al., 2014).

Analisando o Quadro 05, percebe-se que a composição do resíduo de acerola é abundantemente maior de sementes que de casca, pois identificou-se uma maior concentração de Ca que K. Isso porque, de acordo com Marques et al. (2013), a composição da casca da acerola possui 721,25 mg 100 g⁻¹ de K e 86,98 mg 100 g⁻¹ de Ca. Já na farinha a partir da semente de acerola, 178,96 mg 100 g⁻¹ correspondem ao K e 264,32 mg 100 g⁻¹ ao Ca. O estudo de Sobrinho (2014) apresenta resultados semelhantes ao que fora obtido nesse trabalho, no que diz respeito as concentrações de Ca ser maior que a de K.

O Mn foi identificado em ambos os bioadsorventes, sendo esse elemento essencial em baixas concentrações para todas as culturas e pode ser disponibilizado pelo processo de lixiviação das rochas ou encontrado naturalmente na sua forma oxidada (MnO_2) ou reduzida (Mn^{2+}), além de outras fontes, como processos de metalurgia, cerâmica, pilhas, pigmentos de tinta (ANBIA; AMIRMAHMOODI, 2016; BAKR; MOSTAFA; SULTAN, 2016). Sua presença promove mesmo em baixas concentrações, mudanças na cor, sabor e odor da água (DAWODU; AKPOMIE, 2014; ANBIA; AMIRMAHMOODI, 2016). Pressupõe-se que na aplicação em efluente bruto, como o aterro recebe descarga de resíduos de frutas, o Mn^{2+} será um dos íons presentes que irá interagir com os bioadsorventes, tornando a remoção dos demais metais menos eficientes, haja visto a competição pelos sítios ativos.

A presença de ferro é justificada pela sua afinidade para formar complexos com vários ligantes, a exemplo de ácidos orgânicos e fosfatos (KIRKBY; RÖMHELD, 2007). Já a absorção de Cu e Zn por plantas é algo natural, sobretudo porque tais elementos em baixas concentrações são essenciais ao desenvolvimento dos vegetais e também à saúde humana. O Cu, por exemplo, faz parte de enzimas envolvidas em processos metabólicos específicos (TÓTH et al., 2016). Apesar de ser relatado que o Zn é essencial em maior concentração que o Cu (EPSTEIM; BLOOM, 2004), esse último apresentou-se em maiores proporções na composição natural dos materiais. Ao analisar espécies de laranja e outros citrinos, Barros, Ferreira e Genovese (2012) apontaram que Cu, Fe, Mn e Zn tendem a se concentrar mais nas cascas que nas polpas dos frutos, o que é menos preocupante em termos de saúde pública e mais preocupante para aplicação da técnica de adsorção, frente à possível liberação desses íons.

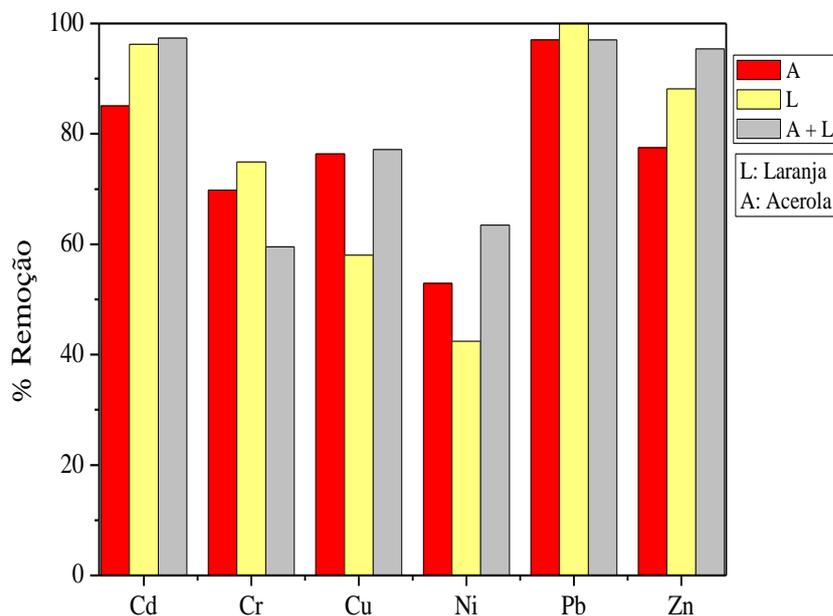
Como destacado anteriormente, várias condições podem influenciar na composição e concentração de metais em frutas. Santos et al. (2015) identificou por meio da técnica de FRX a seguinte sequência de minerais na casca da laranja: $K > Ca > Mn > Fe > Cu > Zn > Sr$, não sendo citado também o Mg. Já os resultados de Mafra et al. (2013) corroboram com o que fora apresentado nesse estudo, no que diz respeito a concentração de Ca ter sido maior que a de K.

5.3 ESTUDOS DE BIOSSORÇÃO

5.3.1 Seleção do (s) bioadsorvente (s)

Na Figura 08 são apresentados os resultados dos estudos iniciais de adsorção para cada bioadsorvente e sua mistura, em que visou-se a seleção do material que apresentou melhor resultado na captura de metais.

Figura 08- Adsorção multielementar em diferentes resíduos de frutas



Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 08, houve semelhança na capacidade de remoção entre o BA e o BL para a maioria dos metais, sendo isso justificado em função da composição e estrutura dos materiais utilizados e pelas condições experimentais. Nessa etapa inicial, o Pb^{2+} e o Cd^{2+} foram os principais íons capturados.

A laranja é um bioadsorvente aplicado em vários estudos de bioadsorção (LI et al., 2008; LU et al., 2009; LUGO-LUGO et al., 2012; HASHEMIAN; SALARI; YAZDI, 2014; GUIZA, 2017), porém, são escassos estudos acerca do seu desempenho em efluentes multielementares. Como pôde ser visualizado, a casca da laranja possui afinidade para uma gama de metais e tem elevada capacidade de remoção mesmo frente a tamanha diversidade de íons metálicos. Já a acerola, apesar de ter sido somente citada na literatura por Rezende et al.

(2015) para adsorção de Cr^{6+} , também se revelou como um bioadsorvente promissor com vistas ao tratamento de efluentes multielementares.

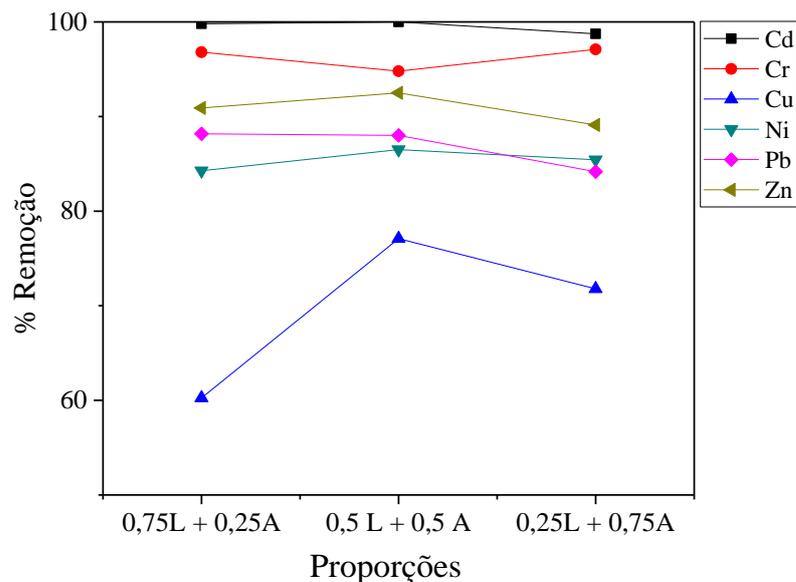
Frente ao desempenho da aplicação dos bioadsorventes individualmente, a blenda de BA com BL proporcionou o aumento do percentual de remoção para todos os metais, exceto para o Cr^{3+} e Pb^{2+} . A adsorção desse elemento pode ter sido inibida pela afinidade aos demais cátions. Portanto, resultados mais notórios para a remoção de Cr^{3+} poderiam ser obtidos em estudos com menor gama de elementos. No que se refere ao aumento no percentual de remoção dos metais proporcionado pela mistura de materiais adsorventes, é justificado através da compensação entre as afinidades existentes para os íons metálicos pelos diferentes adsorventes, permitindo que uma grande variedade de metais seja retida (MODIN et al., 2011).

Em função do seu desempenho, para prosseguimento do estudo foi utilizada a blenda composta por BA e BL.

5.3.2 Proporção do bioadsorvente

Os resultados exibidos na Figura 09, referem-se as proporções avaliadas na combinação dos bioadsorventes.

Figura 09- Remoção de metais sob diferentes proporções de mistura entre os bioadsorventes



Fonte: Autoria própria.

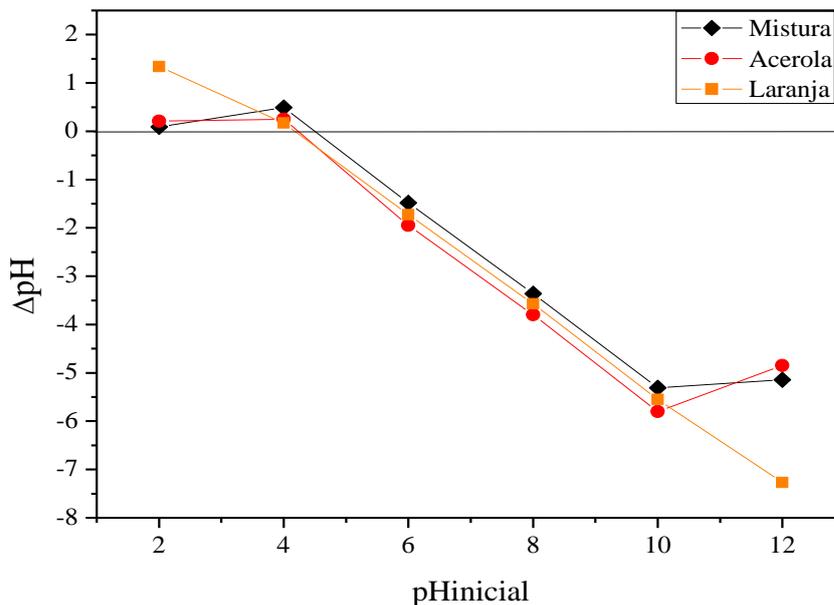
Com a análise da Figura 09 é possível identificar que não há uma distinção relevante no percentual de adsorção para os metais, exceto para o Cu, em que ocorre uma adsorção mais acentuada quando aplicada a blenda de biossorventes.

O comportamento observado nesse estudo é vantajoso a nível industrial, já que não necessita haver um equilíbrio na mistura dos respectivos biossorventes para que a adsorção alcance resultados promissores na remoção desses metais.

5.3.3 Determinação do pH_{pcz}

Na Figura 10 são apresentadas os pH_{pcz} (Ponto de carga zero) para os biossorventes, bem como, o obtido com a combinação desses. A determinação do pH_{pcz} tem como objetivo avaliar a carga superficial de cada biossorvente, na qual o valor de pH_{pcz} é calculado quando ocorre estabilização do pH_{final} em cada material, como observado na Figura 10.

Figura 10- Determinação do pH_{pcz} dos biossorventes, individualmente e combinados



Fonte: Autoria própria.

Considerando a Figura 10, verifica-se que os pH_{pcz} dos biossorventes são próximos, mais precisamente, 4,19; 4,23 e 4,50 para BA, BL e sua mistura, respectivamente. A sinergia da mistura possibilitou um leve aumento do pH_{pcz} quando comparado aos valores obtidos para os biossorventes individualmente.

Para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície do biossorvente estará carregada positivamente, favorecendo a atração de ânions. Já quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a carga superficial líquida será negativa, promovendo a atração de cátions. O processo ocorre da seguinte forma: quando o biossorvente entra em contato com uma solução aquosa que possui pH abaixo do pH_{pcz} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions são adsorvidos para equilibrar o sistema. O caso inverso ocorre quando há o contato com solução aquosa que contenha o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ (MAZETTO et al., 2016). Nesse sentido, observa-se que quando o pH inicial é 12, o material adsorvente da casca da laranja promove uma queda mais brusca de pH, equilibrando o pH do sistema em 4,7 após 24 h de agitação, enquanto a acerola promove um decréscimo para 7,2 nas mesmas condições. Já quando o pH inicial é 2, a casca da laranja eleva o pH para 3,34, enquanto que a acerola promove um aumento de pH para 2,26. De acordo com a curva apresentada na Figura 10, para condições mais extremas (pH 2 e pH 12) a acerola comandou o equilíbrio da mistura.

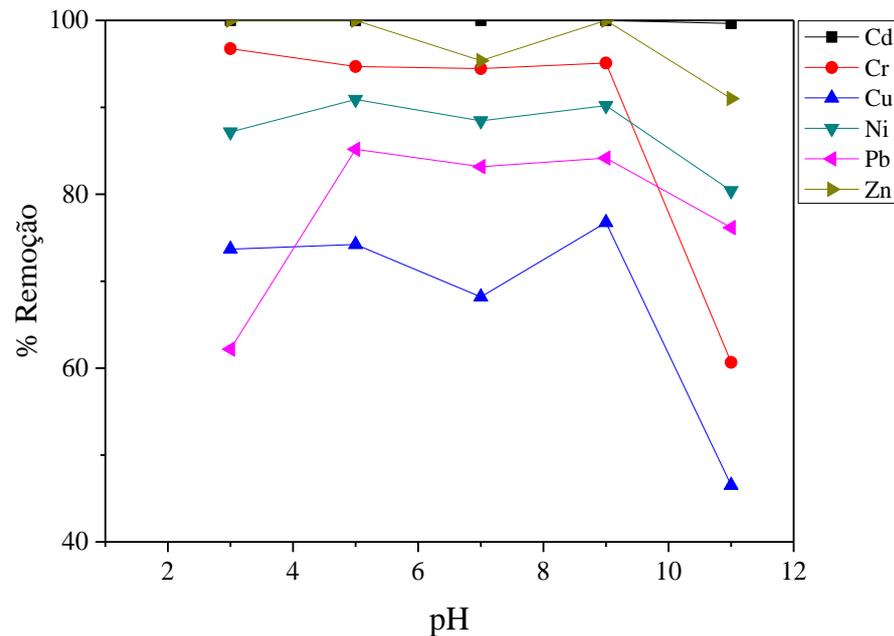
Lu et al. (2009) encontraram o valor de 4,92 pH_{pcz} da laranja em seu estudo. Este fato é justificado pela análise dos sítios, tendo em vista que se encontrou majoritariamente sítios ácidos na superfície do biossorvente. Já Oliveira (2016) obteve o valor de 4,56 para a casca de laranja. Sendo assim, o valor obtido do pH_{pcz} para a casca da laranja no presente estudo possui correlação com aqueles reportados anteriormente pela literatura.

No geral, a análise de pH_{pcz} possibilita o norteamto da faixa de pH que favorece a adsorção, já que permite uma hipótese sobre a ionização de grupos funcionais com os adsorbato. Entretanto, a análise desconsidera as interações existentes com os demais componentes do sistema e a influência de outras condições, como a temperatura e o tempo de contato, por exemplo, podendo haver um comportamento distinto daquele previsto quando se varia estas condições.

5.3.4 Estudo do pH

O pH trata-se de um dos parâmetros mais importantes no processo de biossorção, uma vez que afeta a química dos metais em solução, a atividade dos grupos funcionais da biomassa e a competição entre os íons metálicos (EKMEKYAPAR et al., 2006; NGUYEN et al., 2013). Na Figura 11 são exibidos os resultados do estudo de pH, em que buscou-se analisar o comportamento da blenda no processo adsorativo variando as condições de fortemente ácidas até fortemente básicas.

Figura 11- Efeito do pH na captura dos íons metálicos



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 11, identifica-se que na faixa de pH fortemente ácido (pH 3) ocorre uma menor remoção de metais, que pode ser atribuída a concorrência entre íons metálicos e H^+ . Devido a sua alta concentração, os íons H^+ ocupam e, conseqüentemente, geram uma protonação dos sítios ativos, reduzindo a remoção dos cátions metálicos. Já a partir de condições levemente ácidas e nas alcalinas, há uma maior disponibilidade de grupos carregados negativamente (ânions) na superfície do biossorvente, que culmina na atração dos cátions metálicos. A redução na captura de metais no meio fortemente alcalino (pH 11) pode ser explicada pela precipitação, que imobiliza os íons metálicos, tornando-os indisponíveis para a biossorção e passam a ser removidos como hidróxidos insolúveis (KARIUKI; KIPTOO; ONYANCHA, 2017).

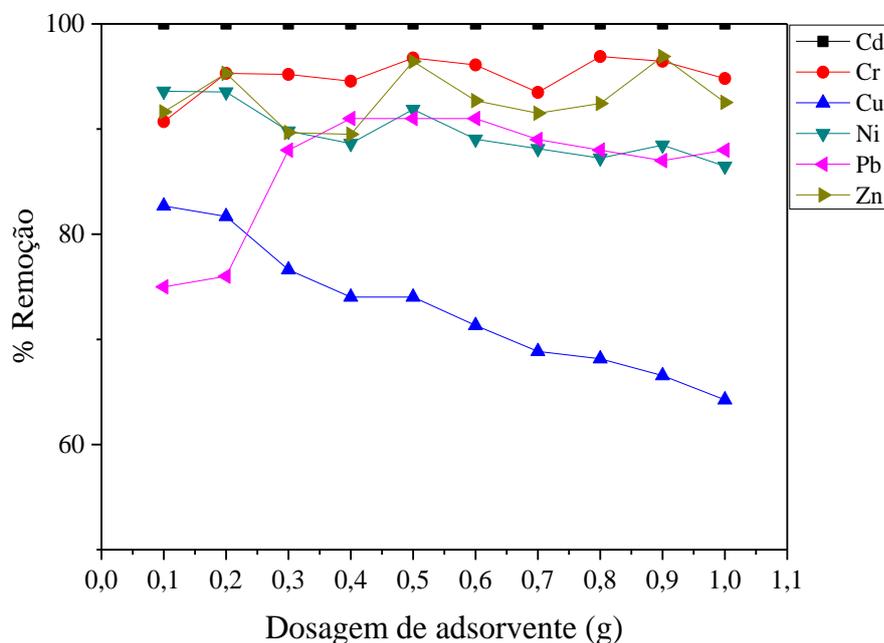
Um dos fatores associados ao fenômeno de biossorção em sítios ácidos pode ser a presença de compostos carboxílicos na estrutura do biossorvente, que promove uma troca iônica com H^+ , aumentando o pH do sistema. Já a biossorção em sítios básicos, pode estar atrelada a formação de complexos, provocando uma redução do pH do sistema (MODIN et al., 2011). Esse comportamento comprova-se através do que fora observado nas análises de FTIR e do pH_{pcz} . Nesse sentido, as elevadas taxas de remoção sob uma faixa ampla de pH indicam que a blenda de biossorventes possui uma ótima versatilidade, já que mesmo em todas as condições avaliadas houve afinidade para adsorção dos íons metálicos, diferentemente de grande parte dos adsorventes convencionais (AL-QAHTANI, 2016). Além

disso, como o pH do lixiviado (novo ou maduro) encontra-se dentro das condições ótimas de adsorção, não se fazendo necessária a adição de agentes químicos para alterar o pH do sistema, reduzindo custo, tempo e outras implicações referentes a aplicação industrial, tendo em vista que Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015) consideram que a alteração do pH do meio é impraticável pressupondo o enorme volume a ser tratado em escala industrial.

5.3.5 Dosagem de biossorvente

A importância de se conhecer esse parâmetro está relacionada a redução de custos e possíveis resíduos, uma vez que a necessidade de uma grande quantidade de adsorvente para se alcançar resultados desejáveis, podem inviabilizar o processo. Ademais, a adição de uma dosagem muito elevada de adsorvente, também, pode comprometer a eficiência da remoção de metais (EKMEKYAPAR et al., 2006; GONÇALVES JÚNIOR et al., 2013). Na Figura 12, apresentam-se os resultados obtidos com a variação da dosagem de biossorvente.

Figura 12- Efeito da dosagem de adsorvente na captura dos íons metálicos



Fonte: Autoria própria.

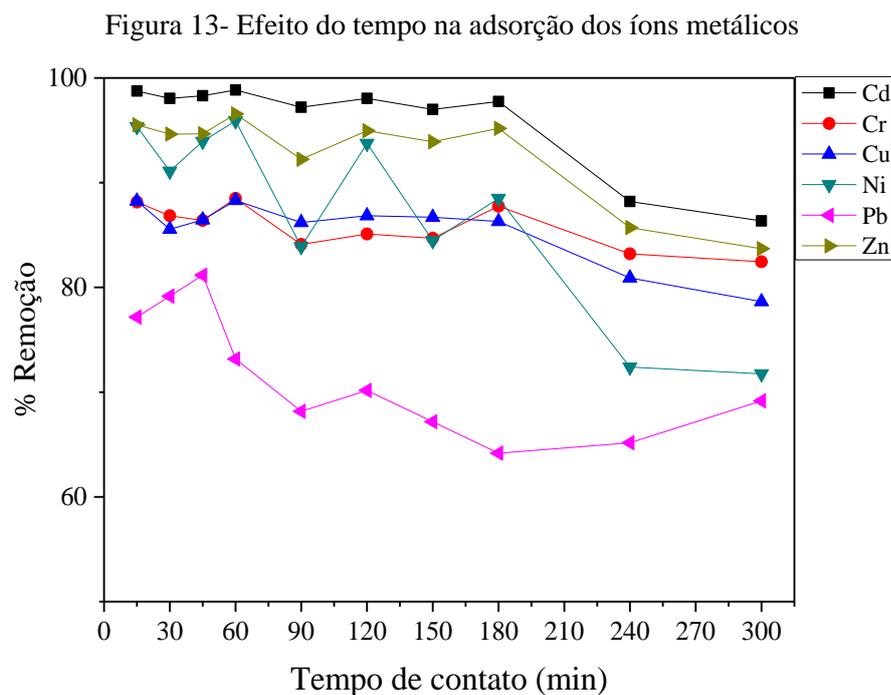
Avaliando a Figura 12, é possível visualizar um pequeno decréscimo acentuado apenas para o Cu^{2+} . Acredita-se que uma maior quantidade de massa de biossorvente promova a formação parcial de agregados durante o processo, reduzindo a área superficial disponível para captura. Este comportamento também fora descrito anteriormente na literatura

(EKMEKYAPAR et al., 2006; GONÇALVES JÚNIOR et al., 2013). A formação desses aglomerados pode estar relacionada com interações eletrostáticas do material, ou ainda, problemas de homogeneização do biossorvente durante o processo, já que quando adicionado em grandes quantidades, o biossorvente pode emergir para a superfície da solução, agregando-se e dificultando o arraste para o vórtice da agitação (que promoveria a quebra dos aglomerados), causando a redução da área superficial disponível. Tal comportamento fora identificado experimentalmente neste estudo.

Um outro fator relevante é que embora haja muitos locais disponíveis para a adsorção com o aumento da dosagem de adsorvente, após uma certa dose o aumento da eficiência de remoção é insignificante. Isso porque, quando se tem maior concentração adsorvente ocorre uma adsorção superficial muito rápida sobre a superfície do adsorvente, reduzindo a quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa e causando uma diminuição em q_e . Comportamento semelhante, também fora relatado por Lasheen, Ammar e Ibrahim (2012) e Bharathi e Ramesh (2013).

5.3.6 Efeito do tempo de contato e estudo cinético

Na Figura 13 é apresentado o comportamento do processo adsorativo ao longo do tempo.



Fonte: Autoria própria.

A taxa de adsorção de todos os metais no lixiviado foi bastante rápida, pois em 15 minutos atingiu-se o equilíbrio e a capacidade máxima na captura da maioria dos metais, o que torna o tratamento promissor em relação a outras técnicas que possuem o mesmo foco e demandam maior quantidade de tempo para tratamento do efluente.

Os valores obtidos nesse estudo foram correlacionados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Na Tabela 03, encontram-se os parâmetros para os modelos cinéticos avaliados.

Tabela 03- Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Metais	Cinética pseudo-primeira ordem				Cinética pseudo-segunda ordem		
	q_{eexp} ($mg\ g^{-1}$)	q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	$k_1 \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
Cd	0,99	1,43	0,020	0,0003	1,15	-9,154	0,995
Cr	0,88	1,01	-0,230	0,083	1,21	-3,325	0,999
Cu	0,88	1,08	-0,140	0,036	1,26	-7,710	0,997
Ni	0,95	0,98	0,040	0,003	1,40	-19,963	0,986
Pb	0,81	1,07	0,110	0,054	1,52	-5,974	0,997
Zn	0,96	1,31	-0,080	0,007	1,19	-9,051	0,995

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 03, os dados experimentais do processo adsorptivo sob as condições aplicadas nesse estudo e para os respectivos biossorbentes, de forma geral, se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que o coeficiente de linearidade (R^2) apresentou valores próximos a 1 para todos os metais. Este ajuste indica que a etapa de controle de velocidade pode ser a adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (ALI et al., 2016). Deste modo, parte dos cátions metálicos presentes em solução podem ter sido removidos por complexação superficial e/ou atração eletrostática, já que foi identificada pela análise de FTIR a presença de vários grupos funcionais na superfície do adsorvente, que seriam responsáveis pela adsorção química. A literatura demonstra que o processo de biossorção tem se ajustado a cinética de pseudo-segunda ordem em diversos estudos experimentais (REZENDE et al., 2014; SABELA et al., 2016; AL-

QAHTANI, 2016; ADEWUYI; PEREIRA, 2017), corroborando com os resultados apresentados nessa pesquisa.

Dentre os mecanismos presentes no processo, é possível que também esteja ocorrendo a fisissorção, tendo em vista que alguns íons metálicos passam a ser dessorvidos ao longo do tempo de contato com a solução aquosa.

5.3.7 Concentração inicial de adsorbato

Com a variação da concentração inicial de adsorvente, pode-se determinar o comportamento das isotermas de adsorção. Nesse sentido, uma isoterma de adsorção representa a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (BHARATHI; RAMESH, 2013). A relação entre a concentração de íons metálicos e seu grau de adsorção na superfície dos biossorventes foi avaliada à temperatura de 25 °C, usando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, na qual os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 04.

Tabela 04- Parâmetros referentes aos modelos de isotermas

Metais	Langmuir				Freundlich		
	$q_{máx}$	K_L	R_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Cd	1,07	-0,240	0,568	0,9990	0,173	-1,466	0,6347
Cr	1,15	-0,216	0,560	0,9991	1,301	-0,982	0,9834
Cu	1,23	-0,384	0,619	0,9992	0,344	-0,831	0,9609
Ni	0,97	0,018	0,496	0,9999	0,516	-0,665	0,9880
Pb	1,01	-0,036	0,509	0,9999	0,072	-2,914	0,6104
Zn	1,01	-0,036	0,509	0,9999	0,325	-1,336	0,9844

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados expressos na Tabela 04, nota-se que os dados experimentais para todos os metais se ajustaram melhor ao modelo de isotermas descrito proposto por Langmuir, na qual ocorre a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente em função da afinidade uniforme da blenda de adsorventes pelos adsorbatos (ADEWUYI; PEREIRA, 2017). Além disso, a isoterma de Langmuir demonstrou semelhança na capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) para os íons metálicos, como já havia sido reportado nos estudos

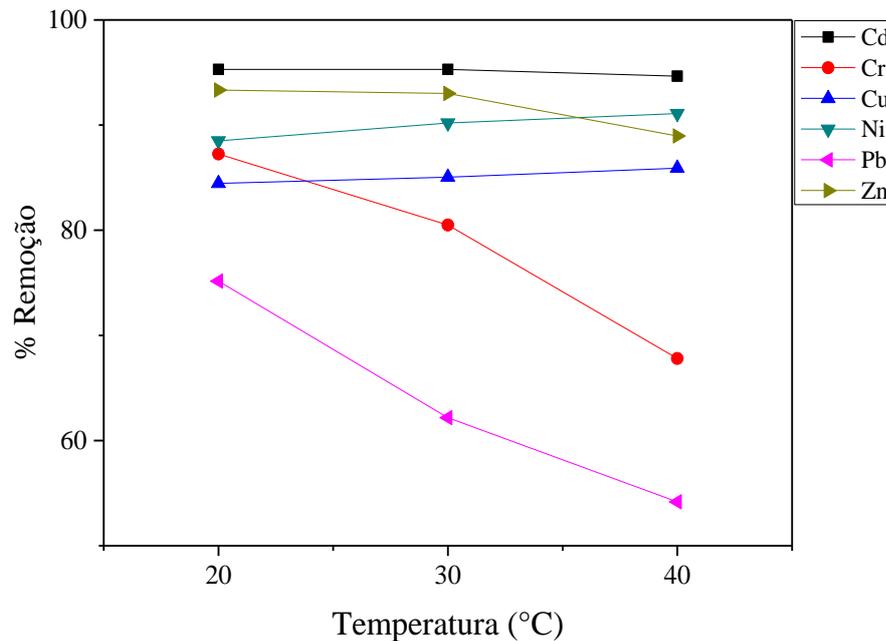
anteriores. O valor de R_L aponta que a adsorção é favorável já que $0 < R_L < 1$, assim como descrito na faixa de valores que consta na revisão de literatura deste trabalho. No entanto, como demonstrado na análise de MEV, a superfície de ambos os biossorventes é heterogênea, permitindo uma adsorção multicamada, já que para a maioria dos metais o R^2 apresentado na isoterma de Freundlich foi expressivo. Adewuyi e Pereira (2017) afirmam que é possível haver adsorção mono e multicamada em um único material ao longo do processo adsorptivo, principalmente, quando se trabalha com baixas concentrações de adsorbato, há uma tendência para a formação de uma multicamada.

As constantes K_L e K_F indicam a força da interação entre o adsorvente e a solução contaminada. Já o n (parâmetro de Freundlich) está relacionado com a intensidade da interação entre o adsorvente e o adsorbato (SANTOS et al., 2015).

5.3.8 Temperatura

O estudo da temperatura é utilizado como um indicador da natureza do processo de adsorção, em que se busca identificar quando o processo é exotérmico ou endotérmico, que auxilia na compreensão dos fenômenos que ocorrem no processo adsorptivo de cada íon em particular. A alteração da temperatura da solução afeta não apenas a taxa de difusão dos íons metálicos, mas também a sua solubilidade. De acordo com Nguyen et al. (2013), o impacto desse parâmetro depende dos grupos funcionais da superfície dos biossorventes. Na Figura 14 são apresentados os valores obtidos nesse estudo.

Figura 14- Efeito da temperatura na adsorção dos íons metálicos



Fonte: Autoria própria.

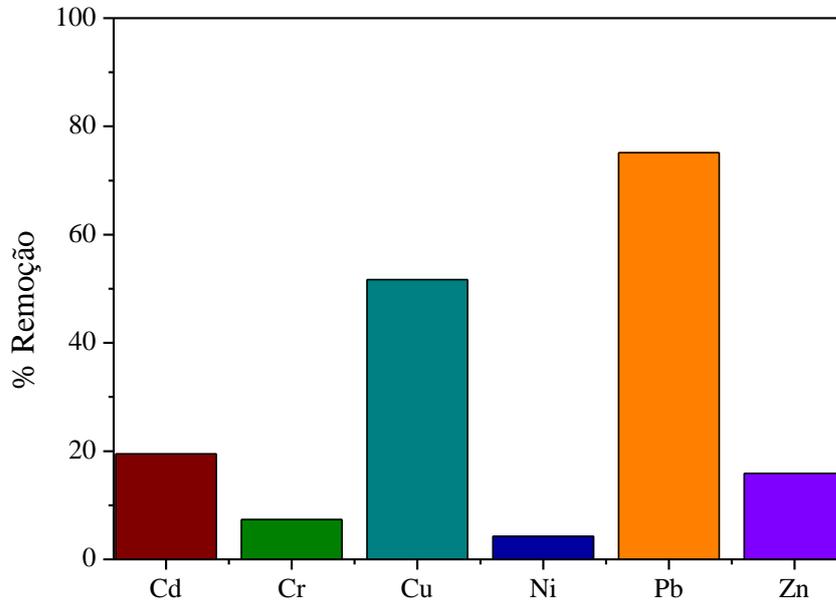
Tomando como base o parâmetro de temperatura, sabe-se que quando há uma redução na remoção de metais como o aumento da temperatura, a natureza do processo é exotérmica, justificado pelo decréscimo das forças de adsorção entre as espécies metálicas e os locais ativos na superfície do adsorvente, sendo provável que os íons adquiram força cinética e passem a ser desorvidos para a solução (SALLEH et al., 2011; EL-KAFRAWI et al., 2017). O inverso ocorre em processos de comportamento endotérmico, em que o aumento da temperatura proporciona uma maior mobilidade dos íons na solução, bem como, a alteração do tamanho dos poros do adsorvente, melhorando a difusão intrapartículas (NAGY et al., 2017). Dentro desse contexto, percebe-se, através da visualização da Figura 14, que há um suscito decréscimo na remoção de Cd, Cr, Pb e Zn com o aumento da temperatura, enquanto, o contrário ocorre para Cu e Ni. Nota-se que as faixas de temperatura trabalhadas não afetaram drasticamente o processo adsorativo dos metais foco dessa pesquisa. Cabe ainda ressaltar, de acordo com a literatura, que cada material exibe um comportamento particular quanto a esse parâmetro.

5.3.9 Influência da matéria orgânica

Na Figura 15, encontra-se apresentada a remoção de metais frente a uma solução sintética de carbono. A concentração utilizada na simulação levou em consideração o valor

obtido na análise de COT do lixiviado bruto, sendo essa solução composta por 3200 mg L⁻¹ de C.

Figura 15- Influência da matéria orgânica na adsorção dos íons metálicos



Fonte: Autoria própria.

A matéria orgânica é um parâmetro de grande impacto na adsorção de metais pesados (Figura 15), pois frente ao que fora demonstrado nos estudos anteriores, a captura de todos os metais fora afetada. Dentre os metais avaliados, o Pb²⁺ foi o metal que sofreu menor interferência com a presença da matéria orgânica. No que concerne à matéria orgânica, Modin et al. (2011) citam que é provável que os metais sejam adsorvidos juntamente com essa, já que em seu estudo obteve uma boa remoção de matéria orgânica usando uma coluna de adsorção. Isso porque, metais pesados podem formar complexos com a matéria orgânica proveniente de diversas fontes no próprio aterro (XIE et al., 2015).

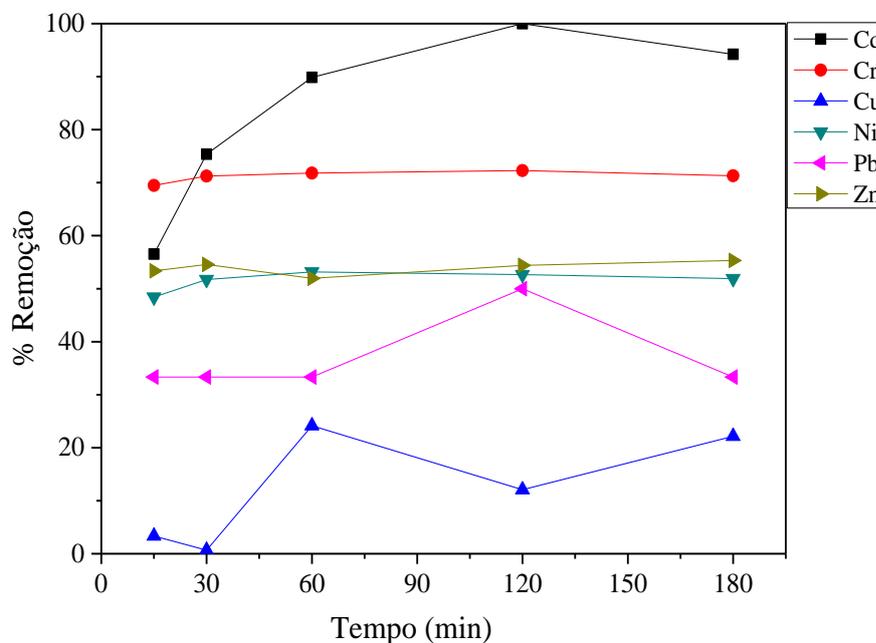
5.3.10 Aplicação no efluente bruto

A técnica de adsorção tem sido amplamente aplicada em soluções sintéticas, o que limita o conhecimento sobre o seu comportamento no tratamento de efluentes reais, tendo em vista que cada efluente tem características particulares provenientes do seu processo produtivo, sendo capaz de interagir de modo a beneficiar e, até mesmo, incapacitar a remoção de metais em função da impregnação de materiais de natureza orgânica, por exemplo. Nesse

sentido, a avaliação da técnica de biossorção com vistas ao tratamento de efluentes específicos, seguida de posterior aplicação em efluente bruto, é capaz de fornecer maiores informações sobre o processo e promover uma evolução no sentido da aplicação da técnica em macroescala.

No presente trabalho, foi avaliada a biossorção voltada para o tratamento do lixiviado, o que não limita analogias sobre a eficácia dos respectivos materiais aplicados no tratamento de efluentes com características físico-químicas semelhantes. Os resultados dessa aplicação encontram-se expostos na Figura 16.

Figura 16- Aplicação da blenda de biossorvente em lixiviado bruto visando a captura dos íons metálicos



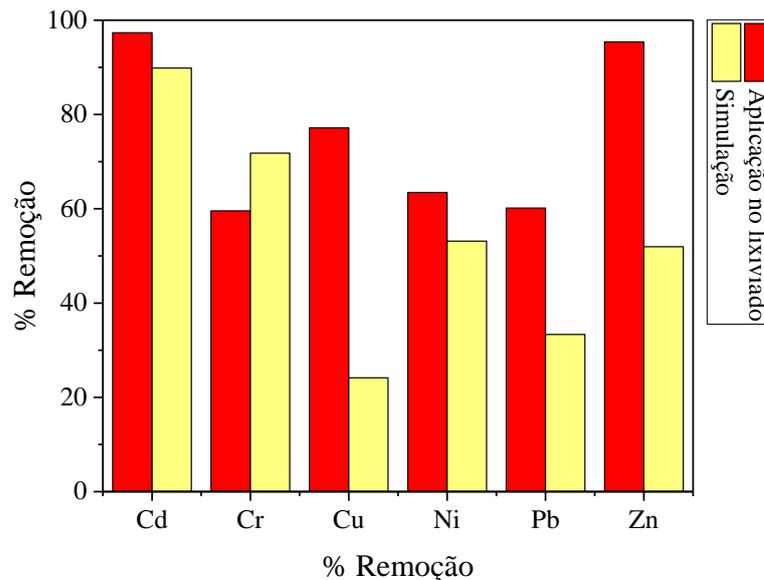
Fonte: Autoria própria.

Através da análise da Figura 16, percebe-se que a adsorção de alguns metais foi inferior à obtida com soluções sintéticas. Entretanto, além dos resultados apresentados na caracterização físico-química, os lixiviados brutos possuem uma variedade de elementos e a adsorção de alguns íons pode ser preferencial, uma vez que os cátions competem entre si para ligar-se aos sítios ativos (NGUYEN et al., 2013).

Como previsto anteriormente na caracterização inicial do lixiviado bruto, cátions bivalentes como o Ca^{2+} e o Mg^{2+} tendem a interferir no processo, principalmente, por se encontrarem em concentrações bem superiores aos metais pesados. Este fato fora comprovado por Kariuki, Kiptoo e Onyancha (2017). Contudo, mesmo sabendo que a quantidade de metais

presentes no lixiviado utilizado nesse estudo são inferiores aquelas aplicadas em matriz sintética, ao ser aplicado durante 1h à 25 °C, conforme consta na Figura 17, o biossorvente apresentou excelente comportamento na captura dos metais.

Figura 17- Comparativo entre aplicação do tratamento em lixiviado bruto com os valores apresentados nas condições não otimizadas em matriz sintética



Fonte: Autoria própria.

No que diz respeito a legislação ambiental, a atual concentração de metais pesados no lixiviado bruto do aterro sanitário de Mossoró-RN não ultrapassa os limites estabelecidos para descarga. No entanto, ao longo do tempo pode haver uma concentração dos metais no lixiviado em função da evaporação da água e da decomposição dos resíduos presentes no aterro sanitário. Além disso, há outras preocupações ao se manter o lixiviado acumulado, como a possibilidade de desgaste da lona impermeabilizante ao longo dos anos e o transbordamento do efluente ao haver uma elevada precipitação pluviométrica, que permitiria a percolação desse efluente no solo até o lençol freático, causando poluição ambiental e danos à saúde humana, já que existem poços artesianos na cidade. Uma outra ressalva é particular ao aterro sanitário da cidade de Mossoró, uma vez que há corpos hídricos próximos e que permeiam o próprio terreno do aterro sanitário (Figura 04). Além da questão dos metais pesados, as elevadas concentrações de DQO e a relação prevista DBO_5/DQO são fatores preocupantes ao se refletir sobre a possibilidade de transbordamento, já que há inúmeros malefícios que podem ser ocasionados para a fauna e flora, quando atingidas diretamente pelo lixiviado.

CAPÍTULO 6

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em termos de eficiência percentual de remoção dos metais, a blenda composta pela casca da laranja e o bagaço de acerola (mistura de casca e mesocarpo) se destacou em relação a aplicação dos respectivos biossorbentes individualmente, uma vez que para a maioria dos parâmetros avaliados houve uma remoção expressiva dos íons Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Este fato também pôde ser comprovado através da aplicação da biomassa no lixiviado do aterro sanitário de Mossoró-RN, na qual o comportamento observado no estudo partindo de uma matriz sintética fora semelhante ao obtido no tratamento do efluente bruto.

Os resultados da caracterização das partículas dos biossorbentes permitiram identificar a presença de poros, partículas não uniformes e com provável elevada área superficial, que facilitam os processos de retenção dos íons metálicos. Em função dessa característica, foi observado através da análise dos modelos de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich, um comportamento semelhante aos processos de adsorção mono e multicamada. Além disso, as análises de FTIR identificaram a presença de grupos orgânicos na estrutura do material, que podem ter sido responsáveis por um dos mecanismos de adsorção sugeridos através da correlação dos dados experimentais com o estudo cinético.

Como um dos fatores mais visados pela maioria dos estudos de biossorção, no estudo de pH a blenda de biossorbentes se destaca em relação a boa parte dos biossorbentes existentes na literatura, haja visto que foi capaz de remover um alto percentual de metais desde condições fortemente ácidas até condições fortemente básicas. Outro destaque desse estudo foi que em apenas 15 minutos a blenda de biossorbentes já havia atingido a sua capacidade máxima para a remoção da maioria dos metais, tornando o processo de biossorção interessante em termos de aplicação industrial, frente a outras técnicas que demandam maior tempo de remoção, o que muitas vezes implica em aumento do custo energético do processo.

No estudo que simulou os efeitos da matéria orgânica no processo adsorptivo, notou-se além da interferência de outros íons (a exemplo de Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes em elevadas concentrações no lixiviado), que a matéria orgânica trata-se de um parâmetro com forte influência na remoção de metais pesados, uma vez que tende a se adsorver na superfície do adsorvente, impedindo as interações entre os adsorbatos e os grupos funcionais do adsorvente.

Deste modo, os respectivos biossorbentes podem ser considerados materiais promissores no processo de captura de metais, mesmo ao se considerar a gama de componentes presentes no respectivo um efluente bruto.

REFERÊNCIAS

- ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1434-1441, 2013.
- ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; BASHIR, M. J. K. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. **Applied Water Science**, v. 4, n. 3, p. 231-239, 2014.
- ADEWUYI, A.; PEREIRA, F. V. Underutilized *Luffa cylindrica* sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb(II) pollutant from water system. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 6, n. 2, p. 118-126, 2017.
- AHMED, F. N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. **Desalination**, v. 287, p. 41-54, 2012.
- AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 39-47, 2016.
- AKAR, S. T. et al. Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. **Hydrometallurgy**, v. 97, n. 1-2, p. 98-104, 2009.
- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, p. 793-802, 2001.
- ALI, M. H. H.; AL-QAHTANI, K. M. Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 38, n. 1, p. 31-37, 2012.
- ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 2016.
- ANBIA, M.; AMIRMAHMOODI, S. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 319-325, 2016.
- AL-QAHTANI, K. M. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, n. 6, p. 700-708, 2016.
- AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. **Desalination**, 315, p. 2-17, 2013.
- ALMEIDA, J. S. M., et al. Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2012.

- ALOMÁ-VICENTE, I. de la. C. et al. Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento. **Revista Cubana de Química**, v. 25, n. 3, p. 266-280, 2013.
- ALVAREZ-VAZQUEZ, H.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: A brief review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 10, p. 1043-1049, 2004.
- AMINI, A. et al. Environmental and economic sustainability of ion exchange drinking water treatment for organics removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 413-421, 2015.
- AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261-268, 2015.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381-389, 2014.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, n. 1, p. 77-86, 2015.
- ANASTOPOULOS, I.; MASSAS, I.; EHALIOTIS, C. Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 245-254, 2013.
- ANIRUDHAN, T. S.; SHAINY, F. Adsorption behaviour of 2-mercaptobenzamide modified itaconic acid-grafted-magnetite nanocellulose composite for cadmium(II) from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 157-166, 2015.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, USA: APHA, 2005.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2702: Standard Practice for Rubber Chemicals - Determination of Infrared Absorption Characteristics**. USA, 2005.
- AZMI, N. B. et al. Anaerobic stabilized landfill leachate treatment using chemically activated sugarcane bagasse activated carbon: kinetic and equilibrium study. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 9, p. 3916-3927, 2016.
- AZMI, N. B. et al. Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH_3-N – Optimization of preparation conditions by RSM. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1287-1294, 2015.
- BAKR, A. A.; MOSTAFA, M. S.; SULTAN, E. A. Mn(II) removal from aqueous solutions by Co/Mo layered double hydroxide: Kinetics and thermodynamics. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 2, p. 171-181, 2016.

BARROS, E. R. M.; FERREIRA, T. A. P. C.; GENOVESE, M. I. Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1892-1898, 2012.

BARTCZAK, P. et al. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.018>.

BASHA, A. M. et al. Trace metals in vegetables and fruits cultivated around the surroundings of Tummalapalle uranium mining site, Andhra Pradesh, India. **Toxicology Reports**, v. 1, p. 505-512, 2014.

BASHIR, M. J. K. et al. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin. **Desalination**, v. 254, n. 1-3, p. 154-161, 2010.

BASHIR, M. J. K. et al. An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 10-12, p. 2170-2184, 2013.

BASHIR, M. J. K. et al. Color and chemical oxygen demand removal from mature semi-aerobic landfill leachate using anion-exchange resin: An equilibrium and kinetic study. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 5, p. 297-305, 2012.

BASHIR, M. J. K. et al. The competency of various applied strategies in treating tropical municipal landfill leachate. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 9, p. 2382-2395, 2015.

BEDIAKO, J. K. et al. Removal of heavy metals from aqueous phases using chemically modified waste Lyocell fiber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, n. 1, p. 550-561, 2015.

BENITES, V. M. et al. **Avaliação de metodologias para a determinação do teor de carbono e de matéria orgânica em fertilizantes líquidos à base de ácidos húmicos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005.

BERGE, N. D.; REINHART, D. R.; BATARSEH, E. S. An assessment of bioreactor landfill costs and benefits. **Waste Management**, v. 29, 5, p. 1558-1567, 2009.

BHARATHI; K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773-790, 2013.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; KROWIAK, A. W. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, n. 1, p. 244-271, 2015.

- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. **Chemosphere**, v. 166, p. 497-510, 2017.
- BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial Wastewater – A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, n. 2, p. 322-333, 2013.
- BRASIL. **Decreto nº 7.404**. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. 2010.
- BRASIL. **Projeto de Lei 2.289 de 2015**. Prorroga o prazo para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos de que trata o art. 54 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. 2015.
- BRASIL. **Política de Resíduos Sólidos apresenta resultados em 4 anos**. 2014a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/informma/item/10272-pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos-apresenta-resultados-em-4-anos>>. Acesso em: 11 abr. 2016.
- BRASIL. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2013/2014 a 2023/2024 projeções de longo prazo**, Brasília, DF, 2014b. 100p.
- BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- BRITO, J. F. de; FERREIRA, L. de O.; SILVA, J. P. da. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.
- CALABRÒ, P. S. et al. The landfill reinjection of concentrated leachate: Findings from a monitoring study at an Italian site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 962-968, 2010.
- CAPRARESCU, S. et al. Adsorbents/ion exchangers-PVA blend membranes: Preparation, characterization and performance for the removal of Zn²⁺ by electrodialysis. **Applied Surface Science**, v. 329, n. 1, p. 65-75, 2015.
- CAVICHIOLO, J. C. et al. Reação de aceroleira (*Malpighia emarginata* D.C.) à *Meloidogyne enterolobii*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, n. 1, p. 156-160, 2014.
- CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408-3414, 2014.
- CINGOLANI, D.; EUSEBI, A. L.; BATTISTONI, P. Osmosis process for leachate treatment in industrial platform: Economic and performances evaluations to zero liquid discharge. **Journal of Environmental Management**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.012>, 2016.
- CLARKE, B. O. et al. Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. **Chemosphere**, v. 127, p. 269-275, 2015.

CONDE, T. T.; STACIWI, R.; FERREIRA, E. Aterro sanitário como alternativa para a preservação ambiental. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia**, v. 3, n. 1, p. 69-80, 2014.

DACHOWSKI, R.; NOWEK, M. Landfill leachate as an additive in sand-lime products. **Procedia Engineering**, v. 161, p. 572-576, 2016.

DAUTHAL, P.; MUKHOPADHYAY, M. Biofabrication, characterization, and possible bio-reduction mechanism of platinum nanoparticles mediated by agro-industrial waste and their catalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 185-191, 2015.

DAWODU, F. A.; AKPOMIE, K. G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 129-141, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELIYANNI, E. A.; KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Various flotation techniques for metal ions removal. **Journal of Molecular Liquids**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.069>, 2016.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

DITTERT, I. M. **Remoção de espécies de cromo em águas contaminadas utilizando alga marinha como adsorvente**. 2011. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

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

EBRAHIMI, A. et al. Modification of green algae harvested from the Persian Gulf by *L-cysteine* for enhancing copper adsorption from wastewater: Experimental data. **Chemical Data Collections**, v. 2, p. 36-42, 2016.

EKMEKYAPAR, F. et al. Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 293-298, 2006.

EL-KAFRAWY, A. F. et al. Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 23-32, 2017.

EL-SALAM, M. M. A.; ABU-ZUID, G. I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 579-586, 2015.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Mineral nutrition of plants: principles and perspectives**. Sunderland: Sinauer Associates, 2004.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FEIZI, M.; JALALAI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 125-136, 2015.

FENG, N. C.; GUO, X. Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, n. 5, p. 1224-1231, 2012.

FERNANDES, A. et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 183-200, 2015.

FERNANDES, H. et al. Microbial and chemical profile of a ponds system for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 33, n. 10, p. 2123-2128, 2013.

FERNANDES, L. et al. Treatment of pulp mill wastewater by *Cryptococcus podzolicus* and solar photo-Fenton: A case study. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 158-165, 2014.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **REGET**, v. 18, p. 79-91, 2014.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 323f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

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.

FRANK, R. R. et al. Evaluating leachate recirculation with cellulase addition to enhance waste biostabilisation and landfill gas production. **Waste Management**, v. 55, p. 61-70, 2016.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GAO, J. et al. Anaerobic stabilized landfill leachate treatment using chemically activated sugarcane bagasse activated carbon: kinetic and equilibrium study. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 14, n. 1 p. 93-122, 2015.

GHAEE, A. et al. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7732-7743, 2012.

- GHARABAGHI, M.; IRANNAJAD, M.; AZADMEHR, A. R. Selective Sulphide Precipitation of Heavy Metals from Acidic Polymetallic Aqueous Solution by Thioacetamide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 954-963, 2012.
- GHERASIM, C. V.; CUHORKA, J.; MIKULASEK, P. Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 132-144, 2013.
- GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 25-31, 2015.
- GISI, S. D. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.
- GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inclusão Social**, Brasília, v. 6, n. 2, p. 105-113, 2013.
- GONÇALVES JÚNIOR, A. C. et al. Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.1, p. 94-99, 2013.
- GONZALEZ, K. R. Toxicologia do Níquel. **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 30-54, 2016.
- GUAN, S. P.; YU, Z. H.; ZHONG, S. Leak marking scheme for construction quality testing of geomembrane liners in landfills. **International Journal of Environmental Research**, v. 8, n. 2, p. 447-452, 2014.
- GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 134-140, 2017.
- HALIM, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S.; BASHIR, M. J. K. Semi aerobic landfill leachate treatment using carbon-minerals composite adsorbent. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 5, p. 306-312, 2012.
- HASHEMIAN, S.; SALARI, K.; YAZDI, Z. A. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1892-1900, 2014.
- HE, R et al. Characterization of a joint recirculation of concentrated leachate and leachate to landfills with a microaerobic bioreactor for leachate. **Waste Management**, v. 46, p. 380-388, 2015.
- HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v. 9, n. 3, p. 276-282, 2016.

- HORSFALL JUNIOR, M.; OGBAN, F. E.; AKPORHONOR, E. E. Recovery of lead and cadmium ions from metal-loaded biomass of wild cocoyam (*Caladium bicolor*) using acidic, basic and neutral eluent solutions. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 2, p. 152-156, 2006.
- HOSEINIAN, F. S.; IRANNAJAD, M.; NOOSHABADI, A. J. Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters. **International Journal of Mineral Processing**, v. 143, p. 131-137, 2015.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.
- HUANG, W. et al. Pilot-scale landfill with leachate recirculation for enhanced stabilization. **Biochemical Engineering Journal**, v. 105, p. 437-445, 2016.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Rio Grande do Norte » Mossoró**. 2014. Disponível em:
<<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=240800&search=rio-grande-do-norte|mossoro>>. Acesso em: 30 ago. 2017.
- IHSANULLAH. et al. Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, p. 255-263, 2015.
- IREM, S. et al. Enhanced removal of reactive navy blue dye using powdered orange waste. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 399-405, 2013.
- ISHAK, A. R. et al. Leachate and surface water characterization and heavy metal health risk on cockles in Kuala Selangor. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 222, p. 263-271, 2016.
- KALAIVANI, S. S. et al. Novel hyperbranched polyurethane resins for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 11-23, 2016.
- KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 3, p. 221-227, 1997.
- KARIUKI, Z.; KIPTOO, J.; ONYANCHA, D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass '*Lepiota hystrix*'. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 62-70, 2017.
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013.
- KIDDEE, P. et al. Field investigation of the quality of fresh and aged leachates from selected landfills receiving e-waste in an arid climate. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2292-2304, 2014.

- KI, G.; IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. A sunlight assisted dual purpose photoelectrochemical cell for low voltage removal of heavy metals and organic pollutants in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 411-421, 2014.
- KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrients in plant physiology: functions, uptake and mobility. **International Fertiliser Society**, v. 543, 2004.
- KOMY, Z. R. et al. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. **Chemosphere**, v. 99, p. 117-124, 2014
- KOTZAPETROS, A. D.; PARASKEVAS, P. A.; STASINAKIS, A. S. Design of a modern automatic control system for the activated sludge process in wastewater treatment. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 8, p. 1340-1349, 2015.
- KYZAS, G. Z.; FU, J.; MATIS, K. A. New biosorbent materials: selectivity and bioengineering insights. **Processes**, v. 2, n. 2, p. 419-440, 2014.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II). **Solid State Sciences**, v. 14, n. 2, p. 202-210, 2012.
- LEMA, J. M.; MENDEZ, R. R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water Air and Soil Pollution**, v. 40, n. 3, p. 223-250, 1988.
- LEME, B. C. M.; SAITO, B. O. Desenvolvimento de metodologia para determinação de COT por espectrofotometria. **Interciência e sociedade**, v. 1, n. 1, p. 109-116, 2012.
- LIANG, S. et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 425-429, 2009.
- LI, W. et al. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalination**, v. 264, n. 1-2, p. 56-62, 2010.
- LI, X. et al. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, n. 1-3, p. 512-521, 2008.
- LIMA, A. K. T. de. **A Política Nacional de Resíduos Sólidos no município de Limoeiro – Pernambuco, Brasil**. 2012. 129f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Desenvolvimento Local Sustentável) - Universidade de Pernambuco, Recife, 2012.
- LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. Comparison of two biological treatment processes using attached growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 2, p. 273-281, 2001.

- LU, D. et al. Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. **Hydrometallurgy**, v. 95, n. 1-2, p. 145-152, 2009.
- LUGO-LUGO, V. et al. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 120-127, 2012.
- MACHADO, T. C.; LANSARIN, M. A. Wastewater containing Cr(VI) treatment using solar tubular reactor. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 7, p. 1698-1705, 2016.
- MAFRA, M. R. et al. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 657-665, 2013.
- MAHMAD, M. K. N.; ROZAINY, M. A. Z. M. R.; BAHARUN, I. A. N. Electrocoagulation process by using aluminium and stainless steel electrodes to treat total chromium, colour and turbidity. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 681-686, 2016.
- MAHMOUDKHANI, R. et al. Copper, cadmium and ferrous removal by membrane bioreactor. **APCBEE Procedia**, v. 10, p. 79-83, 2014.
- MAITI, S. K. et al. Characterization of Leachate and Its Impact on Surface and Groundwater Quality of a Closed Dumpsite - A Case Study at Dhapa, Kolkata, India. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 391-399, 2016.
- MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Citrus**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/citrus>>. Acesso em: 15 set. 2015.
- MARQUES, T. R. et al. Chemical constituents and technological functional properties of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) waste flour. **Food Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 526-531, 2013.
- MARTINS, C. L.; FERNANDES, H.; COSTA, R. H. R. Landfill leachate treatment as measured by nitrogen transformations in stabilization ponds. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 562-568, 2013.
- MATTOS, N. S.; GRANATO, S. F. **Lixo: Problema nosso de cada dia: Cidadania, reciclagem e uso sustentável**. São Paulo: Saraiva, 2009.
- MATURA, M.; ETTLER, V.; KLEMENTOVÁ, M. Transmission electron microscopy investigation of colloids and particles from landfill leachates. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 5, p. 530-541, 2004.
- MAZETTO, I. A. et al. Determinação do ponto de carga zero do bioadsorvente obtido do pseudofruto de uva-do-japão (*Hovenia dulcis* Thunberg). **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 37, n. 1, 2016.
- MEHMOOD, K. M. et al. *In situ* microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 10, p.2741-2744, 2009.

MENG, Q. et al. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.010>, 2016.

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

MOGHADDAM, M. R.; FATEMI, S; KESHTKAR, A. Adsorption of lead (Pb^{2+}) and uranium (UO_2^{2+}) cations by brown algae; experimental and thermodynamic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 294-303, 2013.

MÖLLER, A.; GRAHN, A.; WELANDER, U. Precipitation of heavy metals from landfill leachates by microbially-produced sulphide. **Environmental Technology**, v. 25, n. 1, p. 69-77, 2004.

MÜLLER, G. T. et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. **Waste Management**, v. 36, p. 177-183, 2015.

NAGATA, M.; BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NAGY, B. et al. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 3569-3579, 2017.

NAJAFI, F. et al. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 106-113, 2015.

NANCHARAI, Y. V.; MOHAN, S. V.; LENS, P. N. L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 102-114, 2015.

NETO, W. P. F. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013.

NGUYEN, T. A. H. et al. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 574-585, 2013.

NIVYA, T. K.; PIEUS, T. M. Comparison of Photo ElectroFenton Process (PEF) and combination of PEF Process and Membrane Bioreactor in the treatment of Landfill Leachate. **Procedia Technology**, v. 24, p. 224-231, 2016.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

- OLOIBIRI, V. et al. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation–flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 43, p. 335-342, 2015.
- OULEGO, P. et al. Tertiary treatment of biologically pre-treated landfill leachates by non-catalytic wet oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 647-655, 2015.
- OZ, N. A.; YARIMTEPE, C. C. Ultrasound assisted biogas production from landfill leachate. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1165-1170, 2014.
- PADMAVATHY K. S.; MADHU, G.; HASEENA, P.V. A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. **Procedia Technology**, v. 24, p. 585-594, 2016.
- PALANIANDY et al. Application of dissolved air flotation (DAF) in semi-aerobic leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 316-322, 2010.
- PALMIOTTO, M. et al. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: toxicological risk and odor nuisance effects. **Environment International**, v. 68, n. 1, p. 16-24, 2014.
- PAP, S. et al. Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 297-306, 2016.
- PATHAK, P. D.; MANDAVGANE, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2435-2447, 2015.
- PIETROBELLI, J. M. T. de A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria Densa***. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.
- PINO, G. A. H. et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 5, p. 380-387, 2006.
- PORTELLA, M. O.; RIBEIRO, J. C. J. Aterros sanitários: aspectos gerais e destino final dos resíduos. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 1, p. 115-134, 2014.
- QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary Landfill Leachate: generation, control and treatment**. USA: CRC Press, 1994.
- QIU, S. et al. Kinetic modeling of the Electro-Fenton process: Quantification of reactive oxygen species generation. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 51-58, 2015.
- RAJA RAO, P.; BHARGAVI, C. H. Studies on biosorption of heavy metals using pretreated biomass of fungal species. **International Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 171-180, 2013.

- REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 626-634, 2010.
- RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008a.
- RENOU, S. et al. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1-2, p. 9-22, 2008b.
- REZENDE, J. C. T. et al. Cinética de adsorção de Cr(VI) de soluções aquosas usando sementes de acerola. **Scientia Plena**, v. 10, n. 10, p. 1-10, 2014.
- RICORDEL, C.; DJLEAL, H. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1551-1557, 2014.
- ROSALES, G. G.; CRUZ, A. C. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 11, p. 2079-2086, 2010.
- SABELA, M. I. et al. Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon: An approach to equilibrium and kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.001>, 2016.
- SAKA, C.; SAHIN, O.; KÜÇÜK, M. M. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 2, p. 379-394, 2012.
- SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.
- SANTOS, C. M. et al. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 469-479, 2015.
- SANTOS, E. L. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.
- SCOPUS. Disponível em <<https://www.scopus.com/>>. Acesso em: 15 out. 2016.
- SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, p. 739-753, 2005.
- SHEHZAD, A. et al. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 309-318, 2015.
- SILVA, J. L. B. C. da, et al. Biossorção de metais pesados: Uma revisão. **Revista Saúde e Ciência On line**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, T. F. C. V. et al. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32-40, 2015.

SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOBRINHO, I. S. B. **Propriedades nutricionais e funcionais de resíduos de abacaxi, acerola e cajá oriundos da indústria produtora de polpas**. 2014. 166f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2014.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, W. D. M. et al. Aplicação da casca da laranja para a remoção de metais pesados: Uma revisão. **Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v. 4, n. 1, p. 69-87, 2015.

SUN, X. F. et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 1, p. 97-106, 2005.

SZYMCZAK-ŻYŁA, M. et al. Tracking trends in eutrophication based on pigments in recent coastal sediments. **Oceanologia**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceano.2016.08.003>, 2016.

TCHOBANOGLIOUS, F. L.; BURTON, F. L.; STENSEL, D. H. **Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse**. Boston, USA: McGraw-Hill, 2002.

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

TALALAJ, A. L. Mineral and organic compounds in leachate from landfill with concentrate recirculation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2622-2633, 2015.

THAKARE, Y. N.; JANA, A. K. Performance of high density ion exchange resin (INDION225H) for removal of Cu(II) from waste water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1393-1398, 2015.

TORRES, P. et al. Tratabilidade biológica de chorume produzido em aterro não controlado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 55-62, 1997.

TÓTH, G. et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, v. 88, p. 299-309, 2016.

TREYBAL. R. E. **Mass Transfer Operations**. New York, USA: McGraw-Hill, 1968.

TSARPALI, V.; KAMILARI, M.; DAILIANIS, S. Seasonal alterations of landfill leachate composition and toxic potency in semi-arid regions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233-234, p. 163-171, 2012.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

ULEWICZ, M.; WALKOWIAK, W. Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 37, p. 77-86, 2003.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283-296, 2015.

VODYANITSKII, Y. N. Biochemical processes in soil and groundwater contaminated by leachates from municipal landfills (Mini review). **Annals of Agrarian Science**, v. 14, n. 3, p. 249-256, 2016.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

WANG, C. et al. Sorption behavior of Cr(VI) on pineapple-peel-derived biochar and the influence of coexisting pyrene. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 111, p. 78-84, 2016.

WU, L. et al. Advanced nitrogen removal via nitrite from municipal landfill leachate using a two-stage UASB–A/O system. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 7, p. 1225-1230, 2015a.

WU, L. et al. Analysis of the impact of reflux ratio on coupled partial nitrification–anammox for co-treatment of mature landfill leachate and domestic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 207-214, 2015b.

XIAN, L. et al. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 39-51, 2012.

XIAO, S. et al. Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 24-29, 2013.

XIE, S. et al. Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: The effect of pH and associated mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 577-583, 2015.

XUE, Q.; LI, J. S.; LIU, L. Experimental study on anti-seepage grout made of leachate contaminated clay in landfill. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 438-442, 2013.

YAO, P. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>.

YABROUDI, S. C.; MORITA, D. M.; ALEM, P. Landfill leachate treatment over nitrification/denitrification in an activated sludge sequencing batch reactor. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 163-168, 2013.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.

YU, Y. et al. Removal of refractory contaminants in municipal landfill leachate by hydrogen, oxygen and palladium: A novel approach of hydroxyl radical production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 349-355, 2015.

ZEWAIL, T. M.; YOUSEF, N. S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 1, p. 83-90, 2015.

ZHANG, Q. Q. et al. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, v. 33, n. 11, p. 2277-2286, 2013.

ZHAO, R.; NOVAK, J. T.; GOLDSMITH, C. D. Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study. **Water Research**, v. 46, n. 12, p. 3837-3848, 2012.

ZHOU, X. et al. Improving dewaterability of waste activated sludge by combined conditioning with zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 103-107, 2014.