UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

TRATAMENTO COMBINADO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Dissertação de Mestrado

Fernanda Barbosa da Silva

Rio de Janeiro
2009

TRATAMENTO COMBINADO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Fernanda Barbosa da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadoras:

Lídia Yokoyama, D Sc

Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Rio de Janeiro

Junho de 2009

Silva, Fernanda Barbosa.

Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários / Fernanda Barbosa da Silva. – Rio de Janeiro, 2009. UFRJ/EQ 2009

117 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

Orientadores: Lídia Yokoyama
Juacyara Carbonelli Campos

1. Lixiviado. 2. Remoção de Amônia. 3. Tratamento Biológico. 4. Reativo de Fenton – Teses. I. Yokoyama, Lídia e Campos, Juacyara C. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

TRATAMENTO COMBINADO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Fernanda Barbosa da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 16 de junho de 2009.

Aprovado por:

Profª Drª. Lídia Yokoyama - EQ/UFRJ (Orientadora)

Profª Drª. Juacyara C. Campos - EQ/UFRJ (Orientadora)

Profª Drª. Elisabeth Ritter - UERJ

Profº Dr. Luiz Alberto C. Teixeira – PUC - RIO

Profª Drª. Denize Dias de Carvalho – EQ/UFRJ

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, aos meus pais que proporcionaram a educação necessária para obtenção desta conquista, aos meus irmãos pelo apoio e incentivo, ao meu namorado Marcelo por toda atenção e paciência.

AGRADECIMENTOS

Às professoras Lídia Yokoyama e Juacyara Carbonelli Campos pela orientação, atenção, dedicação e por todas as suas contribuições durante este trabalho.

Aos amigos André Pereira e Layla Freire pelo carisma, por todo momento de descontração e brincadeiras, além da ajuda nos trabalhos de bancada, à aluna Bárbara Ferro pela dedicação, seriedade e auxílio na realização deste trabalho, e também às amigas Ivy Lago, Carla Rênes, Talita Oliveira, Fabiana, Thais Delazare e aos demais colegas do Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ.

À minha irmã Ana Cláudia pelas valiosas conversas e que mesmo nos momentos mais difíceis me incentivou na realização deste projeto.

Às amigas Luciana Torres, Iara Miranda e Mariana D´Andrea por todo carinho, amizade e apoio.

À Companhia Municipal de Limpeza Urbana – COMLURB pelo fornecimento de amostra de lixiviado.

Aos funcionários do Centro Experimental de Tratamento de Esgotos CETE – UFRJ, Paulinho e Marcelo, pela atenção a cada coleta realizada.

À UERJ pela ajuda no fornecimento do transporte utilizado nas coletas de lodo e esgoto, em especial ao Seu Valdir.

À Estação de Tratamento de Esgoto de Toque-Toque pelo fornecimento das amostras de lodo e esgoto.

Ao Laboratório de Análise Química (LAQUIM) e à Prof.ª Iracema Takase do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de absorção atômica.

Ao LABTOX pela análise de toxicidade.

O apoio financeiro obtido pelos editais da Faperj e CNPq que viabilizaram o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

SILVA, Fernanda Barbosa. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Este trabalho teve como objetivo estudar combinação de processos no tratamento de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho englobando a remoção da amônia e de substâncias recalcitrantes visando ao aumento da sua biodegradabilidade. Foram estudadas duas rotas de tratamento: a primeira baseava-se na remoção da amônia seguida pelo ensaio de tratabilidade biológica e a outra rota proposta foi a remoção da amônia, POA e tratamento biológico. Uma das tecnologias que pode ser empregada na remoção da amônia é a sua precipitação sob a forma de estruvita cuja vantagem está na geração de um produto que pode ser utilizado como fertilizante. Nesta etapa, foram alcançadas remoções de até 90% do nitrogênio amoniacal contido no lixiviado, utilizando-se 75% de excesso estequiométrico de fosfato e 200% de excesso estequiométrico de magnésio. O ensaio de tratabilidade biológica mostrou que não houve remoção significativa de matéria orgânica, quando foi usada a primeira rota de tratamento. Buscando melhoria nos resultados, a segunda rota foi estudada e a remoção da DQO foi de 49%, não havendo melhora na biodegradabilidade do efluente (DBO/DQO = 0,2 após o POA – Reativo de Fenton). Os resultados obtidos com o Reativo de Fenton mostraram que durante a reação o processo mais atuante era de coagulação e não de oxidação. Resultados mais satisfatórios foram obtidos no processo de coagulação/floculação com cloreto férrico uma vez que a remoção da DQO atingiu a ordem de 80%, permitindo remoção de grande parte da cor dissolvida na amostra e a relação DBO/DQO aumentou para 0,4. O ensaio de toxicidade mostrou a elevada toxicidade do lixiviado bruto (CL_{50} 2,21%) comparado às amostras após remoção da amônia (CL_{50} 12,5%) e após coagulação (CL_{50} 35,36%) para o organismo *Danio rerio* no decorrer de 48 horas de exposição.

ABSTRACT

SILVA, Fernanda Barbosa. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

This work aimed to study combinations of treatment of leachate from the landfill Metropolitan Gramacho including the removal of ammonia and recalcitrant substances to the increase of their biodegradability. Were studied two routes of treatment: the first based on the removal of ammonia followed by assays of biological treatability and another route proposal was the removal of ammonia, AOP and biological treatment. One of the technologies that can be used in the removal of ammonia is precipitation under struvite form whose advantage is the generation of a product that can be used as fertilizer. This step, removals were achieved up to 90% of ammonia nitrogen in the leachate, using 75% stoichiometric excess of phosphate and 200% of stoichiometric magnesium excess. The assays of biological treatability showed any significant removal of organic matter when using the first route of treatment. Seeking improvement in results, the second route was studied and the COD removal was 49%, no improvement in biodegradability of the effluent (BOD/COD = 0.2 after the AOP - Reactive to Fenton). The results with the Fenton's reagent showed that during the reaction the process the most active was coagulation and no oxidation. Satisfactory results were obtained in the process of coagulation/flocculation involving ferric chloride since the removal of COD reached 80% of the order, allowing removal of much of the color dissolved in the sample and the BOD/COD was 0.4. Assays of toxicity showed the high toxicity of raw leachate (CL_{50} 2.21%) compared to the samples after removal of ammonia (CL_{50} 12.5%) and after coagulation (CL_{50} 35.36%) to *Danio rerio* organism after 48 hours of exposure.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ..... - 18 -

2. OBJETIVOS ..... - 22 -

2.1 OBJETIVO GERAL ..... - 22 -

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... - 22 -

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... - 23 -

3.1 LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS ..... - 23 -

3.1.1 Formação do Lixiviado ..... - 24 -

3.1.1.1 Fase aeróbia ..... - 25 -

3.1.1.2 Fase anaeróbia ácida ..... - 26 -

3.1.1.3 Fase metanogênica instável ..... - 27 -

3.1.1.4 Fase metanogênica estável ..... - 28 -

3.1.1.5 Fase de maturação final ..... - 29 -

3.1.2 Composição do Lixiviado de Aterro Sanitário ..... - 31 -

3.2 RECALCITRÂNCIA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ..... - 34 -

3.3 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA TRATAR O LIXIVIADO ..... - 36 -

3.3.1 Remoção da Amônia ..... - 36 -

3.3.2 Processos Oxidativos Avançados ..... - 39 -

3.3.2.1 Características Gerais Processos Oxidativos Avançados ... - 40 -

3.3.2.2 Reativo de Fenton ..... - 42 -

3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADO ATERRO SANITÁRIO - 46 -

3.4.1 Tratamento combinado envolvendo POA e Proc.Biológico... - 50 -

4. MATERIAIS E MÉTODOS ..... - 54 -

4.1 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO ..... - 54 -

4.2 COLETA E MANUTENÇÃO DO LODO ATIVADO ..... - 54 -

4.3 ROTAS DE TRATAMENTO AVALIADAS ..... - 54 -

4.3.1 Remoção de nitrogênio amoniacal ..... - 55 -

4.3.2 Ensaios de Biotratabilidade ..... - 55 -

4.3.2.1 Aclimatação da Biomassa ..... - 56 -

4.3.2.2 Ensaio de Tratabilidade Biológica (Reatores em Paralelo) . - 57 -
4.3.3 Ensaios de Oxidação Avançada usando Reativo de Fenton - 58 -
4.3.4 Ensaios em "branco" ..... - 62 -
4.3.5 Ensaios de coagulação/floculação ..... - 62 -
4.4 ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA ..... - 63 -
4.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADA NAS ANÁLISES ..... - 64 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... - 66 -
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO ..... - 66 -
5.2 REMOÇÃO DA AMÔNIA E ENSAIO DE BIOTRATABILIDADE ..... - 68 -
5.2.1 Precipitação da amônia na forma de estruvita ..... - 68 -
5.2.2 Tratabilidade Biológica do lixiviado pós remoção amônia .. - 70 -
5.3 REMOÇÃO DA AMÔNIA E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA BIOLÓGICO ..... - 79 -
5.3.1 1ª Etapa de Ensaios ..... - 80 -
5.3.2 2ª Etapa de Ensaios ..... - 83 -
5.3.3 3ª Etapa de Ensaios ..... - 86 -
5.3.4 4ª Etapa de Ensaios ..... - 87 -
5.3.5 Avaliação do Processo Fenton ..... - 90 -
5.3.6 Ensaio em "branco" ..... - 92 -
5.4 PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO ..... - 93 -
5.5 RESUMO DOS RESULTADOS ..... - 97 -
5.6 ENSAIO DE TOXICIDADE ..... - 99 -
6. CONCLUSÕES ..... - 102 -
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... - 104 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Aclimatação do Inóculo ..... - 56 -
Figura 4.2: Ensaio de Tratabilidade Biológica..... - 57 -
Figura 4.3: “Jar Test” utilizado nos ensaios ..... - 62 -
Figura 5.1: (a) Lixiviado bruto; (b) Lixiviado tratado após remoção da amônia por precipitação da estruvita ..... - 69 -
Figura 5.2: Monitoramento do pH em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto ..... - 71 -
Figura 5.3: Monitoramento do pH em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado..... - 71 -
Figura 5.4: Monitoramento de DQO em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto. ..... - 72 -
Figura 5.5: Monitoramento de DQO em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado..... - 73 -
Figura 5.6: Monitoramento da remoção de DQO em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa do lixiviado bruto.. - 74 -
Figura 5.7: Monitoramento de remoção de DQO em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado..... - 74 -

Figura 5.8: Monitoramento de N-NH_3 em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto. ..... - 75 -
Figura 5.9: Monitoramento de N-NH_3 em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado. ..... - 76 -
Figura 5.10: Monitoramento do SST para lixiviado bruto e tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado..... - 77 -
Figura 5.11: Monitoramento do SSV para lixiviado bruto e tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado..... - 77 -
Figura 5.12: Concentração do H_2O_2 residual, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação mássica Fe/H_2O_2 mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L..... - 80 -
Figura 5.13: Concentração da DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação mássica Fe/H_2O_2 mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L. ..... - 81 -
Figura 5.14: Concentração do H_2O_2 residual, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1. ..... - 84 -

Figura 5.15: Concentração da DQO e remoção da DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1. ..... - 84 -
Figura 5.16: Resultado da evolução da DBO e relação DBO/DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1. ..... - 85 -
Figura 5.17: Resultado da remoção da DQO em relação ao tempo, para pH = 3, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L..... - 86 -
Figura 5.18: Resultado da concentração de H_2O_2 residual obtida em relação ao tempo de reação, para pH = 3, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L. ..... - 87 -
Figura 5.19: Resultado da concentração de H_2O_2 residual em função do pH, após 30 minutos de reação, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L. ..... - 88 -
Figura 5.20: Resultado da DQO em função do pH, após 30 minutos de reação, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L..... - 88 -
Figura 5.21: Conceito estrutural de ácido húmico. Adaptadas de Jones & Bryan (1998). ..... - 91 -
Figura 5.22: Resultado da remoção de DQO para ensaio em branco, em 30 minutos de reação e pH = 3, em função da concentração de Fe^{2+}. ..... - 93 -
Figura 5.23: Resultado da obtenção do pH ótimo para coagulação, em 30 minutos de reação, mantendo-se constante a concentração de Fe^{3+} = 1500 mg/L. ..... - 94 -
Figura 5.24: Monitoramento da DQO em função da melhor concentração de Fe^{3+} em pH = 5 e 30 minutos de reação. ..... - 95 -
Figura 5.25: (a) Lixiviado após coagulação na concentração 500 mg Fe^{3+}/L; (b) Lixiviado após coagulação na concentração 1000 mg Fe^{3+}/L; (c) Lixiviado após coagulação na concentração 1500 mg Fe^{3+}/L, (d) Lixiviado após coagulação na concentração 2000 mg Fe^{3+}/L; (e) Lixiviado após coagulação na concentração 3000 mg Fe^{3+}/L..... - 95 -
Figura 5.26: Prováveis estruturas dos complexos formados por radicais carboxílicos e metais ..... - 97 -

Figura 5.27: (a) Lixiviado Bruto; (b) Lixiviado após processo de coagulação na concentração 2000 mg Fe^{3+}/L; (c) Lixiviado após processo Fenton..... - 98 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros nas fases ácida e metanogênica ..... - 30 -
Tabela 3.2: Origens dos íons encontrados no lixiviado..... - 32 -
Tabela 3.3: Composição do lixiviado de Aterros Sanitários de diferentes localidades brasileiras. ..... - 33 -
Tabela 3.4: Nível de biodegrabilidade DBO_5/DQO e qualidade do lixiviado.- 34 -
Tabela 3.5: Formas da amônia de acordo com o pH do meio. ..... - 37 -
Tabela 3.6: Potenciais de redução de algumas espécies ..... - 40 -
Tabela 3.7: Dependência entre o pH do meio..... - 45 -
Tabela 4.1: Parâmetros determinados nas alíquotas do ensaio de tratabilidade biológica..... - 58 -
Tabela 4.2: Condições utilizadas na 1ª etapa do Processo Fenton..... - 59 -
Tabela 4.3: Condições utilizadas nos novos ensaios..... - 60 -
Tabela 4.4: Quantidades de Fe^{2+} e de H_2O_2 usadas durante a 2ª etapa do Processo Fenton..... - 60 -
Tabela 4.5: Condições usadas durante a 4ª etapa do Processo Fenton..... - 62 -
Tabela 4.6: Metodologias analíticas utilizadas nas análises..... - 65 -
Tabela 5.1: Caracterização do lixiviado Aterro Metropolitano de Gramacho- 66 -
Tabela 5.2: Caracterização do lixiviado com a amônia previamente removida através da precipitação da estruvita (média das coletas)..... - 69 -
Tabela 5.3: Análise da DBO_5 após ensaio de biotratabilidade..... - 78 -
Tabela 5.4: Resultado da concentração de H_2O_2 residual para as novas condições, após 2 horas de reação e em pH = 3, mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L..... - 82 -
Tabela 5.5: Resultado da concentração da DQO para as novas condições, após 2 horas de reação e em pH = 3, mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L. ..... - 82 -
Tabela 5.6: Condições ótimas para Processo Fenton..... - 89 -
Tabela 5.7: Resultados da DQO, DBO e DBO/DQO obtidos para lixiviado bruto, após precipitação da estruvita e após reagente de Fenton ..... - 90 -
Tabela 5.8: Comparação da razão DBO_5/DQO entre a reação de Fenton e a coagulação ..... - 96 -

Tabela 5.9: Caracterização das amostras de lixiviados após tratamento com Reativo de Fenton e Lixiviado após coagulação..... - 98 -
Tabela 5.10: Resultado do ensaio de toxicidade aguda ..... - 101 -

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMG	Aterro Metropolitano de Gramacho
APHA	American Public Health Association
CL_{50}	Concentração letal em 50% dos organismos testado
COT	Carbono Orgânico Total
DBO_5	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO_5/DQO	Razão de biodegradabilidade
E°	Potencial de redução
EPA	Agência Americana de Proteção Ambiental
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
G	Gradiente de Velocidade
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LabTare	Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes
MAP	Fosfato/Amônia/Magnésio
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
$N\text{-}NH_3$	Nitrogênio amoniacal
POAs	Processos Oxidativos Avançados
•OH	Radical hidroxila
pH	Potencial Hidrogeniônico
R	Composto orgânico
R^+	Composto orgânico oxidado
RH	Composto orgânico reduzido
rpm	Rotações por minuto
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
UV	Radiação Ultra Violeta

1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia, a questão ambiental é uma preocupação para toda a humanidade, o que tornou mais severa a gestão dos recursos ambientais gerando uma maior rigidez na legislação afim.

A produção de resíduo nas cidades é de tal intensidade que não é possível conceber uma cidade sem considerar a problemática gerada pelos resíduos sólidos, desde a etapa da geração até a disposição final (MUCELIN & BELLINI, 2008). Esta problemática ambiental é de difícil solução e a maior parte das cidades brasileiras apresenta um serviço de coleta que não prevê a segregação dos resíduos na fonte (IBGE, 2006).

Entretanto, para destinação final dos resíduos sólidos urbanos 63,6% dos municípios, no Brasil, utilizam lixões e 32,2% aterros adequados (13,8% sanitários, 18,4% aterros controlados), sendo que não se tem o conhecimento do destino final dos resíduos dos 5% dos municípios brasileiros restantes (BRENTANO, 2006).

A percolação da água da chuva na massa do resíduo e a umidade presente nos mesmos, sobretudo os orgânicos, geram um líquido comumente chamado de lixiviado. Este líquido apresenta uma grande variabilidade na sua composição, o que torna o seu tratamento complexo, uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o origina (RODRIGUES, 2004).

Fatores como as características do material aterrado, o grau de compactação dos resíduos nas células e regime de chuvas, afetam significativamente a qualidade e quantidade da geração do lixiviado de aterro (CASTILHOS JUNIOR *et al.,* 2006). Na composição do lixiviado, além dos compostos orgânicos e inorgânicos, também podem estar presentes outras substâncias tóxicas provenientes da disposição de resíduos não só domiciliares, mas também industriais e comerciais que podem apresentar substâncias perigosas (MORAIS, 2005).

Essas substâncias, dependendo do grau de sua periculosidade, podem provocar danos ambientais significativos e de difícil remoção ao atingir o lençol freático ou mesmo as águas superficiais, como também a contaminação do solo e do ar, com emissões de gases voláteis.

O impacto ocasionado pelo lixiviado no meio ambiente é bastante acentuado principalmente em relação à poluição das águas. A percolação do líquido no aterro pode provocar a poluição das águas subterrâneas e superficiais, sendo que uma das primeiras alterações observadas é a redução do teor de oxigênio dissolvido e, consequentemente, alteração da fauna e flora aquática (CHRISTENSEN *et al*, 2001; FENT, 2003).

Os lixiviados de aterros sanitários geralmente contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos, nitrogênio amoniacal e sais orgânicos (GARCÍA *et al.*, 1997).

Entre os poluentes encontrados no lixiviado um dos que causa maior preocupação é o nitrogênio amoniacal. Principalmente em aterros antigos, é comum encontrar elevadas concentrações de amônia, na faixa de 2000 mg/L, em lixiviados de aterros sanitários.

Os problemas associados ao descarte de amônia no meio ambiente devem-se à (EDEN, 2001):

- A amônia livre (NH_3) gera toxicidade a peixes, mesmo em baixas concentrações, uma vez que as concentrações letais variam de 2,5 a 25 mg/L. Estes valores variam dependendo da espécie do peixe, da temperatura e do pH da água e da presença concomitante de outros contaminantes químicos na água;
- A oxidação biológica da amônia a nitrato decorre em consumo de oxigênio da água, podendo reduzi-lo até concentrações letais para a sobrevivência da vida aquática;
- A amônia age como um nutriente, causando um crescimento excessivo de bactérias filamentosas, fungos, micro e macro algas e outros organismos vivos que geralmente ocasionam o desequilíbrio do meio ambiente natural.

Uma alternativa de remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado é através da sua precipitação como estruvita ($Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$). A grande vantagem dessa rota em recuperar a amônia é poder usar os produtos obtidos (sulfato de amônio e estruvita) como fertilizantes nas culturas vegetais (SCHILLING, 2008).

A eficiência dos processos de tratamento de lixiviado esta relacionada com a idade do aterro, tipo dos resíduos depositados, clima da região, sendo que os resultados podem ser influenciados por estes fatores. O tratamento do lixiviado representa um grande desafio, devido à variação destas características. Esses fatores tornam difícil a determinação e adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro (GUIDOLINI *et al*, 2005). Alguns processos de tratamento podem ser aplicados como pré-tratamento para melhorar o desempenho de um posterior tratamento biológico, com utilização de microrganismos.

As opções disponíveis para o tratamento de lixiviado são geralmente as mesmas empregadas para efluentes industriais. Estas incluem tratamento de natureza física, química e biológica (SILVA, 2002).

Devido à grande complexidade da maioria dos lixiviados, vários estudos (LIN *et al*., 2000; PARRA *et al*., 2001; TABRIZI *et al*., 2004) relatam que o tratamento deste efluente seja praticamente impossível através de um processo isolado. Por isso, pesquisa de Morais (2005) nos remete à necessidade de se utilizar sistemas de tratamento combinados que é uma das últimas tendências na área de tratamento de matrizes complexas.

Para tanto, procura-se integrar pré ou pós tratamentos aos processos biológicos, reconhecidamente mais econômicos, a sistema de pré-tratamento com maior poder de degradação para compostos recalcitrantes (PARRA *et al*., 2001; SARRIA *et al*., 2002).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado eficientes no tratamento de contaminantes, sendo largamente empregados no tratamento de águas de subsolo e de superfície contaminadas, efluentes industriais, água potável, lixiviados de aterros sanitários e esgoto doméstico, uma vez que estes processos são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação biológica e muitas vezes em baixa concentração.

Os POAs são tecnologias limpas e altamente eficientes, pois envolvem a geração de radical hidroxila (•OH) altamente oxidantes que destroem as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas.

Entre as técnicas estudadas, destaca-se o emprego do processo de coagulação/floculação que permite uma remoção significativa da cor e da matéria orgânica do lixiviado.

Nesse contexto, o presente trabalho visa estudar combinações de tratamento para o lixiviado de aterro sanitário de forma minimizar o impacto ocasionado pela elevada concentração da amônia e de substâncias recalcitrantes e dessa forma, aumentar a sua biodegradabilidade para que o lixiviado tratado alcance o limite de DQO de descarte, em corpos receptores, exigidos pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (DQO<200mg/L). Este limite de DQO é similar ao utilizado para percolado de aterro industrial, já que a revisão 5 da DZ 205 da FEEMA (2007) não contempla o lixiviado de aterro sanitário.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar combinações de tratamento de lixiviado, tendo como meta a remoção da amônia e de substâncias recalcitrantes para aumentar a sua biodegradabilidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a biodegradabilidade do lixiviado, pelo ensaio de tratabilidade biológica, após remoção de amônia utilizando o processo de precipitação da estruvita;
- Avaliar o Processo de Fenton como alternativa para aumento da biodegradabilidade do lixiviado;
- Avaliar a influência dos parâmetros Fe^{2+}, H_2O_2, relação Fe^{2+}/H_2O_2, pH na eficiência do processo Fenton;
- Comparar o processo de coagulação/floculação com o processo Fenton para aumentar a biodegradabilidade do lixiviado;
- Avaliar a ecotoxicidade do lixiviado tratado nas melhores condições.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro. Esse líquido é carreado pela água de chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, se transformando em uma matriz aquosa de extrema complexidade, apresentando em sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN *et al*., 2001; KJELDSEN *et al*., 2002).

A decomposição biológica do resíduo é responsável pela produção de gás e a composição do lixiviado que depende da qualidade do resíduo e da fase em que o processo se encontra (RODRIGUES, 2004).

O lixiviado é citado ainda por outras denominações, como: sumeiro, chumeiro, chorume, percolado, entre outras (D'ALMEIDA *et al.*, 2000).

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido potencialmente poluidor que pode causar efeitos prejudiciais aos lençóis freáticos e às águas superficiais localizadas nas proximidades do aterro, se não for adequadamente tratado e descartado para o meio ambiente de maneira cuidadosa e controlada. As razões para o monitoramento dos aterros são para assegurar que a operação do aterro não cause danos à saúde humana e ao meio ambiente (SALEM *et al.*, 2008).

A atual geração dos resíduos sólidos urbanos domiciliares, que vem acompanhada do elevado crescimento da população mundial e, por conseqüência, do aumento do consumo e verifica-se o quão complexo é equilibrar essa geração com a sua destinação adequada, sabendo que destinação adequada é aquela em que se pode dispor os resíduos de forma que ocorra sua transformação sem degradar o meio ambiente (SILVA, 2002; RODRIGUES, 2008).

Essas transformações são as reações ocorridas no momento em que o resíduo é acondicionado de alguma forma. No caso de aterro, ocorrem diversas reações de decomposição do resíduo gerando produtos líquidos e gasosos.

Por conseqüência, esses produtos líquidos e gasosos estarão contaminados com substâncias presentes nos resíduos (SILVA, 2002).

Devido a essas peculiaridades e diversidades de características do lixiviado, muitas pesquisas estão continuamente sendo realizadas, adaptando sistemas e processos à realidade local, permitindo chegar a diversas opções possíveis para a redução das cargas orgânicas presentes nesse líquido gerado nos aterros do Brasil e do mundo (MORAIS, 2005).

Vale ressaltar que mesmo quando os resíduos sólidos são depositados no solo adequadamente e o aterro encerra suas atividades no tempo correto, a geração do lixiviado não se extingue, em geral, quanto mais antigo o aterro, menos biodegradável se torna esse efluente, necessitando de processos de tratamento mais complexos. Essa complexidade nas características do lixiviado é originada pelo tipo de resíduos ali depositados e, portanto fará a composição do lixiviado a ser tratado.

Em geral, lixiviados de aterro sanitário são constituídos principalmente de compostos recalcitrantes dificilmente removidos por processos biológicos. Os tratamentos baseados em processos físico-químicos são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária dos lixiviados de aterro sanitário, reduzindo significativamente seu potencial poluidor. Dentre as técnicas de tratamento físico-químico mais empregadas usualmente no tratamento de lixiviados, destacam-se a coagulação/floculação, os processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado**.**

3.1.1 Formação do Lixiviado

O lixiviado é resultado da mistura da água que infiltra e percola através dos resíduos com os produtos da decomposição destes mesmos resíduos. Dessa forma, para compreender suas características é preciso conhecer os processos de degradação que ocorrem no interior do aterro (SOUTO, 2009).

A decomposição do resíduo, após chegarem nos aterros, ocorre mediante uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos. Dentre estes, os processos biológicos são dominantes e controlam em grande parte os demais (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

A decomposição física envolve processos de sorção e difusão, mudanças estruturais que ocorrem devido ao contato físico entre água e resíduo e o próprio arraste mecânico pela água. A decomposição química consiste nas alterações resultantes de mudança de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). A solubilização pode ocorrer por meio da dissociação iônica (no caso dos sais) ou pela formação de pontes de hidrogênio com a água, no caso de compostos com grupos funcionais hidrofílicos, como carboxila (–COOH), hidroxila (-OH) e ácido sulfônico ($-SO_3H$) (CHEN E BOWERMAN, 1974 *apud* SOUTO, 2009).

De acordo com Souto (2009), com base na dinâmica dos aterros, a evolução do aterro divide-se em quatro fases: aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica instável e metanogênica estável. O termo “instável”, segundo o autor, refere-se à possibilidade de inibições temporárias da produção de metano em função de mudanças ambientais, como chuvas ou secas excessivas.

3.1.1.1 Fase aeróbia

Os resíduos recém aterrados contêm uma quantidade considerável de ar. Isto faz com que a primeira fase da degradação seja aeróbia (FARQUHAR E ROVERS, 1973 *apud* SOUTO, 2009). Nesta fase, os microrganismos decompõem a matéria orgânica com o consumo de oxigênio.

Assim, teoricamente, o metabolismo aeróbio seria capaz de degradar por completo a matéria orgânica, porém, na prática, esta quebra não é completa. A decomposição aeróbia nos aterros também gera materiais parcialmente degradados, incluindo alguns ácidos orgânicos (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). Além disso, grande parte do substrato é convertida em biomassa (EHRIG, 1983 *apud* SOUTO, 2009). A produção de gás carbônico é tão intensa que sua concentração no gás do aterro pode chegar a 90 % (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

É raro o aparecimento de lixiviado oriundo diretamente da fase aeróbia, porque o resíduo normalmente ainda não atingiu a capacidade de campo (SOUTO, 2009). Porém, isto pode acontecer caso haja caminhos preferenciais

ou vazios por onde a água de chuva pode passar rapidamente (BARLAZ E HAM, 1993). Este lixiviado é normalmente composto por material particulado arrastado pelo escoamento líquido, sais solúveis e pequenas quantidades de matéria orgânica solúvel (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). Entretanto, a compactação dos resíduos pode expulsar matéria orgânica liquefeita, mesmo que ainda não digerida. Nessas condições pode ser gerado um lixiviado de fase aeróbia com elevada DQO, podendo chegar a 100 000 mg/L (BARLAZ E HAM, 1993).

A água de chuva também é uma fonte de oxigênio, que fica dissolvido nela (FARQUHAR E ROVERS, 1973).

Quando a concentração do oxigênio termina, o aterro entra em condições anaeróbias (FARQUHAR E ROVERS, 1973 *apud* SOUTO, 2009). Embora a fase aeróbia seja usualmente curta (menos de um mês), ela pode persistir por períodos mais longos e produzir quantidades significativas de CO_2 em aterros rasos (de até 3 metros de profundidade) ou quando há a entrada forçada de ar graças ao bombeamento do gás do aterro (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

3.1.1.2 Fase anaeróbia ácida

A elevada concentração de matéria orgânica é a garantia do estabelecimento de condições anaeróbias, o que também é auxiliado pela dificuldade de penetração do oxigênio nos resíduos compactados (EHRIG, 1983 *apud* SOUTO, 2009).

Na fase ácida há a predominância da ação dos microrganismos acidogênicos, que convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos parcialmente degradados, como os ácidos orgânicos - principalmente o ácido acético - e um pouco de calor (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). O termo “fase acidogênica” não é adequado porque ele se refere a uma etapa específica da degradação anaeróbia da matéria orgânica, a qual continua ocorrendo durante a fase metanogênica (SOUTO, 2009).

Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem na água de percolação, resultando em elevadas concentrações de DBO e DQO. Os valores

de DBO podem superar os 10 000 mg/L e as razões DBO/DQO são altas, entre 0,4 e 0,8 (EHRIG, 1983 *apud* SOUTO, 2009). Isso indica que grande parte dos materiais orgânicos solúveis são facilmente biodegradáveis.

Os principais componentes da DBO na fase ácida são os ácidos graxos voláteis, dos quais os principais são o ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

Os ácidos voláteis respondem por 60 a 90 % da DQO do lixiviado na fase ácida (BARLAZ E HAM, 1993) e o cheiro forte e desagradável desse lixiviado pode estar associado a esses ácidos (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). A grande participação de ácidos voláteis na DQO favorece o uso de processos biológicos para o seu tratamento.

O gás carbônico dissolvido e a grande quantidade de ácidos orgânicos fazem com que o pH do lixiviado caia para valores entre 4,5 e 7,5. O pH baixo aumenta a solubilidade de alguns metais, como ferro, cálcio, magnésio, manganês, zinco e estrôncio (EHRIG, 1983 *apud* SOUTO, 2009). A agressividade química desse lixiviado também ajuda a dissolver outros componentes do resíduo, tanto inorgânicos quanto orgânicos (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

A fase de produção acelerada de ácidos pode durar anos ou mesmo décadas (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). Entretanto, para os aterros localizados em regiões de clima tropical, esse tempo pode ser bem mais curto (CHEN, 1996).

3.1.1.3 Fase metanogênica instável

Corresponde à transição entre as fases ácida e metanogênica propriamente ditas. Como a velocidade de multiplicação dos microrganismos metanogênicos é muito menor que a dos microrganismos acidogênicos é necessário certo tempo para que se atinja o equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos orgânicos.

A faixa de pH ótima para os microrganismos metanogênicos está entre 6,7 e 7,5. Entretanto, ainda há alguma atividade entre 5,0 e 9,0 (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

O tempo para o resíduo atingir a fase metanogênica varia de alguns meses a décadas. O início será tão mais rápido quanto maior o conteúdo de água e a vazão de lixiviado (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). No entanto, instabilidades no sistema podem inibir os microrganismos metanogênicos, retardando o processo. Entre essas instabilidades estão rápidas variações na vazão de lixiviado e mudanças de temperatura.

A inibição da metanogênese leva ao aumento da concentração de ácidos voláteis, que reflete em aumentos da DQO, DBO e SDV (sólidos dissolvidos voláteis), e à queda do pH e da alcalinidade (FARQUHAR E ROVERS, 1973 *apud* SOUTO, 2009), de modo que o lixiviado volta a ter características da fase ácida.

3.1.1.4 Fase metanogênica estável

Na fase metanogênica estável a população de microrganismos acetogênicos e metanogênicos se torna suficientemente grande para consumir os ácidos orgânicos voláteis produzidos pelos microrganismos acidogênicos. Aqui é possível usar o termo “metanogênica” visto que é somente nessa fase que a metanogênese se encontra bem desenvolvida.

A fase metanogênica é o período de atividade biológica mais intensa do aterro (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). Todos os grupos microbianos estão atuando no processamento dos resíduos. É de se esperar, portanto, que a matéria orgânica seja convertida na maior extensão possível, produzindo-se um lixiviado composto quase que exclusivamente de materiais recalcitrantes e outros restos do processo de decomposição, como a amônia.

Para Souto (2009), é importante salientar que os processos de hidrólise e fermentação não são interrompidos com o início da fase metanogênica. O que ocorre é que a população de microrganismos metanogênicos cresce a um nível em que a velocidade de consumo dos produtos da acidogênese tende a igualar a velocidade de produção dos mesmos (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

A biomassa obtida na fase metanogênica consome os ácidos voláteis do lixiviado, fazendo com que sua concentração fique abaixo de 100 mg/L (BARLAZ E HAM, 1993). Isto provoca a diminuição da carga orgânica aliada a

um aumento do pH, que sobe para a faixa entre 7 e 8. O nitrogênio amoniacal continua sendo gerado pelos microrganismos acidogênicos e suas concentrações aumentam no lixiviado, o que pode ser justamente a causa do pH elevado (CHEN, 1996). A razão DBO/DQO se aproxima de 0,1 (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

A DBO diminui porque os ácidos voláteis e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, que são responsáveis pelos valores elevados de DBO na fase ácida, agora são quase totalmente consumidos e convertidos em gases dentro do próprio aterro. Como a grande maioria dos compostos que geram DBO também é oxidada no ensaio de DQO, esta última também diminui. Entretanto, parte da DQO é dada pelos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais não são biodegradáveis na velocidade necessária para contribuir para a medida de DBO (SOUTO, 2009). Íons inorgânicos que contribuem para a DQO, como os cátions ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}) e o cloreto, podem continuar presentes no lixiviado. Dessa forma, a DQO diminui proporcionalmente menos que a DBO, o que leva à queda na razão DBO/DQO.

O lixiviado proveniente da fase metanogênica tende a apresentar coloração mais escura e um odor menos desagradável que o da fase ácida (SOUTO, 2005).

3.1.1.5 Fase de maturação final

Depois de encerrada a operação do aterro, o lixiviado tende a um pH em torno de 7 com concentrações relativamente baixas de compostos orgânicos e inorgânicos. Como a massa de resíduo é finita, a tendência de longo prazo após o encerramento do aterro é a diminuição da concentração dos diversos componentes (SOUTO, 2009). Ocorre a conversão lenta dos materiais orgânicos resistentes aos microorganismos em substâncias húmicas complexadas com metais.

Do ponto de vista dos resíduos, as diversas fases da decomposição ocorrem simultaneamente, mas em pontos diferentes do aterro. Os resíduos recém dispostos, assim como aqueles localizados próximo à superfície, estão ainda submetidos a processos aeróbios. As camadas mais antigas e profundas

já se encontram na fase metanogênica estável. Esta diferenciação, porém, não aparece ao analisar o lixiviado de uma célula ou região do aterro (SOUTO, 2009).

Mesmo após parar de receber resíduo, o aterro continua a produzir lixiviado por cerca de 50 anos (AL-MUZAINI *et al*, 1995); nesse período a ação dos microrganismos metanogênicos passa a ser quase exclusiva, e a população de microrganismos acetogênicos cai drasticamente.

Essa decomposição, em diferentes etapas, leva à formação de lixiviado de aterro sanitário (PACHECO, 2004). Devido à alta concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, apresenta viscosidade, densidade e condutividade elétrica comparativamente superior a da água (CHRISTENSEN *et al*, 2001).

Além das fases da decomposição do resíduo, o tipo de material disposto no aterro também vai influenciar sobremaneira na composição do lixiviado. Portanto, a caracterização dos resíduos contribui para um melhor entendimento dos compostos presentes no lixiviado.

A Tabela 3.1 mostra as variações das concentrações de lixiviado com a idade do aterro.

Tabela 3.1: Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros nas fases ácida e metanogênica

Variável	**Fase ácida**		**Fase metanogênica**	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade total	170	32000	125	20200
DBO (mg/L de O_2)	1	55000	3	17200
DQO (mg/L de O_2)	90	100000	20	35000
Nitrogênio Amoniacal Total (mg/L de N)	0,07	2000	0,03	3000
Fósforo Total (mg/L de P)	nd	260	nd	80
Cloreto (mg/L)	275	4700	20	6900
Ferro total (mg/L)	nd	1400	0,01	720

nd = abaixo do limite de detecção

Fonte: Adaptado de Souto (2009)

3.1.2 Composição do Lixiviado de Aterro Sanitário

A composição do lixiviado varia consideravelmente dependendo de fatores climatoambientais, como o regime pluviométrico (GORGATI & LUCAS, 2002), a temperatura, a umidade relativa e a geologia do aterro, bem como dependem também da idade do aterro (LIN & CHANG, 2000), da constituição dos resíduos que chegam a este aterro (CHRISTENSEN *et al*, 2001; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002) e dos eventos que ocorreram antes da amostragem do mesmo.

Se o lixiviado é coletado durante a fase ácida, o pH será baixo, porém parâmetros como DBO_5, COT, DQO, nutrientes e metais pesados deverão ser elevados. Contudo durante a fase metanogênica o pH varia entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO, COT, DQO e nutrientes serão significativamente menores (HAMADA & MATSUNAGA, 2000).

O lixiviado pode conter matéria orgânica dissolvida ou solubilizada, nutrientes, produtos intermediários da digestão anaeróbia dos resíduos, como ácidos orgânicos voláteis e substâncias químicas oriundos do descarte de inseticidas e agrotóxicos, além de microrganismos. A característica do lixiviado pode conter cinco grupos de poluentes (CHRISTENSEN *et al*, 2001):

- Matéria orgânica dissolvida (MOD) expressa pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou pelo Carbono Orgânico Total (COT), incluindo ácidos fúlvicos e húmicos;
- Macropoluentes inorgânicos Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, SO_4^{2-} e CO_3^{2-};
- Elementos traços: Cd, Cr, Cu, PB, Ni, Zn;
- Compostos orgânicos xenobióticos (COXs) presentes em baixas concentrações, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, e compostos alifáticos clorados, e;
- Outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, que são encontrados em baixíssimas concentrações.

A grande parte dos poluentes orgânicos do lixiviado é composta por (BAHÉ, 2008):

- Compostos orgânicos voláteis (COV): de 40 a 90% da matéria orgânica. A amônia costuma ser predominante, além dos ácidos graxos voláteis (AGV) como o ácido acético;
- Compostos aromáticos provenientes do metabolismo das proteínas e das ligninas: ácido fenil acético, fenil propiônico, ácido benzóico, p-hidroxibenzóico, compostos acíclicos, alifáticos, terpenos e solventes organoclorados;
- Substâncias húmicas.

Apesar das grandes variações da composição do lixiviado produzido nos diferentes aterros, o estado de degradação (relacionado com a idade do aterro) é considerado como sendo o parâmetro de classificação mais usado. Pode ser novo, intermediário e estabilizado, sendo que os valores de pH e a razão DBO_5/DQO sejam os principais parâmetros para a aplicação desta metodologia de classificação (MORAIS, 2005).

A Tabela 3.2 apresenta os principais íons encontrados no lixiviado e suas principais origens.

Tabela 3.2: Origens dos íons encontrados no lixiviado

Íons	Origem
Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
PO_4^{-3}, NO_3^{-}, CO_3^{-2}	Material orgânico
Cu^{2+}, Fe^{2+}, SN^{2+}	Material eletrônico, latas, tampas de garras
Hg^{2+}, Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
Al^{3+}	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cl^{-}, Br^{-}, Ag^{+}	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
As^{+3}, Sb^{3+}, Cr^{3+}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos

Fonte: Adaptado de Segato (2000)

A Tabela 3.3 apresenta algumas das características de lixiviados oriundos de aterros sanitários de diferentes localidades brasileiras. É possível

observar que embora haja grande variação nas características dos lixiviados, a concentração de matéria orgânica é geralmente elevada, assim como o teor de nitrogênio total. O pH varia entre neutro e básico, sendo ácido apenas em lixiviados de aterros novos.

Tabela 3.3: Composição do lixiviado de Aterros Sanitários de diferentes localidades brasileiras.

Parâmetro (mg/L), exceto pH	Santo André (SP)		Bandeirantes (SP)		Itapecerica da Serra (SP)		São Giácomo (RS)		Londrina 2005 (PR)
	min	max	min	max	min	max	min	max	-
pH	6,90	8,65	7,14	8,50	7,05	7,14	5,71	8,40	8,3
DQO	2.600	8.050	5.500	7.150	2.560	3.700	558	49.680	4.500
DBO	1.720	5.790	3.410	8.430	2.520	2.720	99	26.799	330
N_{TOTAL}	600	4.950	80	650	160	160	144	1.494	1300
$N_{AMON.}$	25	1.000	62	220	*	*	0,6	1.258	1100
Nitrito	0,005	0,10	---	< 0,05	---	0,015	*	*	*
Nitrato	< 0,20	0,60	0,40	0,60	0,06	0,08	*	*	*
SST	1.230	3.350	3.560	5.100	1.320	2.760	*	*	82

Fonte: Adaptado de Castilhos Jr (2006)

Durante a fase anaeróbia, são produzidas quantidades consideráveis de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis. Estes se misturam com o líquido que percola a massa de resíduo sólido, favorecendo a solubilização de materiais inorgânicos. Desta forma, em amostras com pH ácido, podem ser determinadas maiores concentrações dos materiais inorgânicos como ferro, manganês, zinco, cálcio e magnésio, que nas amostras de lixiviado com pH básico (D'ALMEIDA E VILHENA, 2000). O pH ácido também favorece o aparecimento de maus odores, com a liberação de gás sulfídrico, amônia e outros gases (DIAMADOPOULOS, 1994).

Por outro lado, o início da fase metanogênica está relacionado com o aumento de pH, tornando-se alcalino.

Um lixiviado com baixa relação DBO_5/DQO supõe-se baixas concentrações de ácidos graxos e quantidades relativamente altas de combinações entre ácidos húmicos e fúlvicos.

A concentração de metais depende do tipo de resíduo depositado no aterro, sendo relativamente baixas para o resíduo doméstico, podendo aumentar para os despejos industriais e variar de acordo com o estágio de decomposição do resíduo, sendo maiores durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estão mais solúveis e menores nas ultimas fases de estabilização, quando o pH normalmente é mais alcalino (CHRISTENSEN *et al.,* 2001; SILVA, 2002).

O nitrogênio é considerado como um poluente importante do lixiviado, principalmente em função dos diferentes estados de oxidação que pode assumir, da toxicidade da amônia e do favorecimento do processo de eutrofização, o qual provoca queda do teor de oxigênio dissolvido na água (SILVA, 2002).

3.2 RECALCITRÂNCIA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A recalcitrância do lixiviado ocorre em aterros sanitários antigos, onde há maior presença de substâncias químicas que apresentam dificuldade de serem degradadas pelos microrganismos, sendo esses os principais agentes na degradação e reciclagem de nutrientes, conforme literatura pesquisada (MILLOT *et al*., 1987; KANG *et al*., 2002).

Geralmente a recalcitrância do lixiviado é medida através da relação DBO/DQO, conforme Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Nível de biodegrabilidade DBO_5/DQO e qualidade do lixiviado.

Relação DBO_5/DQO	
0,3 a 0,6	Lixiviado biodegradável
	Aterros Jovens
Menor que 0,2	Lixiviado pouco biodegradável
	Aterros estabilizados

Fonte: Fernández-Viña *apud* Ferreira (2006)

A dificuldade ou impossibilidade de degradação biológica de certas substâncias químicas na natureza associa-se ao termo recalcitrância.

Como os microrganismos são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indício de sua recalcitrância ou persistência no ambiente. As substâncias podem oferecer dificuldade à biodegradação de diversos fatores (SILVA, 2002):

- estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- a molécula pode exercer uma ação tóxica sobre a microflora ou ainda inativar enzimas chaves do metabolismo celular;
- a molécula pode se complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização.

Alguns autores (SOUZA, 2005; BAHÉ, 2008) informam que nos lixiviados, a recalcitrância está associada à presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas muito complexas como as substâncias húmicas.

As substâncias húmicas constituem uma importante fração do material orgânico dissolvido nas águas naturais. São definidas como macromoléculas polifuncionais que alteram com freqüência as suas conformações em função das interações que ocorrem entre os grupos funcionais presentes na sua estrutura. Essas substâncias possuem estruturas complexas e heterogêneas, compostas de carbono, oxigênio, hidrogênio e algumas vezes pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre. Ocorre nos solos e águas naturais como conseqüência da decomposição dos resíduos de plantas e animais através de processos químicos, físicos e biológicos. São divididas em três classes de materiais (JONES & BRYAN, 1998):

- Ácidos fúlvicos – materiais solúveis em água em todas as condições de pH;
- Ácidos húmicos – são solúveis em pH > 2
- Húmus – insolúveis para todos pHs.

De acordo com Jones & Bryan (1998), essas macromoléculas possuem certa complexidade química e estrutural que torna difícil a sua caracterização.

Vários métodos de determinação de massa molecular de polímeros têm sido aplicados para substâncias, incluindo a medida de propriedades coligativas, técnicas de cromatografia, ultrafiltração, ultracentrifugação e viscometria.

3.3 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA TRATAR O LIXIVIADO

Os trabalhos sobre lixiviado apresentados na literatura ressaltam que as características, como a idade do aterro tem influência significativa na composição química do lixiviado e consequentemente na sua tratabilidade. Portanto, a escolha entre as diversas alternativas de tratamento depende de parâmetros técnicos e econômicos. As técnicas mais comumente empregadas são: *wetlands* [1], coagulação química e eletrocoagulação, remoção da amônia, processos oxidativos, processos biológicos e processos de separação por membranas (RODRIGUES, 2004).

A seguir serão apresentadas as técnicas usadas neste estudo visando o aumento da biodegradabilidade do lixiviado assim como o processo biológico.

3.3.1 Remoção da Amônia

O nitrogênio é considerado um constituinte poluente do lixiviado e faz-se necessário o conhecimento da espécie em função dos diferentes estados de oxidação que pode assumir. A espécie em que a amônia de encontra pode favorecer ou não a sua remoção por determinado processo de tratamento.

Segundo Clement & Merlin (1995), um efluente que apresenta nitrogênio amoniacal em concentrações de 500 a 1000 mg/L, juntamente com valores de DQO acima de 2000 mg/L e alta alcalinidade, é considerado como de difícil tratamento por processo biológico, principalmente devido a alta toxicidade do nitrogênio. Por esta razão, aconselha-se a remoção prévia da amônia.

[1] *wetlands* – Este termo é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais que ficam parcial ou totalmente inundados durante o ano. Os *wetlands* naturais são facilmente reconhecidos como as várzeas dos rios, os igapós na Amazônia, os banhados, os pântanos, as formações lacustres de baixa profundidade em parte ou no todo, as grandes ou pequenas áreas com lençol freático muito alto, porém, nem sempre com afloramento superficial, os manguezais, entre outros. Os *wetlands* construídos são, pois, ecossistemas artificiais com diferentes tecnologias, utilizando os princípios básicos de modificação da qualidade da água das *wetlands* naturais.

O nitrogênio é um dos principais nutrientes utilizados pelas bactérias. É resultante de processos bioquímicos e apresenta-se sob as formas de nitrogênio orgânico, amônia, nitritos (NO_2^-) ou nitratos (NO_3^-). A amônia pode estar na forma livre (NH_3) ou ionizada (NH_4^+), dependendo do pH do meio.

Um dos principais problemas dos lixiviados de aterro é o seu elevado teor de nitrogênio amoniacal que geralmente se encontra acima de 500 mg/L. A amônia livre, quando em concentrações mais altas, contribui para o aumento de toxicidade dos efluentes, afetando peixes e inibindo o metabolismo de microrganismos.

Pode ser removida das águas residuárias por volatilização, através de processo físico de arraste com ar. Para tanto, é necessário elevar o pH do meio de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre. Em seu trabalho, Moura (2008) alcançou remoções até 96% de amônia realizando arraste com ar do aumento da temperatura (60ºC) e permanecendo o pH inalterado, mantendo o pH natural do lixiviado.

As formas da amônia relacionada com o pH pode ser vista na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Formas da amônia de acordo com o pH do meio.

pH	Formas da amônia
< 8	Praticamente toda a amônia na forma de NH_4
8-11	Aproximadamente 50% NH_3 e 50% NH_4
> 11	Praticamente toda a amônia na forma de NH_3

Fonte: Rodrigues (2004)

O processo de arraste com ar é simples embora apresente algumas desvantagens, como elevado custo de operação (devido ao elevado consumo de energia elétrica), liberação de amônia para a atmosfera e, em casos onde a cal é utilizada para aumentar o pH, entupimento de tubulações pela formação de carbonato de cálcio.

Nos processos baseados na volatilização da amônia, esta pode ser capturada e reaproveitada, uma vez que a amônia é muito comumente utilizada como adubo. (RODRIGUES, 2004)

Uma outra rota de remoção de amônia de lixiviados é através da sua precipitação como estruvita na forma de fosfato de magnésio-amônia, segundo a reação 3.1 (SCHILLING, 2008).

$$Mg^{2+}_{(aquoso)} + NH_4^{+}{}_{(aquoso)} + PO_4^{3-}{}_{(aquoso)} + 6H_2O_{(líquido)} \longrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O_{(sólido)} \quad \textbf{(3.1)}$$

A estruvita ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) é uma substância branca e cristalina composta por fósforo, magnésio e amônia em concentrações equimolares (DOYLE & PARSONS, 2002).

Em seu estudo, LI *et al*. (1999) utilizaram combinações de três produtos químicos (fosfatos de sódio, magnésio e cálcio - MAP) e obtiveram ótimos resultados, sendo que em uma das proporções baixaram o teor de amônia de 5.618 para 112 mg/L em 15 minutos, gerando lodos bastante sólidos, os quais poderiam ser dispostos em aterro sem a necessidade de tratamento posterior para desidratação.

A vantagem da precipitação da estruvita é que a produção de lodo após o tratamento pode ser utilizado como fertilizante se o lixiviado não contiver metais pesados (KURNIAWAN *et al*, 2006), podendo ser vendida para o mercado agrícola com o intuito de agregar receita junto à tecnologia.

Uma desvantagem desse processo químico é a alta concentração de sais do efluente, que poderiam prejudicar o funcionamento de um posterior tratamento biológico e também, o fato de que os lixiviados de aterros sanitários tendem a ter baixas concentrações de fosfato e magnésio quando comparados à concentração de amônia, e por isso o custo da adição destes componentes para a viabilização da precipitação da estruvita é a maior desvantagem para a aplicação desta tecnologia (GUNAY *et al.*, 2008).

Segundo Cardillo (2002), o fosfato monoamônico na forma de sal cristalino pode ser vendido a R$ 2,20/kg. Contando que uma solução produzida contenha 0,25 kg/L de fosfato custando R$ 0,31/L de solução corresponde a R$ 1,24/kg de sal.

O Brasil é importador de fertilizantes a base de amônia e fósforo e segundo dados da ABIQUIM, em 2000, o país produziu aproximadamente 850 mil t/ano desses sais e a demanda absorvida pelo mercado foi de aproximadamente 2 milhões t/ano.

3.3.2 Processos Oxidativos Avançados

A potencialidade dos processos oxidativos avançados como sistema de pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário é avaliada levando-se em consideração a sua contribuição com o aumento da biodegradabilidade do lixiviado. Estima-se que a oxidação parcial do resíduo possa modificar favoravelmente sua recalcitrância e toxicidade, viabilizando a aplicação subseqüente de um processo biológico convencional (por exemplo, sistema de lodo ativado).

No caso de seu emprego para degradação de matrizes recalcitrantes, existem diversos relatos de aumento da biodegradabilidade o que a torna viável para ser utilizada como sistema de pré-tratamento de efluentes (PERALTA-ZAMORA *et al*., 1997; ANDREOZZI *et al*., 2001; PARRA *et al*., 2000).

Os Processos Oxidativos Avançados foram definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as que destaca o radical hidroxila (•OH). Este radical apresenta elevado poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (MALATO *et al*., 2002; KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002).

A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética lenta.

A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores dos potenciais de várias espécies de onde se pode observar o elevado poder oxidante do radical hidroxila, sendo menor somente ao do flúor.

Tabela 3.6: Potenciais de redução de algumas espécies

ESPÉCIE	POTENCIAL DE REDUÇÃO (V, 25ºC)
	Referência Eletrodo Normal de Hidrogênio
F	3,06
•OH	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$KMnO_4$	1,67
Cl_2	1,36

Fonte: Doménech *et al.* (2001)

Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão ativo, por exemplo). Os produtos finais são o gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), quando ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos.

Em geral, a grande desvantagem dos processos oxidativos é o elevado custo em relação aos que vêm sendo empregados no tratamento de lixiviados de aterros antigos, uma vez que apresentam baixa biodegradabilidade e alta concentração de compostos recalcitrantes.

3.3.2.1 Características Gerais dos Processos Oxidativos Avançados

Dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados pode-se citar (DOMÉNECH *et al.,* 2001; PARRA, 2001; KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002):

1 - Os POAs permitem importantes modificações químicas ao substrato, na maioria das vezes induzindo a sua completa mineralização (SARRIA *et al*., 2002; TABRIZI & MEHRVAN, 2004);

2 - A inespecificidade dos processos oxidativos avançados viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial (GOGATE & PANDIT, 2004);

3 - Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. (TABRIZI & MEHRVAN, 2004);

4 - Os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb) (DOMÉNECH *et al.,* 2001; GOGATE & PANDIT, 2004);

5 - Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição;

Existem fatores que limitam a aplicabilidade dos POAs, como qualquer outra forma de tratamento, não podendo ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo, dentre os quais é possível destacar (FREIRE *et al.,* 2000; DOMÉNECH *et al*., 2001):

- ✓ Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- ✓ Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- ✓ Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;
- ✓ Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.

Embora nem todos os POAs estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos dos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentre os POAs mais comuns pode-se citar os sistemas UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/H_2O_2/O_3, foto-Fenton e UV/TiO_2 (EPA, 1998; DOMÉNECH *et al.,* 2001; GOGATE & PANDIT, 2004).

A questão de custos, principalmente devido à energia consumida pelas fontes de radiação, está sendo reconsiderada, devido ao desenvolvimento de tecnologias que visam o aproveitamento da radiação solar (EPA, 1998; SARRIA *et al.,* 2002).

Um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação é a geração de intermediários tóxicos, o que torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade (PARRA, 2001; BILA, 2000).

Os POAs são indicados para conteúdos de DQO de até 5 g/L, uma vez que conteúdos mais elevados requerem quantidades muito grandes de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (PERA-TITUS *et al*., 2004).

A seguir será descrito o Processo Fenton que é o Processo Oxidativo Avançado objeto deste estudo.

3.3.2.2 Reativo de Fenton

Um dos POAs mais estudado consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2, conhecida como a reação de Fenton.

A reação Fenton é definida como a geração catalítica de radicais hidroxil, que possuem elevado potencial de oxi-redução e assim, ataca indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional, a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido, gerando CO_2, H_2O e sais inorgânicos como produto final de sua reação (FLAHERTY *et al*. *apud* CASTRO *et al*. 2001; COSTA *et al*. 2003).

O radical hidroxil pode atuar sob vários mecanismos diferentes como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), produzindo compostos oxidados, inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

As variáveis consideradas mais importantes para o estudo do sistema Fenton são pH, dosagem de ferro e de peróxido de hidrogênio, presença ou ausência de oxigênio. Ferro e peróxido de hidrogênio são as duas substâncias químicas principais que determinam as condições de operação do processo e também sua eficiência (DOMÈNECH *et al*., 2001; ZHANG *et al.,* 2005).

A reação de Fenton é totalmente dependente da forma química do ferro presente, por isso, sofre forte influência do pH do meio. Valores de pH próximo a 4,0 são considerados como ideais para as reações do tipo Fenton, uma vez que valores de pH mais alto podem diminuir a eficiência de oxidação do reagente de Fenton, devido à formação de $Fe(OH)_3$, que tem baixa atividade e

praticamente não reagirá com peróxido de hidrogênio (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} (FENTON, 1876 *apud* CASTRO *et al*. 2001). Utilizando este reagente muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexo.

Atualmente é utilizado para tratar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos que não são passíveis de tratamentos biológicos. Podem ser aplicados para tratar águas residuais, lamas ou mesmo na remediação de solos contaminados (FENTON'S REAGENT, 2004; MILLIOLI, *et al*. 2002; BIGDA, 1995 *apud* CASTRO, *et al*. 2001).

A reação de Fenton promove a geração de radicais hidroxila, os quais, têm alto poder oxidante. O Fe^{3+} produzido reage com o peróxido e o radical HO_2 • que leva a regeneração de Fe^{2+}, sendo também possível reagir com radicais orgânicos intermediários, realimentando parte do processo. Este conjunto de reações caracteriza o processo de reativo de Fenton como podem ser vistos nas reações a seguir (PACHECO, 2004).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH \text{ (em meio ácido)} \qquad \textbf{(3.2)}$$

$$RH + \bullet OH \longrightarrow R\bullet + H_2O \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$R\bullet + Fe^{3+} \longrightarrow R^+ + Fe^{2+} \qquad \textbf{(3.4)}$$

$$Fe^{2+} + \bullet OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \textbf{(3.5)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \qquad \textbf{(3.6)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad \textbf{(3.7)}$$

$$Fe^{3+} + R\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + R^+ \qquad \textbf{(3.8)}$$

A reação de Fenton é favorecida cineticamente, tendo uma constante k = 76 L/mol s^{-1} a 30 °C a pH igual a 3,0. Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares e paralelamente pode ocorrer a reação de decomposição do radical hidroxila.

A cinética de decomposição do radical hidroxila é altamente favorecida, assim como a degradação dos compostos orgânicos. A degradação de uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxila (NEYENS, E.; BAEYENS, 2003).

O processo de reativo de Fenton é uma das tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, pois oxida facilmente compostos orgânicos. Autores afirmam (BIGDA, 1995; ROGRIGUES, 2004; LANGE *et al*, 2006) que o processo se dá em quatro estágios, quais sejam: ajuste de pH, oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. O ajuste de pH é necessário, pois a reação deve se dar em meio ácido em virtude de vários fatores como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes empregados, tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido evitando a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis ($Fe(OH)_3$). Em pH alcalino, o H_2O_2 é instável podendo ser decomposto em oxigênio e água e seu potencial de oxidação diminui (LANGE *et al*, 2006).

Efetivamente, a remoção de poluentes se dá nos estágios de oxidação e coagulação/precipitação (RODRIGUES, 2004).

No entanto, existem algumas espécies que apresentam resistência à oxidação por Fenton. Dentre elas pode-se citar alcanos clorados pequenos, parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta.

O controle das variáveis envolvidas no processo (pH, dosagens de ferro e peróxido) é muito importante para o aumento da eficiência de remoção dos poluentes (RODRIGUES, 2004).

A faixa de pH que se tem a maior eficiência na remoção de DQO de lixiviado pré-tratado na coagulação por Fenton é de 3 a 6. O aumento da temperatura também contribui para o aumento da remoção da DQO. A dosagem de peróxido é importante na determinação da eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro condiciona a cinética da reação.

A dependência da reação de Fenton com a forma química do ferro presente no meio exerce forte influência no pH utilizado no meio reacional devido a forma em que as espécies iônicas de ferro se encontram em solução. A espécie tretraquodihidróxoferro II [Fe $(H_2O)_4(OH)_2$] é uma espécie mais ativa fotoquimicamente e encontrados em pH 4.

Dependência entre o pH do meio, e as diversas formas de ferro em solução é apresentada na Tabela 3.7:

Tabela 3.7: Dependência entre o pH do meio

pH	Espécie química predominante
1	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
2	$[Fe(H_2O)_5OH]^{+}$
4	$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]$

Fonte: Adaptado de NEYENS e BAEYENS (2003)

Estudos recentes (PACHECO, 2004) têm determinado que o reagente de Fenton é empregado também para a desinfecção de efluentes contaminados por microrganismos, devido à ação bactericida dos radical hidroxila formados.

Em ensaios realizados por Santos & Coelho (2003), as reações foram realizadas a 25°C, com pH=3, em béquer de vidro contendo 200 ml do meio. A homogeneização do meio reacional era feita através de um agitador magnético por 30 min. Com a reação de Fenton foram alcançadas remoções de DQO de 22% e 50%, para as amostras com razão DBO_5/DQO= 0,48 e 0, 13, respectivamente. O autor notou que o excesso de Fe^{2+} pode resultar na formação de complexo ferro-peróxidos, que levam à formação de radicais hidroperoxila, de reatividade menor que o radical hidroxila.

Em outro estudo (DI LACONI *et al.*, 2006) utilizando a razão Fe^{2+}/H_2O_2 = 1/3 e pH igual a 3 obtiveram remoção da DQO de 85%.

Zhang *et al.* (2006) também encontraram boas remoções de DQO utilizando a razão Fe^{2+}/ H_2O_2 = 1/3. O aumento da remoção de compostos orgânicos foi favorável com o aumento da relação Fe^{2+}/ H_2O_2. As condições ideais utilizadas foram: pH = 2.5, temperatura 25ºC e tempo de reação de 60 minutos.

Trabalhos publicados por Yang Deng (2007) realizando o ensaio com adição do H_2O_2 em seis doses encontraram eficiência na remoção da DQO de 61% nas seguintes condições: pH inicial 3 e Fe^{2+}/ H_2O_2 = 1/3.

Pesquisa realizada por Lopez *et al.* (2004), mostrou que a melhor condição, onde a relação DBO_5/DQO encontrada foi maior que 0,5 e remoção de 60% da DQO, foi obtida com a razão Fe^{2+}/ H_2O_2 = 1/12, pH inicial = 3 e tempo de reação de 2 horas.

Estudo realizado por Gotvajna *et al.* (2008) alcançou 86 % de remoção da DQO utilizando Reativo de Fenton, além disso, a biodegradabilidade aumentou e a toxicidade reduziu. As condições do ensaio foram: pH = 4, razão Fe^{2+}/H_2O_2=1/10 e tempo de 30 minutos. A temperatura foi mantida entre 40/50ºC.

Lange *et al* (2006) estimaram os custos para uma unidade de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com capacidade produtiva de 10.000 L/dia num sistema batelada e um reator de mistura simples com volume útil equivalente a 1000L e um tanque de sedimentação de $1m^3$. De acordo com os autores, para a implantação da unidade é necessário um investimento de aproximadamente R$60.000,00. Para a operação, é necessário um investimento mensal de aproximadamente R$3.300,00 como custo fixo, e R$0,023/litro de lixiviado tratado.

3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

No Brasil, a forma de tratamento mais comum é de natureza biológica. Este tipo de processo pode ser considerado eficiente no tratamento de lixiviado de aterro novo, rico em ácidos graxos voláteis e elevado valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (AMOKRANE *et al*, 1997; ZOUBOULIS *et al*, 2004). Entretanto, inúmeros problemas são detectados no tratamento de lixiviado de aterros mais antigos (lixiviado maduro), o qual costuma apresentar reduzida disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, altas concentrações de nitrogênio amoniacal, metais potencialmente tóxicos e substâncias húmicas (OZTURK *et al*, 2003) além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos. Em geral, admite-se que a permanência de compostos de elevada massa molecular no

lixiviado de aterro sanitário é um dos fatores responsáveis pela redução considerável de sua biodegradabilidade (determinada pela relação DBO/DQO) ao longo do tempo (NASCIMENTO *et al*, 2001; TATSI *et al*, 2003).

O objetivo do tratamento biológico dos lixiviados de aterros sanitários é transformar os constituintes orgânicos em compostos estáveis, não putrescíveis, com remoção eficiente de DBO, DQO e nitrogênio amoniacal do líquido tratado. Alguns parâmetros influenciam diretamente no desempenho do tratamento biológico: disponibilidade de nutrientes, existência de compostos tóxicos, temperatura, tempo de contato e ocorrência de oxigênio dissolvido (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2006).

É importante destacar as dificuldades para o tratamento biológico dos lixiviados, pois esses são líquidos que foram retidos por longos períodos na massa aterrada do resíduo e que por isso, tiveram sua matéria orgânica mais rica em energia quase totalmente biodegradada, apresentam elevada concentração de nitrogênio amoniacal que pode ser tóxico aos microrganismos, além de apresentar cor muito escura, o que dificulta a entrada de raios solares e dessa forma, a capacidade de fotossíntese quando o tratamento é feito em lagoas de estabilização (CASTILHOS Jr. *et al.*, 2006).

Segundo Morais (2005), quando um composto orgânico ou um efluente é considerado biodegradável, entende-se que poderá ser transformado por microrganismos ou outros mecanismos biológicos, o que resultará em mudanças nas características e propriedades químicas originais.

É importante salientar que a variabilidade sazonal da quantidade e composição do lixiviado não compatibiliza com a extrema sensibilidade dos sistemas biológicos à esse tipo de efluente. Desta forma, estudos sistemáticos que permitam prever e absorver variações desta natureza são essenciais.

No estudo de Zouboulis *et al*. (2004), constatou-se que grande parte da DQO residual (cerca 1000 mg/L) era formada por substâncias orgânicas não biodegradáveis.

Frascari *et al.* (2004) analisaram especificamente amostras de lixiviado tratadas por sistema de lagoas (tratados por 32 dias) e atestam que, embora tenha havido redução de concentração de alguns inorgânicos, principalmente

ferro, as amostras de lixiviado permaneciam com coloração amarela-amarronzada, indicativo de presença de substâncias húmicas.

Em outro estudo realizado por Nany e Ratasuk (2002), durante a caracterização de lixiviado tratado por sistema biológico, foi constatado que o carbono orgânico dissolvido era constituído em grande parte por substâncias húmicas, principalmente na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Outra dificuldade dos processos biológicos está relacionada com a formação de lodos. Devido à elevada capacidade de adsorção, a biomassa acaba agindo como sistema físico-químico de tratamento, concentrando substratos não degradados (CHRISTENSEN *et al.,* 2001; TATSI *et al.,* 2003). Trata-se de um inconveniente, que envolve a necessidade de operações complementares para disposição final, principalmente quando existe a intenção de reutilização do lodo. (MORAIS, 2005)

O tratamento biológico tem se mostrado pouco eficiente para lixiviados provenientes de aterros antigos, já que esses apresentam elevadas concentrações de amônia, cloretos e de compostos recalcitrantes (SILVA, 2002; VIANA *et al*., 2007).

Dentre os processos biológicos encontrados na literatura para o tratamento de lixiviados destacam-se: lodos ativados, lagoas aeradas e filtros biológicos.

Estudos desenvolvidos por Cammarota (1994) não obtiveram resultados satisfatórios para o tratamento biológico aeróbio, pois foi verificado que com o aumento da concentração de lixiviado no meio de alimentação do reator biológico, a eficiência de remoção da DQO era reduzida. Dessa forma, os resultados deste estudo através de testes de biodegradabilidade, mostraram de que o tratamento biológico com lixiviado bruto não deve se constituir na primeira etapa de tratamento a que deve ser submetido este efluente.

O tratamento anaeróbio também tem sido considerado como técnica de tratamento de lixiviados com alta percentagem de matéria orgânica biodegradável. As lagoas anaeróbias podem vir a apresentar bons resultados quando empregadas como uma etapa subseqüente a remoção da amônia no tratamento do lixiviado, promovendo adequada degradação da matéria orgânica.

Para Scott & Ollis (1995), a caracterização completa do efluente gerado demandaria um grande número de análises e ainda assim a interação de todas as substâncias presentes no efluente não estaria determinada com segurança. Para conhecer o efeito desse efluente sobre sistemas biológicos deve-se proceder à realização de ensaios de biodegradabilidade, estudos de toxicidade e tratabilidade biológica.

Em relação ao tratamento biológico, é necessário o ajuste de condições favoráveis ao desenvolvimento da comunidade microbiana responsável pela degradação biológica da matéria orgânica (FERREIRA *et al*, 2008). Para isso, faz-se necessário recorrer a processos de adaptação biológica dos microrganismos ao efluente.

Quando não é possível melhorar a biodegradabilidade do efluente deve-se recorrer a processos de adaptação biológica dos microrganismos ao efluente. Denomina-se aclimatação o processo que tem a finalidade de selecionar no consórcio de microrganismos as espécies que se adaptarem ao substrato.

A aclimatação quando realizado em uma estação de tratamento de efluentes, consiste basicamente no fornecimento de concentrações gradativamente crescentes do efluente, associado com um substrato assimilável, para a cultura de microrganismos. O processo pode durar dias, como no sistema aeróbio, meses e anos caso que ocorre em sistemas anaeróbios (CHEN *et al*., 2005).

A tratabilidade biológica pode ser determinada colocando o efluente a ser testado em condições de tratamento semelhantes a aquelas encontradas em maior escala. A grande diferença entre um estudo de biodegradabilidade e um de tratabilidade biológica é que neste último a biomassa deve ser aclimatada. Os parâmetros avaliados são os mesmos empregados para medir eficiência em uma estação de tratamento (remoção de DQO, de DBO, de COD) e a avaliação é realizada de forma comparativa com substratos padrão. Sistemas em bancada são empregados para estas finalidades, podendo ser de biomassa suspensa ou com biomassa aderida. (MORAIS, 2005).

Geralmente, os processos biológicos apresentam boa eficiência no tratamento de lixiviados novos, os quais possuem maior concentração de matéria orgânica biodegradável. Já em aterros antigos, onde o lixiviado

produzido apresenta baixa biodegradabilidade, esses processos normalmente são empregados em conjunto com outros processos de tratamento, de modo a aumentar a eficiência dos sistemas. (RODRIGUES, 2004)

3.4.1 Tratamento combinado envolvendo POAs e Processos Biológicos

A proposta de combinar processos oxidativos avançados a processos biológicos está baseada na premissa que essas novas tecnologias possibilitem a eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação em produtos com maior potencial de biodegradabilidade.

Quando o POA é empregado como etapa final, denominado polimento final, de um conjunto de um sistema de tratamento deve ser capaz de proporcionar alteração nos parâmetros físico-químicos e biológicos do efluente, de modo a fazê-lo compatível com os limites de descarga estabelecidos.

A estratégia de unir tratamentos físico-químicos avançados com sistema biológico não pode ser considerada uma solução padrão. Para cada matriz devem ser realizados estudos visando sua caracterização química e biológica e para a aplicação dos processos devem ser avaliadas algumas condições mínimas (MORAIS, 2005).

Se o pré-tratamento envolver processos oxidativos avançados seguidos de processos biológicos é importante considerar o custo elevado relacionado ao POA. Para a redução desses custos, estudos devem ser realizados para determinar o menor tempo necessário para que o tratamento promova a redução de espécies recalcitrantes e melhor à melhoria das condições de biodegradabilidade do efluente.

Para Parra (2001), as condições de compatibilidade, para a integração POAs com biológico, são analisadas de acordo com a matriz que recebeu o tratamento, e depende:

- da redução e/ou transformação de compostos biorecalcitrantes;
- da inibição de intermediários não-biodegradáveis;
- da ausência de reagentes empregados na primeira etapa (peróxido de hidrogênio residual, por exemplo) que possam comprometer o tratamento biológico.

Em efluentes de composição complexa a caracterização completa do efluente gerado demandaria um grande número de análises e ainda assim a interação de todas as substâncias presentes no efluente não estaria determinada com segurança. Para conhecer o efeito desse efluente sobre sistemas biológicos deve-se proceder à realização de ensaios de biodegradabilidade, estudos de toxicidade e de tratabilidade biológica.

Para que um composto orgânico ou um efluente seja considerado biodegradável, é necessário que ele possa ser transformado por microrganismos ou outros mecanismos biológicos, o que resultará em mudanças nas características e propriedades químicas originais. Nos últimos anos, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a investigação do parâmetro biodegradabilidade (REUSCHENBACH *et al*., 2003).

3.5 PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A coagulação é empregada para a remoção de material em suspensão ou coloidal. Os colóides são apresentados por partículas que tem uma faixa de tamanho de 1 nm (10^{-7} cm) a 0,1 nm (10^{-8} cm) e causam cor e turbidez. Os colóides possuem propriedades elétricas que criam uma força de repulsão que impede a aglomeração e a sedimentação. (ECKENFELDER, 1989).

Como o coagulante se dissolve, os cátions servem para neutralizar a carga negativa do colóide. Isso ocorre antes da formação visível do floco, e a agitação rápida é efetiva nesta fase. Microflocos são então formados os quais retém a carga positiva na faixa ácida devido a adsorção de H^+ (ECKENFELDER, 1989).

A coagulação é um tratamento primário muito utilizado por promover a clarificação de efluentes industriais contendo partículas coloidais e sólidas em suspensão, os quais estão presentes na grande maioria dos efluentes industriais, (ECKENFELDER, 1989) a partir da desestabilização das cargas elétricas na superfície das partículas coloidais presentes no efluente. Este processo consiste na adição de agentes químicos para neutralizar as cargas elétricas das partículas, ocorrendo ligações químicas e absorção das cargas superficiais presentes, havendo necessidade de aplicação de elevada energia à mistura. Com a desestabilização das cargas das partículas, elas tendem a se

agrupar formando partículas maiores e, conseqüentemente, mais pesadas que tendem a sedimentar. Para a desestabilização elétrica dessas partículas são utilizados produtos químicos, comumente chamados de coagulantes.

Para favorecer a coagulação são usados íons de alta valência (Fe^{3+} e Al^{3+}), pois quanto maior a valência do íon maior será a sua capacidade de coagulação. As partículas formadas na coagulação possuem tamanho da ordem de 1µm, porém sob lenta agitação essas partículas tendem a se aglomerar formando flocos visíveis. Um fator físico muito importante para a formação dos flocos é a velocidade moderada proporcionada pela agitação mecânica do meio, pois turbulência maior pode provocar a ruptura dos flocos em partículas menores que são de difícil decantação, dificultando a sua remoção.

Os coagulantes mais comumente usados em tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) e o cloreto férrico ($FeCl_3$). Quando o alumínio é adicionado na água, em condições alcalinas, acontece a seguinte reação (ECKENFELDER, 1989):

$$Al_2(SO_4)_3 + 18\ H_2O + 3\ Ca(OH)_2 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + 2\ Al(OH)_3 + 18\ H_2O \quad \textbf{(3.9)}$$

Segundo Grecor *et al* (1997), os termos coagulação e floculação podem ser definidos de diferentes formas. Segundo o autor, a coagulação é definida como a formação de micro flocos e a floculação como o desenvolvimento de macro flocos e Moffet (1968) prefere definir a coagulação como a desestabilização das partículas coloidais pela neutralização das cargas presentes em sua superfície, e por outro lado, o termo floculação foi definido como a aglomeração dessas partículas em partículas maiores (BILA, 2000).

Com a finalidade de se determinar a melhor dosagem de produtos químicos e o pH ótimo que produzirão melhor qualidade do efluente clarificado, testes controlados são feitos sob diferentes condições. O Teste de Jarro ou “Jar Test” é ainda o ensaio mais largamente utilizado no controle da coagulação/floculação. Estes ensaios devem reproduzir, da melhor maneira possível, as condições de projeto da coagulação/floculação, no que diz respeito ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento do ”Jar Test” pode realizar até seis testes ao mesmo tempo, o que possibilita uma

comparação imediata e avaliação da melhor dosagem de coagulante e floculante a ser usada no processo, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação e a qualidade do líquido clarificado.

Geralmente, a técnica de coagulação-floculação utilizando $FeCl_3$ é efetiva para remover compostos orgânicos e metais pesados, levando a melhora na remoção da DQO. A desvantagem desta técnica inclui o alto custo operacional devido ao alto consumo de reagentes químicos, a geração de lodo e controle de pH (KURNIAWAN, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrita toda a parte experimental desenvolvida neste trabalho, os testes de biodegradabilidade e as demais metodologias analíticas empregadas que foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ. Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau P.A (Pureza Analítica).

4.1 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO

O estudo envolveu a utilização de amostras de lixiviado provenientes do Aterro Metropolitano de Gramacho (AMG) – Duque de Caxias – RJ. Durante o período de realização deste trabalho foram realizadas quatro coletas de amostras entre os meses de fevereiro de 2008 a janeiro de 2009.

Ao chegar no laboratório, foram armazenadas em bombonas de polietileno e preservadas em refrigerador à temperatura de 4ºC. Para serem utilizadas nos estudos de tratamento, as amostras eram deixadas à temperatura ambiente e então os testes de remoção da amônia, processo de oxidação avançada e tratabilidade biológica eram efetuados.

4.2 COLETA E MANUTENÇÃO DO LODO ATIVADO

Para os ensaios de tratabilidade biológica, as amostras de lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto de Toque-Toque localizada na cidade de Niterói.

As coletas eram feitas pelos operadores da estação e o lodo colocado em bombonas de plástico de 5 litros.

O lodo coletado, ao chegar no laboratório, era submetido ao processo de aeração.

4.3 ROTAS DE TRATAMENTO AVALIADAS

Os procedimentos experimentais das principais etapas deste trabalho estão descritos a seguir:

4.3.1 Remoção de nitrogênio amoniacal

Inicialmente, foram realizados ensaios para a remoção de nitrogênio amoniacal em decorrência do mesmo apresentar toxicidade aos microrganismos nos níveis encontrados na amostra de lixiviado.

Com o intuito de gerar uma quantidade suficiente para os testes posteriores, os experimentos foram realizados em um recipiente contendo em média 4 litros de lixiviado bruto, sob agitação, com auxílio de um agitador mecânico Fisaton modelo 713.

Inicialmente adicionou-se ácido fosfórico até que o pH chegasse a 4,0. Com ajuda de um compressor de 2,5 watts, realizou-se o borbulhamento de ar por uma hora para promover a eliminação, por arraste com ar, a alcalinidade carbonácea sob forma de CO_2 (SCHILLING, 2008). Após uma hora, adicionou-se hidróxido de magnésio, sob agitação mecânica de 150 rpm, em uma quantidade com um excesso estequiométrico de 200% de magnésio conforme reação 3.1.

$$Mg^{2+}_{(aquoso)} + NH_4^{+}{}_{(aquoso)} + PO_4^{3-}{}_{(aquoso)} + 6H_2O_{(líquido)} \longrightarrow MgNH_4PO_4.6H_2O_{(sólido)} \quad \textbf{(4.1)}$$

Por fim, ajustou-se o pH para 9 com adição de NaOH 50% para favorecer a formação da estruvita. Alíquotas foram retiradas de 20, 30 e 60 minutos de reação com a finalidade de avaliar a remoção da amônia.

Todas as amostras de lixiviado coletadas e tratadas, após cada reação, eram filtradas à vácuo, por funil de Buchner, e tinham seu conteúdo homogeneizado em um galão de 10 litros para serem utilizados na etapa seguinte.

4.3.2 Ensaios de Biotratabilidade

O tratamento biológico para medir o grau de remoção de matéria recalcitrante consistiu de duas etapas:

- Aclimatação da Biomassa
- Ensaio de tratabilidade biológica

4.3.2.1 Aclimatação da Biomassa

O lodo da Estação de Tratamento de Esgoto de Toque-Toque foi aclimatado, no lixiviado bruto e no lixiviado após a remoção da amônia, em erlenmeyer de dois litros, conforme a Figura 4.1. Cada erlenmeyer continha difusor de porcelana adaptado a uma base ligada a uma bomba de ar comprimido.

Assim que chegou ao laboratório, o lodo coletado foi aerado juntamente com esgoto por 1 hora. Após a aeração deixou-se que o lodo fosse sedimentado por cerca de 30 minutos. Descartou-se o sobrenadante e utilizou-se apenas o sedimentado.

A aeração ocorreu em duplicata e em seguida, cerca de 500 mL do lodo sedimentado foi transferido para cada erlenmeyer, contendo lixiviado bruto e tratado, respectivamente.

Dessa forma, a aclimatação ocorreu da seguinte maneira:

No primeiro dia, aos 500 mL de lodo sedimentado foi adicionado uma mistura de 90% de esgoto e 10% de lixiviado até completar 2 litros e iniciava-se a aeração.

A cada 12 horas a aeração era interrompida para sedimentação do lodo, por 30 minutos, e o sobrenadante era descartado então, substituía-se o sobrenadante por uma nova alimentação contendo esgoto e lixiviado na mesma proporção. Após a troca da alimentação, a aeração era retomada por mais 12 horas e dessa forma, completava-se 24 horas de aeração com a mesma proporção de alimentação. A alimentação era realizada duas vezes ao dia até o quinto dia da aclimatação, sendo que após este período a alimentação ocorria apenas uma vez ao dia.

Figura 4.1: Aclimatação do Inóculo

O aumento progressivo da proporção de lixiviado em relação ao esgoto visou adaptar o consórcio microbiano às amostras de lixiviado para a realização dos ensaios posteriores de tratabilidade biológica.

4.3.2.2 Ensaio de Tratabilidade Biológica (Reatores em Paralelo)

O ensaio de tratabilidade biológica foi realizado empregando um conjunto de reatores biológicos, composto por seis provetas de 1000 mL, operados em batelada. A cada reator era acoplado uma bomba de ar comprimido e seus difusores de ar.

O ensaio foi realizado com o lixiviado bruto (sem pré-tratamento) e tratado (menor concentração de amônia), onde eram empregados dois reatores para substrato controle (sem lodo); dois para lixiviado bruto (com diferentes proporções do lodo previamente aclimatado) e dois reatores para lixiviado tratado (com diferentes proporções do lodo previamente aclimatado), como mostrado na Figura 4.2.

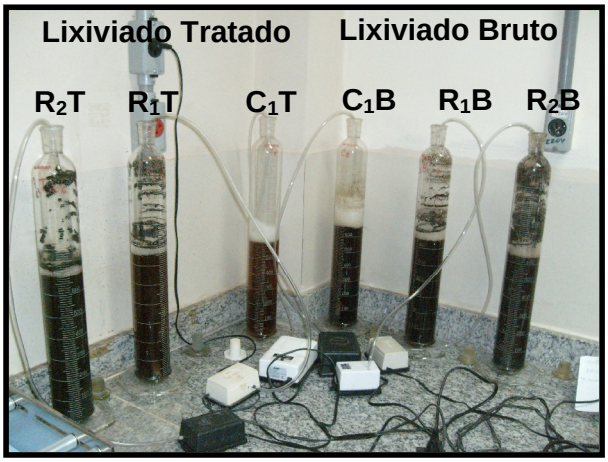


Figura 4.2: Ensaio de Tratabilidade Biológica

Sendo:

C_1B – Controle Bruto (lixiviado bruto sem lodo) + aeração

R_1B – Lixiviado Bruto com 5 % de lodo aclimatado + aeração

R_2B – Lixiviado Bruto com 20 % de lodo aclimatado + aeração

C_1T – Controle Tratado (lixiviado tratado sem lodo) + aeração

R_1T – Lixiviado Tratado com 5 % de lodo aclimatado + aeração

R_2T – Lixiviado Tratado com 20 % de lodo aclimatado + aeração

O percentual de lodo utilizado em cada amostra de lixiviado foi de 5% e 20% v/v, tanto para o bruto quanto para o tratado e de 0% para seus respectivos controles. O

volume final total de amostra em cada ensaio foi de 1000 mL e a aeração realizada de forma contínua.

O teste foi realizado em um período de 48 horas com aeração contínua. Foram retiradas alíquotas de cerca de 20 mL de cada reator nos tempos "zero", 1, 2, 4, 6, 24 e 48 horas. Cada amostra recolhida tinha seu pH medido, era filtrada em membrana de microfibra de vidro OE67 de 0,45 µm e preservadas para posterior análise de amônia, DQO e DBO. Nas membranas, era realizada a análise de SST e SSV das amostras recolhidas.

Análises de sólidos suspensos totais e voláteis foram efetuadas para as amostras retiradas nos tempos "zero", 4, 6, 24 e 48 horas, e a DBO_5 na amostra de 48 horas. As análises de amônia, DQO e pH foram realizadas nas alíquotas de todos os horários. A Tabela 4.1 resume os parâmetros analisados durante o ensaio.

Tabela 4.1: Parâmetros determinados nas alíquotas do ensaio de tratabilidade biológica

ALÍQUOTAS (horas)	ANÁLISES REALIZADAS
0	pH, DQO, NH_3, SST e SSV
1	pH, DQO, NH_3
2	pH, DQO, NH_3
4	pH, DQO, NH_3, SST e SSV
6	pH, DQO, NH_3, SST e SSV
24	pH, DQO, NH_3, SST e SSV
48	pH, DQO, NH_3, SST, SSV e DBO

4.3.3 Ensaios de Oxidação Avançada usando Reativo de Fenton

Os ensaios para avaliar a eficiência de remoção da DQO pelo Reagente de Fenton foram realizados seguindo um planejamento em quatro etapas. A concentração inicial do H_2O_2, nesta fase de estudo, foi de 6770 mg/L, calculada de acordo com a DQO da amostra estudada.

Para tanto, o experimento foi realizado através de quatro etapas:

1ª etapa: Determinação da melhor relação Fe/ H_2O_2

Nesta etapa, buscou-se fixar a melhor relação Fe/H_2O_2 para a remoção da DQO. Dessa forma, foram estudadas as razões de Fe/H_2O_2 iguais a 1/1, 1/3; 1/5; 1/7; 1/10 e 1/12. A escolha das razões Fe/H_2O_2 deveu-se aos resultados encontrados na literatura

como de Lopez *et al*. (2004) que trabalhando em suas melhores condições, razão Fe/H_2O_2 = 1/12, $pH_{inicial}$ igual a 3 e tempo de reação de 2 horas obteve um aumento da razão DBO_5/DQO de 0,2 para 0,5 e as remoções de DQO atingiram 60%. Já outros estudos (ZHANG et al., 2006; YANG DENG, 2007) obtiveram aumento na remoção da DQO utilizando a razão Fe/H_2O_2 = 1/3. Com base nesses estudos, estipulou-se as relações Fe/H_2O_2 entre 1/12 e 1/1.

Os experimentos foram realizados a pH 3, durante 2 horas de reação. Nestes experimentos foram monitorados a DQO e a concentração de H_2O_2 residual.

O estudo da concentração do íon ferroso foi conduzido num béquer com capacidade de 500 mL. Nesta etapa, os ensaios foram realizados em béquer de 500 mL com 300 mL de amostra e as quantidades de Fe^{2+} previamente calculadas, foram adicionadas a partir de uma solução de $FeSO_4$ de 10g/L.

Em todas as razões de Fe/H_2O_2, estabeleceu-se uma concentração de H_2O_2 constante e igual a 6.770 mg/L. Na Tabela 4.2 estão relacionadas as condições dos experimentos durante esta etapa.

Tabela 4.2: Condições utilizadas na 1ª etapa do Processo Fenton

Relação Fe/ H_2O_2	**Fe^{2+} (mg/L)**	**Concentração de H_2O_2 (mg/L)**
1/1	6770	6770
1/3	2257	6770
1/5	1354	6770
1/7	967	6770
1/10	677	6770
1/12	564	6770

Com o intuito de otimizar a razão Fe/H_2O_2 igual a 1/3, foram feitos dois experimentos nas seguintes condições:

- Adicionar o H_2O_2 em quantidades escalonadas de 30 em 30 minutos, para melhor consumo do H_2O_2;
- E utilizar como H_2O_2 inicial a quantidade residual do experimento da fase anterior após 2h de experimento, a qual foi de 3470 mg/L, referente a razão 1/3, para verificar se uma menor concentração de H_2O_2 reduz a concentração do H_2O_2 residual com melhor desempenho.

  As quantidades de Fe^{2+} e H_2O_2 estão resumidas na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Condições utilizadas nos novos ensaios

Relação Fe/H_2O_2	Fe^{2+} (mg/L)	Concentração H_2O_2 (mg/L)
1/3*	2257	6770
1/3**	2257	3470

* adicionados de 30 em 30 minutos

** [H_2O_2] inicial = 3470 mg/L

2ª etapa: Determinação da melhor dosagem de H_2O_2

Utilizando-se a melhor relação Fe/H_2O_2 definida pela 1ª etapa, variou-se a concentração de H_2O_2. Foi fixada uma dosagem de H_2O_2 (50%) baseada na razão estequiométrica com respeito à DQO. A razão estequiométrica utilizada nos experimentos foi calculada de acordo com a DQO da amostra através da reação:

$$H_2O_{2\,(aq)} \leftrightarrow H_2O_{(l)} + ½\ O_{2(g)} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Para uma DQO inicial de 3186 mg/L, tem-se a concentração estequiométrica de H_2O_2 igual a 6770 mg/L. Para avaliar a influência da concentração de H_2O_2 na remoção da DQO tomou-se como base a relação estequiométrica de H_2O_2 (6770 mg/L) como valor máximo e valores para baixo referente à sua metade (3385 mg/L), um quarto (1693 mg/L), um oitavo (846 mg/L) e um dezesseis avos da relação estequiométrica (423 mg/L). Também manteve-se o pH 3 durante o experimento de 2 horas de reação. Nas alíquotas retiradas foram determinados a DQO, concentração H_2O_2 residual e DBO. A Tabela 4.4 apresenta as quantidades de Fe^{2+} e H_2O_2 utilizadas nas reações.

Tabela 4.4: Quantidades de Fe^{2+} e de H_2O_2 usadas durante a 2ª etapa do Processo Fenton

Relação Fe/H_2O_2	Fe^{2+} (mg/L)	Concentração de H_2O_2 (mg/L)
1/1	423	423
1/1	846	846
1/1	1693	1693
1/1	3385	3385
1/1	6770	6770

Para que não houvesse interferência na DQO e nem inibição dos microrganismos durante a DBO devido à presença de concentração residual de H_2O_2, a remoção do H_2O_2 residual fez-se necessária e foi realizada com adição NaClO. A medida da concentração residual de H_2O_2 era feito através do papel para controle de H_2O_2 (Merck, 0,5 – 25 mg/L H_2O_2) até que a cor azul, que caracterizava presença de H_2O_2, sumisse completamente.

3ª etapa: Avaliação do tempo ótimo

Obtida a melhor condição da razão Fe/H_2O_2 igual a um na 1ª etapa e a melhor dosagem de H_2O_2 de 0,5 vezes à estequiométrica na 2ª etapa, variou-se o tempo de amostragem para avaliar a cinética de remoção da DQO. Foram retiradas alíquotas em 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 4 horas de reação. O pH foi mantido em 3 e foram analisadas a DQO e concentração de H_2O_2 residual nas alíquotas retiradas.

4ª etapa: Avaliação do pH

A fim de avaliar o efeito do pH, foram realizados experimentos em pH 2, 3 e 4 nas melhores condições da razão Fe/H_2O_2 (1/1), dosagem de H_2O_2 (0,5 vezes à quantidade estequiométrica) e tempo de reação (30 minutos) obtidas nas etapas anteriores.

Para avaliar o efeito do pH foi acompanhada a DQO e a concentração do H_2O_2 residual.

Todo o experimento foi realizado com o auxílio de um equipamento do tipo “Jar Test” (marca Nova Ética, modelo 218) com capacidade para realização de seis ensaios simultâneos. O equipamento é composto por 6 reatores, sendo que cada reator tem a capacidade de 2 litros e um agitador com controle de rotação de 0 a 600 rpm.

Em béqueres com capacidade de 500 mL, foi adicionado 300 mL de lixiviado e sob agitação com rotação de 150 rpm, o pH do lixiviado era ajustado lentamente empregando H_2SO_4 (50%) até ficar próximo a 4 e então, adicionava-se sulfato ferroso, na quantidade pré-determinada. Em seguida, o peróxido de hidrogênio era acrescentado, lentamente, para minimizar o problema da formação de espuma. Ao fim das 2 horas de reação, a agitação foi interrompida e as amostras foram filtradas sob ação da gravidade em funil e papel de filtro quantitativo (J.PROLAB, J.B. 41 15 cm). As amostras filtradas foram reservadas para efetuar as análises químicas.

Foram testados os valores de pH de 2, 3 e 4 de acordo com a Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Condições usadas durante a 4ª etapa do Processo Fenton

pH	Relação Fe/H_2O_2	Fe^{2+} (mg/L)	Concentração de H_2O_2 (mg/L)
2	1/1	3385	3385
3	1/1	3385	3385
4	1/1	3385	3385

4.3.4 Ensaios em "branco"

Para estudar os efeitos do Fe^{2+} e H_2O_2 separadamente, ensaios em "branco" foram estudados nas melhores condições dos ensaios anteriores com o pH igual a 3 e tempo de 30 minutos.

Na reação contendo Fe^{2+} adicionou-se 3385 mg/L de Fe^{2+} após correção do pH para 3, com ácido sulfúrico, e sem adição de H_2O_2 deixando a reação por 30 minutos. A fim da reação, elevou-se o pH para 8.

Na reação contendo H_2O_2 não foi adicionada solução de $FeSO_4.7H_2O$, o pH foi ajustado para 3 e o tempo de reação de 30 minutos.

4.3.5 Ensaios de coagulação/floculação

Os experimentos de coagulação-floculação foram realizados em teste de jarros ("Jar Test" – Figura 4.3), que tiveram como objetivo a determinação da melhor dosagem de coagulante (cloreto férrico) e melhor pH na clarificação e remoção da DQO.

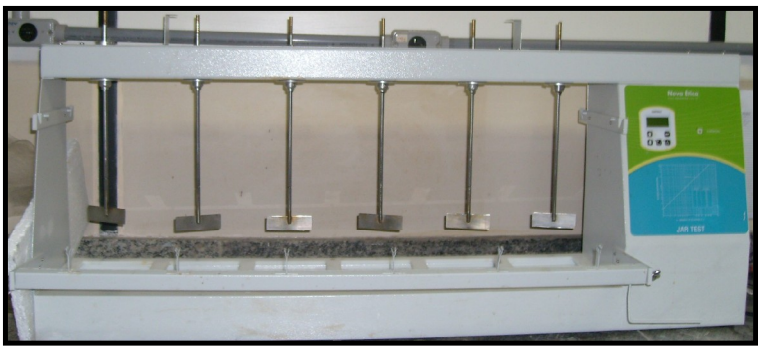


Figura 4.3: "Jar Test" utilizado nos ensaios

Os ensaios foram realizados em equipamento de reatores estáticos, modelo Nova Ética, composto de 6 reatores, com capacidade para 2 litros em cada reator.

O coagulante utilizado foi o cloreto férrico ($FeCl_3$). De acordo com a literatura pesquisada (MÁXIMO & CASTILHOS Jr, 2007) as dosagens típicas de coagulantes para o tratamento do lixiviado variam de 500 a 3000 mg/L.

As soluções foram previamente preparadas dissolvendo 10g de $FeCl_3$ em 1000mL de água deionizada. O acidificante utilizado foi o ácido sulfúrico PA.

Na 1ª etapa avaliou-se a variação do pH e na 2ª etapa, fixou-se o pH ótimo obtido na primeira etapa, variando-se então, a concentração de cloreto férrico. Foram acompanhadas a turbidez e a DQO das amostras. O volume de reação foi de 300 mL, velocidade de agitação rápida de coagulação de 100 rpm e de floculação lenta de 20 rpm ($G = 20\ s^{-1}$) para melhor formação dos flocos e tempo de 30 minutos. Após esse tempo, aguardou-se a decantação dos flocos por 30 minutos.

Após a adição de $FeCl_3$, já era possível observar a formação dos flocos e em seguida o pH foi ajustado. Em poucos minutos, formou-se o precipitado formado de espécies hidroxiladas de Fe^{3+}, principalmente para pH menores, onde também era possível ver que a amostra ficava mais clara.

Durante a 1ª etapa do ensaio de coagulação-floculação o parâmetro acompanhado foi a turbidez e na 2ª etapa monitorou-se a DQO a fim de permitir a escolha da melhor condição do experimento na remoção da DQO, e então foi avaliado o volume de lodo gerado.

4.4 ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA

A toxicidade aguda foi realizada no Laboratório de Análise Ambiental – Labtox localizado no Pólo Bio-Rio da UFRJ - com três amostras: lixiviado bruto, lixiviado bruto após remoção da amônia e lixiviado após a coagulação para avaliar o grau de toxidez sobre organismos vivos.

O ensaio ecotoxicológico foi realizado com o organismo-teste *Danio rerio* com exposição de 48 horas. A validade do ensaio foi baseada na sobrevivência dos organismos no controle acima de 90%. A substância de referência utilizada foi dicromato de potássio e a faixa de sensibilidade dos organismos considerada foi $CL(I)_{50}$;48h: 74,28 a 171,34 mg/L.

A determinação da toxicidade aguda em relação à *Danio rerio* seguiu a metodologia descrita em ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004), com adaptações. O ensaio consiste na exposição de peixes a diferentes diluições da amostra, num sistema estático por um período de 48 horas, determinando assim, o efeito agudo letal causado por efluentes líquidos em peixes da espécie *Danio rerio*, A toxicidade foi medida em relação aos efeitos sobre a sobrevivência.

As condições do meio são apresentadas abaixo:

Temperatura de incubação: .....25 ± 2,0 ºC
Fotoperíodo: .....12 horas claro/12 horas escuro
Frasco-teste: ..... béquer de 1000 mL
Volume de solução-teste: .....900 mL
Origem dos organismos: ..... Carlão Peixes
Tamanho dos organismos: .....±2,12 cm
Nº de organismos / frasco: 5
Nº de réplicas / solução-teste: 2
Nº de soluções-teste: ..... 5 + 1 controle*****
Água de diluição: .....água reconstituída
Oxigênio dissolvido das soluções-teste: ..... 5,92 a 8,66 mg.L-1
Sistema-teste: ..... estático, sem aeração
Duração do ensaio: .....48 horas
Resposta: .....mortalidade
Valor medido: ..... $CL(I)_{50}$; 48h (diluição inicial letal a 50% dos organismos)
Método de cálculo: .....*Trimmed Spearman-Karber* (Hamilton *et al*., 1977)

***** Controle: exposição do organismo à água de diluição nas mesmas condições da amostra.

A amostra ao chegar no Labtox foi congelada e descongelada no dia da realização do ensaio em temperatura ambiente.

Para que fosse possível identificar o valor da CL_{50} do referido ensaio de toxicidade aguda, os resultados foram submetidos à análise estatística através do método *Trimmed Spearman-Karber* (Hamilton *et al*., 1977), que apresenta intervalo de 95% de confiança.

4.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADA NAS ANÁLISES

As metodologias usadas na determinação dos parâmetros neste trabalho analisados foram baseadas nos procedimentos apresentados pelo *Standard Methods for the Examination of Wastes and Wastewater* (APHA, 2005), conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Metodologias analíticas utilizadas nas análises

Parâmetro	Tipo de método	Metodologia APHA (*)	Aparelho
pH	Potenciométrico	4500-H^+ B	Quimis - Modelo Q-400M
N-NH_3	Potenciométrico	4500-NH_3 D	Orion – Modelo 4 Star
DQO	Colorimétrico	5220 D	HACH - Modelo Dr 2088
Alcalinidade Carbonácea	Titulométrico	2320 B	-
Peróxido de Hidrogênio Residual	Colorimétrico	-	HACH - Modelo Dr 2088
DBO_5	Potenciométrico	5210 B	Thermo Orion - Modelo 3 Star DO Benchtop
Cloreto	Titulométrico	4500-Cl^- B	-
Fósforo Reativo Dissolvido	Espectrofométrico	4500-P E	HACH - Modelo Dr 2088
SST	Gravimétrico	2540 D	-
Magnésio residual	Absorção Atômica	-	-
Carbono Orgânico Total	Combustão	5310 B	COT Shimadzu - Modelo TOC - V CPH/CPN
Turbidez	Nefelométrico	2130	Policontrol - Modelo AP 2000
Condutividade	Potenciométrico	2510 B	Quimis - Modelo Q 405 M

A concentração de magnésio residual após a precipitação da estruvita foi analisada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica e foi efetuada no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ.

A metodologia empregada para análise de peróxido de hidrogênio residual foi baseada na reação entre o íon metavanadato (VO_3^-) e o peróxido de hidrogênio, com formação do íon complexo peroxovanadato (VO_3^+), que absorve em 446 nm. Para a análise, foram adicionados 4 mL de amostra, 1,6 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10 mL. A absorvância foi medida em um espectrofotômetro Hach DR 2088. As amostras de lixiviado foram diluídas 10 vezes para reduzir a interferência da coloração característica do lixiviado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

A amostra de lixiviado utilizada neste estudo foi oriunda do Aterro Metropolitano de Gramacho (AMG). A escolha desta amostra deveu-se às características físico-químicas do lixiviado produzido neste aterro, que de acordo com estudos anteriores (SILVA, 2002; RODRIGUES, 2004; SCHILLING, 2008; MOURA, 2008) se caracteriza por ser estabilizado e dessa forma, de difícil tratamento. Para tanto, foram realizadas quatro coletas de lixiviado no período entre fevereiro de 2008 a março de 2009.

A caracterização dos parâmetros físico-químicos das amostras do lixiviado pode ser vista na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Caracterização do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho

Parâmetros	Faixa	Valor Médio das coletas de fevereiro/2008 a março/2009
pH	8,0 - 9,1	8,6
Alcalinidade Total (mg $CaCO_3$/L)	2640 - 4390	3515
Nitrogênio Amoniacal (mg[N-NH_3]/L)	670 - 1243	957
Cloretos (mg/L)	2330 - 2653	2492
Fósforo Reativo Dissolvido (mg/L)	5,6 - 7,7	6,7
Sólidos Totais (mg/L)	2723 - 7270	4997
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	45 - 125	85
COT (mg/L)	827 - 966	827
DQO (mg/L)	1975 - 4563	3269
DBO_5 (mg/L)	51 - 157	104
DBO_5/DQO	0,03 – 0,05	0,04
Turbidez (NTU)	55 - 113	84
Condutividade (mS/cm)	14 -16	15
Mg (mg/L)	2 - 57	30

A etapa de remoção da amônia do lixiviado do AMG já havia sido estudada pelos processos de arraste com ar (MOURA, 2008) e precipitação de

estruvita (SCHILLING, 2008), sendo este último o método utilizado neste trabalho.

Pela Tabela 5.1 é possível confirmar a elevada concentração de material recalcitrante e altos teores de amônia que determinam a característica tóxica ao lixiviado. A baixa biodegradabilidade deste efluente é evidenciada pela baixa razão DBO_5/DQO.

A variação observada nos parâmetros monitorados é devida principalmente a fatores climatoambientais, principalmente relacionados com o regime pluviométrico. Nas coletas realizadas nos períodos chuvosos, observou-se redução nos teores de amônia e DQO.

O pH das amostras apresentaram valores próximos, mesmo sendo coletadas em períodos diferentes.

O pH básico, quando comparado a lixiviado de aterros novos, e a razão de biodegradabilidade inferior a 0,22 confirmam as informações apresentadas na literatura por Kjeldsen *et al.* (2002) e Rivas *et al.* (2004) que correlacionam estas características com lixiviado estabilizado e com reduzida biodegradabilidade.

O elevado valor referente à DQO correspondente ao material orgânico recalcitrante o que torna o lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho resistente à biodegradação (MORAIS, 2005).

Dos parâmetros analisados, verifica-se o teor elevado de nitrogênio amoniacal, o que pode causar toxicidade à atividade biológica, indicando a necessidade de sua remoção antes de um processo biológico, para que os microrganismos que degradam a matéria orgânica não tenham seu metabolismo afetado pelo efeito tóxico da amônia.

Altas concentrações de nitrogênio amoniacal presentes no lixiviado podem ser consequência da degradação biológica de aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados, durante a fase acetogênicas, podendo ocorrer elevadas concentrações de amônia (EDUARDO, 2007).

O pH e a alcalinidade do lixiviado, que será lançado no corpo receptor, devem ser controlados, para não propiciar condições favoráveis para o surgimento de amônia na forma tóxica, pois a alcalinidade e o pH afetam o equilíbrio da amônia (ionizada ou não). O controle do lançamento no tocante a

amônia pode evitar também os riscos de eutrofização (SILVA, 2002; CLEMENT & MERTIN, 2005).

5.2 REMOÇÃO DA AMÔNIA E ENSAIO DE BIOTRATABILIDADE

5.2.1 Precipitação da amônia na forma de estruvita

A Tabela 5.2 mostra a caracterização do lixiviado tratado após precipitação da amônia na forma de estruvita.

Observa-se que a concentração de fósforo dissolvido aumentou substancialmente de 6,7 mg/L para 22 mg/L. Na reação de precipitação da estruvita o excesso estequiométrico de fosfato adicionado (quantidade necessária para que o pH inicial alcançasse pH 4,0), pode não ter sido totalmente utilizado para a formação do precipitado de estruvita ficando disponível na sua forma solúvel no lixiviado tratado. Para um tratamento biológico posterior, este excesso residual de fósforo pode contribuir para o processo.

Após a reação, a amostra apresentou uma coloração um pouco mais clara, como pode ser observada na Figura 5.1 caracterizando provavelmente uma redução na concentração de matéria orgânica dissolvida, representada por uma pequena redução da DQO (2,5%) e mais significativa da turbidez (57,5%).

A relação DBO_5/DQO apresentou ligeiro aumento (de 0,04 para 0,1), porém ainda característica de um efluente pouco biodegradável.

O resultado para cloreto não mudou em relação ao lixiviado bruto.

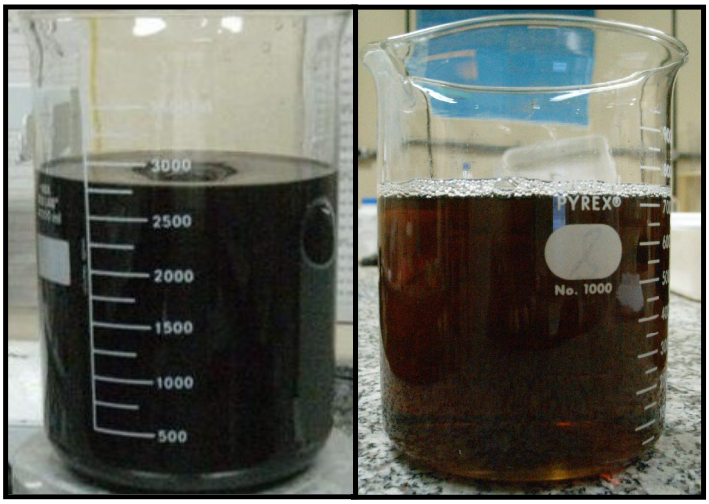
Apesar de conter um excesso estequiométrico de 200% de magnésio, isto não comprometeu a qualidade do efluente em relação à presença de magnésio no final da reação.

Estudos realizados (SCHILLING, 2008) confirmam que até 90% de toda a amônia contida no lixiviado pode ser eliminada através da precipitação da estruvita utilizando-se excesso de 75% de fosfato, 200 % de magnésio e com pH de precipitação no valor de 9. Este valor de remoção também foi alcançada por Li *et al.* (1999), Li e Zhao (2003), Calli *et al.* (2005) e Kim *et al.* (2007), utilizando outras condições em outros lixiviados.

Tabela 5.2: Caracterização do lixiviado com a amônia previamente removida através da precipitação da estruvita (média das coletas)

PARÂMETRO	BRUTO	TRATADO	REMOÇÃO (%)	UNIDADE
pH	8,6	9,0	-	-
Alcalinidade	3515	785	78	mg/L
Nitrogênio Amoniacal [N-NH_3]	957	82	92	mg/L
Cloreto	2492	2602	-	mg/L
Fósforo Reativo Dissolvido	6,7	22	-	mg/L
Sólidos Suspensos Totais	140	85	39	mg/L
Sólidos Suspensos Voláteis	85	45	47	mg/L
COT	827	675	18	mg/L
DQO	3269	3186	3	mg/L
DBO	104	310	-	mg/L
DBO_5/DQO	0,04	0,1	-	-
Turbidez	84	48	43	NTU
Condutividade	15	12	20	mS/cm
Mg	30	ND*	100	mg/L

ND* - Não detectado



(a) (b)

Figura 5.1: (a) Lixiviado bruto; (b) Lixiviado tratado após remoção da amônia por precipitação da estruvita

Mesmo após o tratamento, alguns parâmetros do lixiviado tratado encontram-se acima dos padrões de descarte definidas pelas legislações vigentes, portanto ainda não é possível descartá-lo num corpo d´água. As concentrações limites para descarte em corpos d'água de amônia e fósforo total, definidas pela NT-202.R-10 de dezembro de 1986, são de 5 mg/L e 1 mg/L respectivamente (FEEMA, 1986).

Para avaliar se a remoção de amônia traz uma melhora no tratamento biológico, foi realizado um ensaio de tratabilidade com o lixiviado bruto e o tratado após a precipitação.

5.2.2 Tratabilidade Biológica do lixiviado após remoção da amônia

O teste de tratabilidade biológica foi realizado com a amostra de lixiviado bruto e tratado (com amônia previamente removida). A biomassa utilizada foi previamente aclimatada para este ensaio conforme descrito no item 4.3.2.1.

Após aclimatação da biomassa, o teste foi conduzido em um período de 48 horas com aeração contínua em reatores de 1 litro contendo lixiviado bruto e tratado. Para cada amostra, foram realizados ensaios com diferentes proporções de lodo, 5 e 20%.

Os resultados dos ensaios de tratabilidade biológica estão mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3 (pH), 5.4 e 5.5 (DQO), 5.6 e 5.7 (remoção da DQO), 5.8 e 5.9 (amônia), 5.10 (SST) e 5.11 (SSV).

Na amostra com lixiviado tratado, o pH foi ajustado antes do ensaio adicionando ácido fosfórico até pH próximo a 7, visando suprir fósforo e pH favorável à atividade dos microrganismos.

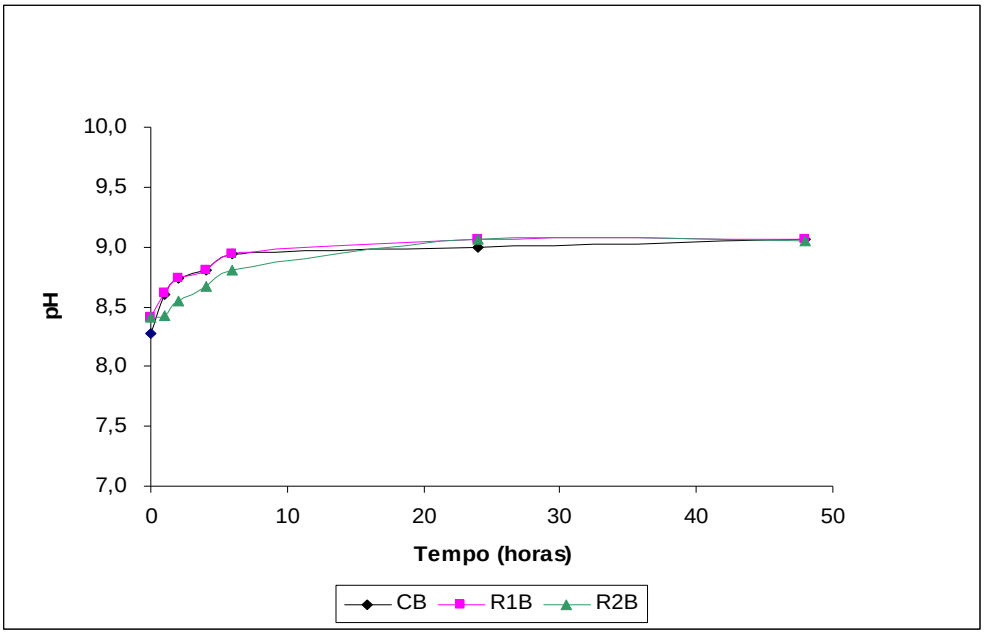


Figura 5.2: Monitoramento do pH em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto

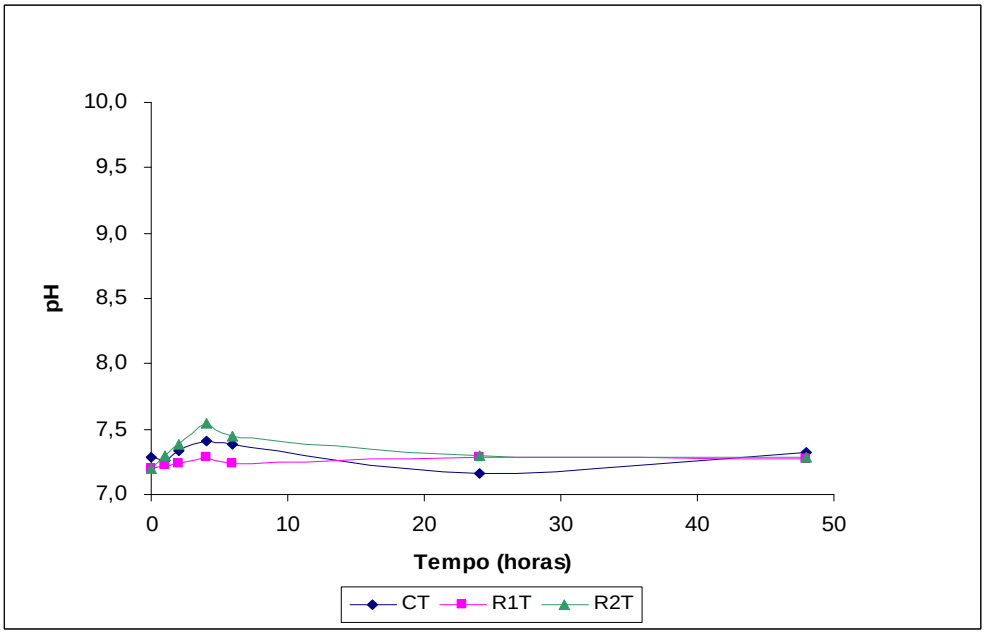


Figura 5.3: Monitoramento do pH em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

Pelos gráficos das Figuras 5.2 e 5.3 é fácil notar que houve um ligeiro aumento no pH das amostras tanto bruta quanto tratada. O aumento do pH em ambas as amostras pode ter ocorrido devido ao processo de arraste de CO_2 através da aeração contínua que, aos poucos, elimina a alcalinidade do lixiviado gerando um aumento do pH. O aumento mais significativo foi na amostra bruta, provavelmente devido a maior alcalinidade que esta amostra apresenta em relação à amostra após a precipitação da estruvita. Na amostra tratada houve aumento do pH no início até aproximadamente 6 horas de reação e após este período com a redução da alcalinidade o pH diminuiu, levando à estabilidade.

De acordo com os resultados de DQO, pelas Figuras 5.4 e 5.5, observa-se que no lixiviado bruto ocorreu redução da DQO seguido de um aumento, e ficou no fim do período com o valor de DQO estável. Para o lixiviado tratado após remoção da amônia, a maior redução da DQO se deu com as amostras contendo 20% de lodo, talvez porque tivessem maior concentração de microrganismos para decompor a matéria orgânica e menor concentração de amônia no meio.

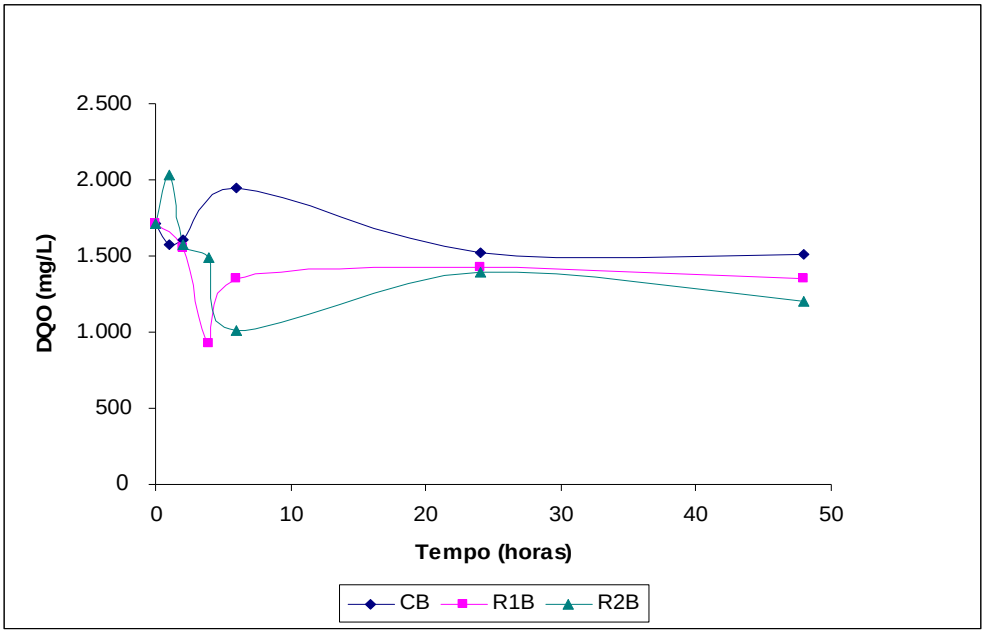


Figura 5.4: Monitoramento de DQO em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto.

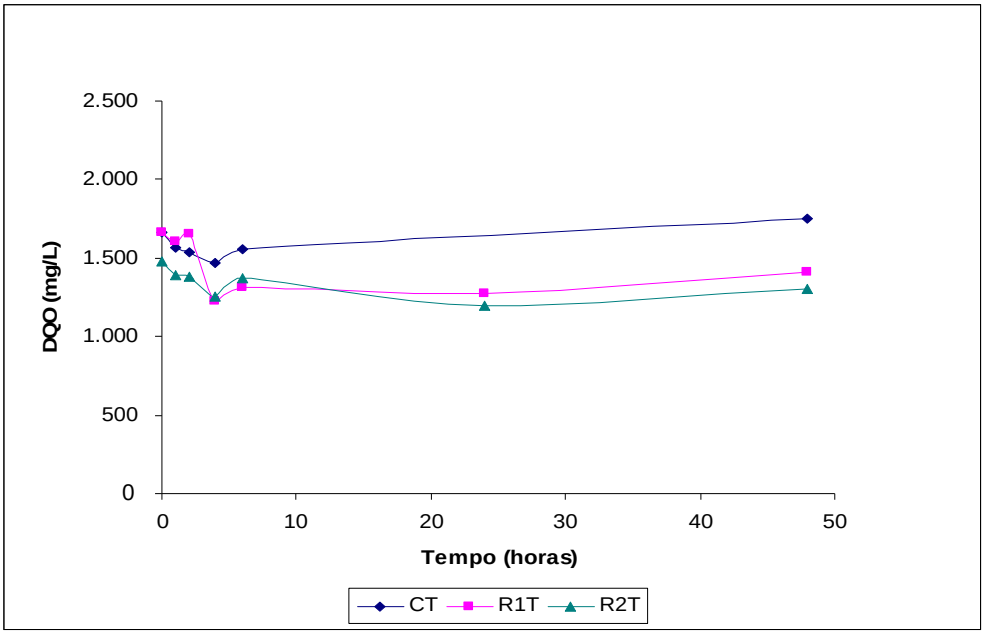


Figura 5.5: Monitoramento de DQO em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

A Figura 5.6 apresenta o resultado para a remoção da DQO no lixiviado bruto. É possível notar a pequena redução da DQO. No início do ensaio, nas alíquotas referente às do tempo de 1 e 2 horas, observa-se um aumento na sua remoção e, em seguida uma diminuição e, após algum tempo, manteve-se constante. Isso pode ter ocorrido devido a toxicidade presente no efluente que prejudicou o processo.

Na Figura 5.7 tem-se o resultado para remoção da DQO para o lixiviado tratado. Neste caso, a remoção da DQO se mostrou relativamente constante na faixa de entre 20 e 30% para as amostras com 5% e 20% de biomassa, sendo a menor remoção da DQO foi para o controle tratado.

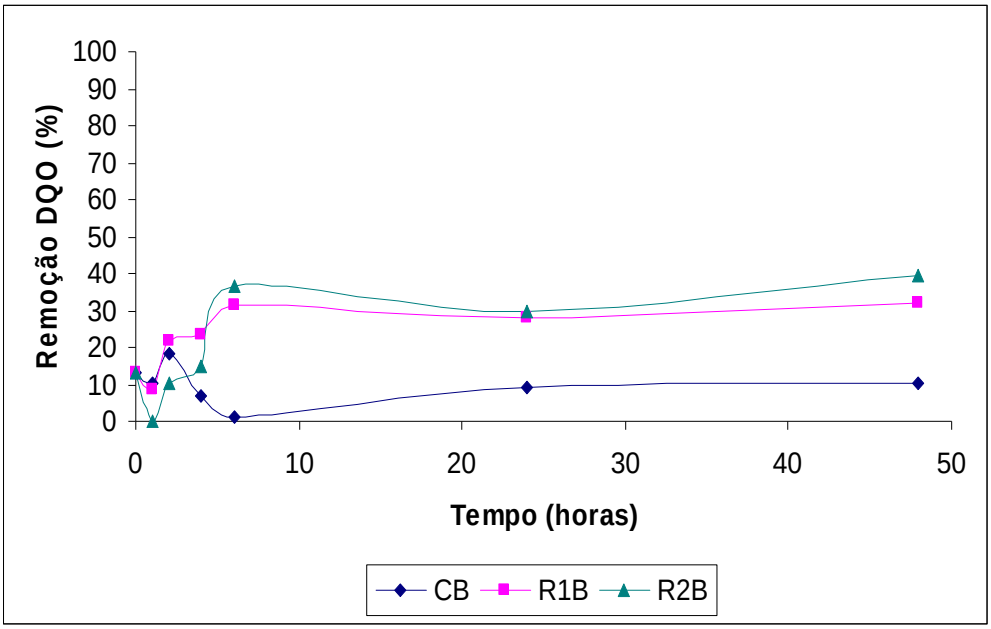


Figura 5.6: Monitoramento da remoção de DQO em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto.

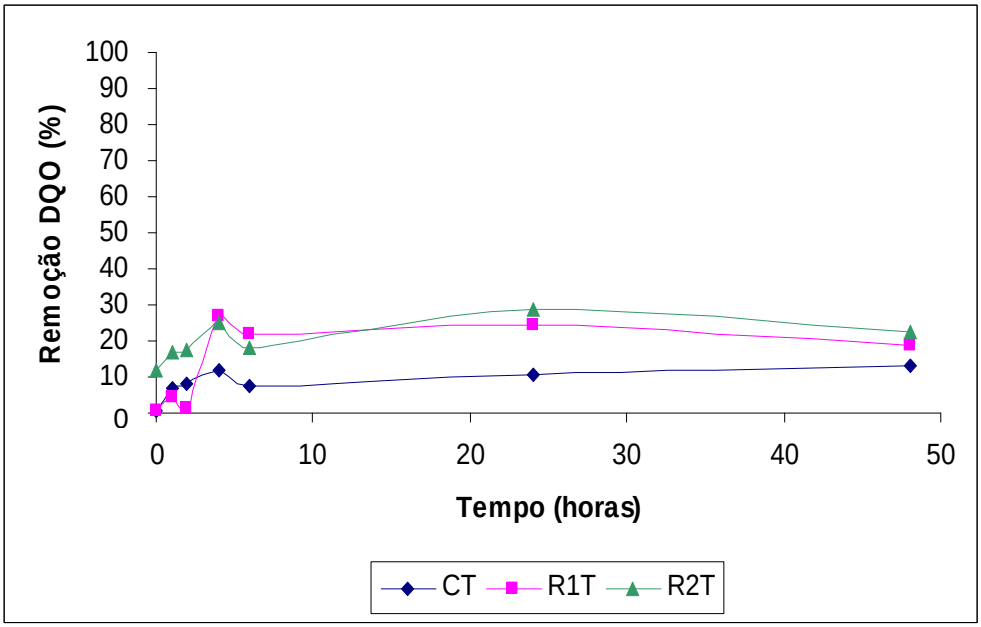


Figura 5.7: Monitoramento de remoção de DQO em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

Durante o ensaio de tratabilidade biológica foi acompanhada a quantidade de amônia nas amostras e apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9, nas amostras de lixiviado bruto e após a precipitação da estruvita, respectivamente.

Percebe-se que ocorreu redução na quantidade de amônia no lixiviado bruto e tratado. No lixiviado tratado maiores remoções foram observadas na amostra em que o reator continha 5% de biomassa e no bruto com a amostra contendo 20% de biomassa aclimatada.

Pelas baixas remoções de matéria orgânica alcançadas (Figuras 5.4 e 5.5), pode-se inferir que a amônia tenha sido removida provavelmente por arraste e/ou adsorção no lodo e não por nitrificação. O aumento do pH (observado pelas Figuras 5.2 e 5.3) favorece o processo de arraste e remoção da amônia na sua forma livre (NH_3).

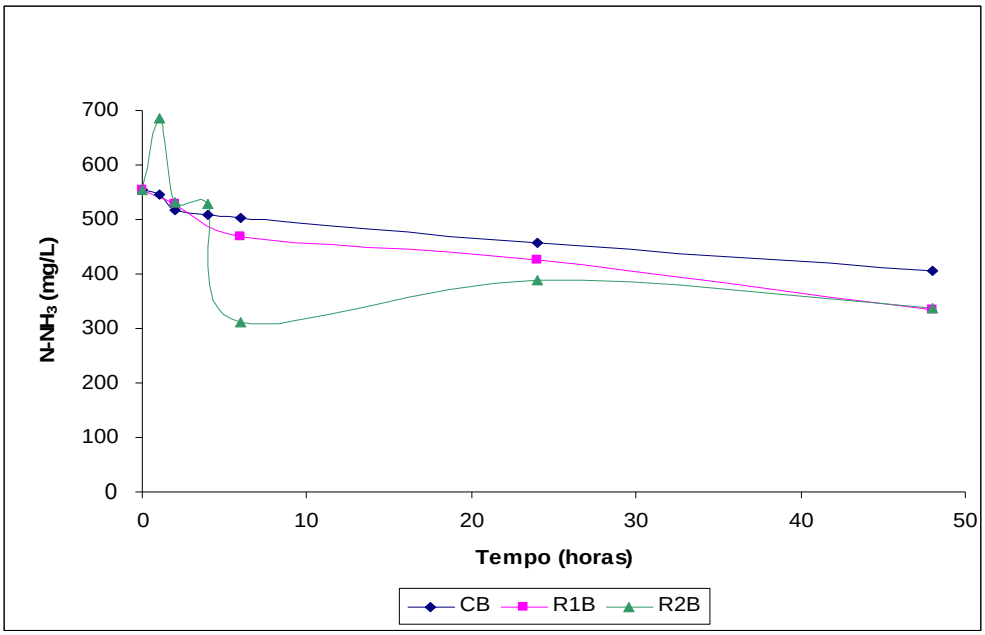


Figura 5.8: Monitoramento de N-NH_3 em relação ao tempo para lixiviado bruto durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto.

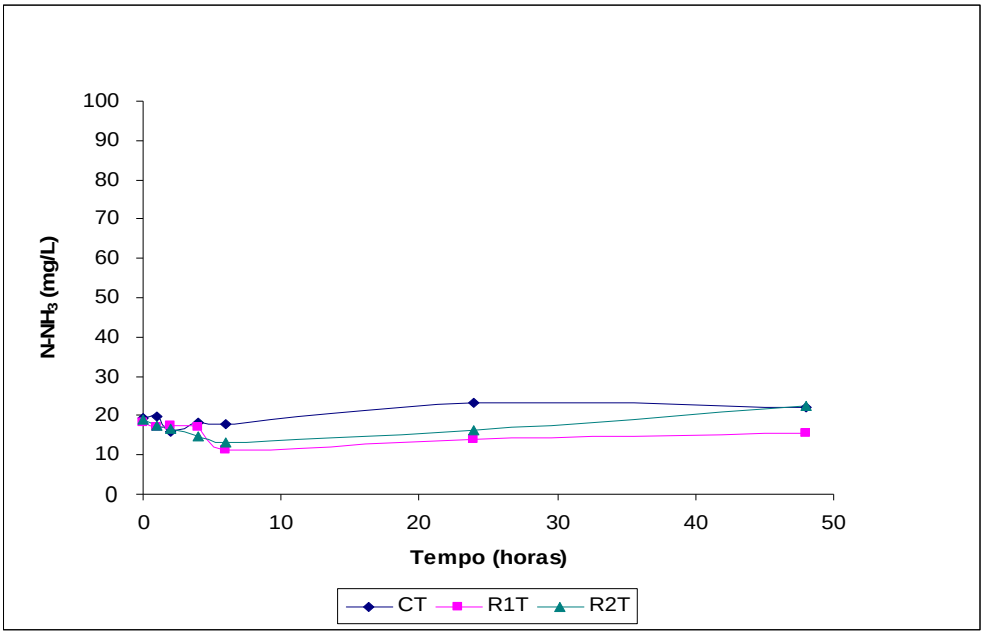


Figura 5.9: Monitoramento de N-NH_3 em relação ao tempo para lixiviado tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

Pelos gráficos das Figuras 5.10 observa-se que nos controles bruto e tratado, as quantidades de Sólidos Suspensos Totais (SST) foram mantidas praticamente constantes, provavelmente devido à quantidade insuficiente de microrganismos no meio que pudessem degradar a matéria orgânica, indicativo da não ocorrência de crescimento da biomassa.

Nos reatores com lixiviado bruto, pode-se observar que com 20% de lodo houve inicialmente o crescimento dos microrganismos demonstrado pelo aumento de SST (Figura 5.10) com provável remoção de matéria orgânica e assimilação de nutriente através da DQO, porém após esse período houve uma queda brusca do nível de sólidos mostrando que o meio não era favorável. Já na amostra com lixiviado tratado, tanto na proporção de 5% v/v quanto 20% v/v de lodo ocorreu queda mais acentuada no teor de sólidos, podendo ser um indicativo da recalcitrância do efluente aos microrganismos.

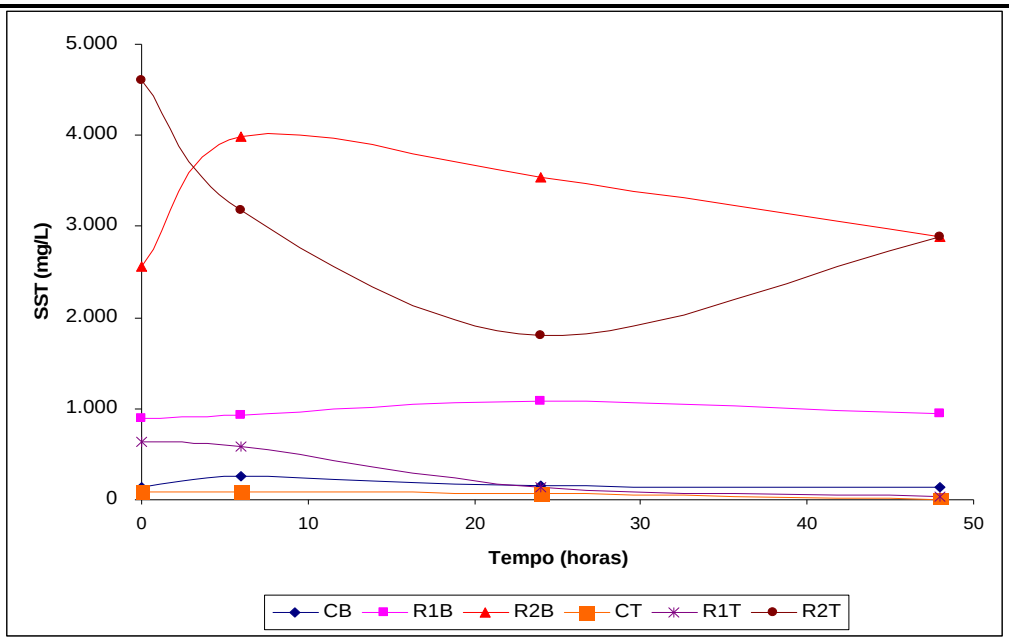


Figura 5.10: Monitoramento do SST para lixiviado bruto e tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

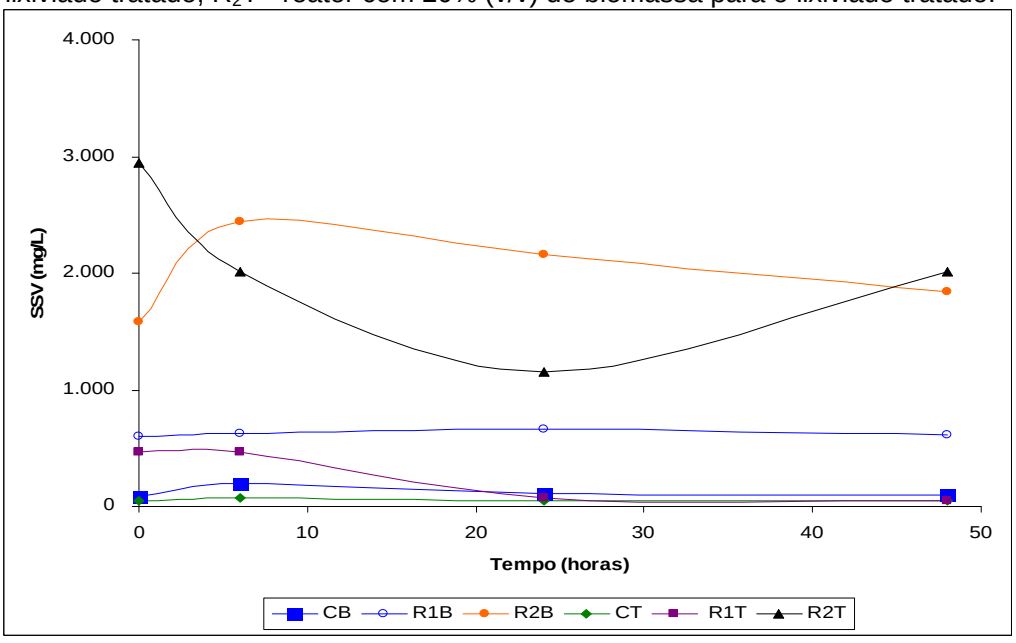


Figura 5.11: Monitoramento do SSV para lixiviado bruto e tratado após remoção da amônia durante ensaio de tratabilidade biológica. C_B: reator controle para o lixiviado bruto sem biomassa; R_1B= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; R_2B= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado bruto; C_T: reator controle para o lixiviado tratado sem biomassa; R_1T= reator com 5% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado; R_2T= reator com 20% (v/v) de biomassa para o lixiviado tratado.

Observando-se o comportamento dos Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) apresentado na Figura 5.11, verifica-se que apresenta o mesmo comportamento do SST (Figura 5.10).

Em relação à sedimentação do lodo durante os ensaios, através da observação visual, o lodo em contato com o lixiviado bruto apresentou baixas condições de sedimentação e ainda ocasionou a diminuição dos microrganismos em decorrência da sua toxicidade. Os valores de sólidos suspensos totais e voláteis (Figuras 5.10 e 5.11) indicaram que ao invés de ocorrer crescimento de biomassa, ocorreu significativa redução, mesmo para amostra sem amônia.

O resultado da análise da DBO mostra que não houve melhora na biodegradabilidade do efluente ao submetê-lo aos ensaios de tratamento biológico como pode ser observada na Tabela 5.3.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados para DBO_5 após ensaio de biotratabilidade.

Tabela 5.3: Análise da DBO_5 após ensaio de biotratabilidade

Amostra	**DBO_5 (mg/L)**
Bruta	36,7
Tratada pós estruvita	29,8
C_1B	34,5
R_1B	33,5
R_2B	29,3
C_1T	26,4
R_1T	19,8
R_2T	23

Observa-se que o valor da DBO para a amostra sem tratamento apresenta um valor bem próximo ao da amostra após tratamento biológico, uma vez que a amostra bruta apresentava DBO_5 de 36,7 mg O_2/L e a DBO_5 da amostra tratada após remoção da amônia era 29,8 mg O_2/L. Dessa forma, o ensaio biológico não exerceu grande influência na DBO_5.

Após a remoção do nitrogênio amoniacal, a elevada concentração de sais que permanece no lixiviado pode ter influenciado na baixa biodegradabilidade e na dificuldade de remoção da matéria recalcitrante.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que o ensaio de tratabilidade biológica não atingiu eficiência de tratamento satisfatória para descarte do efluente (DQO < 200 mg/L). Isto pode estar associada à recalcitrância do lixiviado, relacionada com a idade do aterro, o que nos remete que o problema do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho não está apenas na concentração de amônia, e sim em uma soma de fatores que inclui a elevada concentração de matéria orgânica e inorgânica presente no lixiviado.

Além do mais, os resultados apresentados confirmam que, no caso do lixiviado do Aterro de Gramacho, os testes de tratabilidade evidenciam que o processo biológico não deve constituir a primeira etapa da seqüência de tratamentos deste efluente, pois o tratamento biológico não foi eficiente na remoção de compostos orgânicos e está de acordo com os estudos realizados por Cammarota *et al.* (1994).

Com a finalidade de adequar o lixiviado em melhores condições para o tratamento biológico, optou-se por realizar o Processo Oxidativo Avançada (POA) utilizando o Reativo de Fenton como pré-tratamento.

5.3 REMOÇÃO DA AMÔNIA E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA BIOLÓGICO

Foi utilizado o Processo de Fenton como pré-tratamento do lixiviado após remoção da amônia na tentativa de aumentar a biodegradabilidade do mesmo.

Os ensaios para determinação das melhores condições foi dividida em quatro etapas e efetuadas em béquer de 500 mL de capacidade, contendo 300 mL de amostra.

5.3.1 1ª Etapa de Ensaios

Durante a primeira etapa de ensaios, o parâmetro avaliado foi a determinação da melhor relação Fe/H_2O_2. O tempo de reação e o pH foram previamente estabelecidos como 2 horas e 3, respectivamente.

De acordo com Neyens (2003), a concentração de ferro (Fe^{2+}) é uma variável muito importante para o Sistema Fenton, pois é o catalisador responsável na formação dos radical hidroxila, a partir do H_2O_2.

Conforme dito anteriormente, os parâmetros monitorados nessa etapa foram a concentração residual de peróxido de hidrogênio e a DQO. O peróxido de hidrogênio residual para acompanhar a sua presença que poderia dar continuidade à reação de Fenton e a DQO para avaliar a eficiência de remoção da matéria orgânica.

Dessa forma, o gráfico de Figura 5.12 mostra o resultado referente ao H_2O_2 residual das reações.

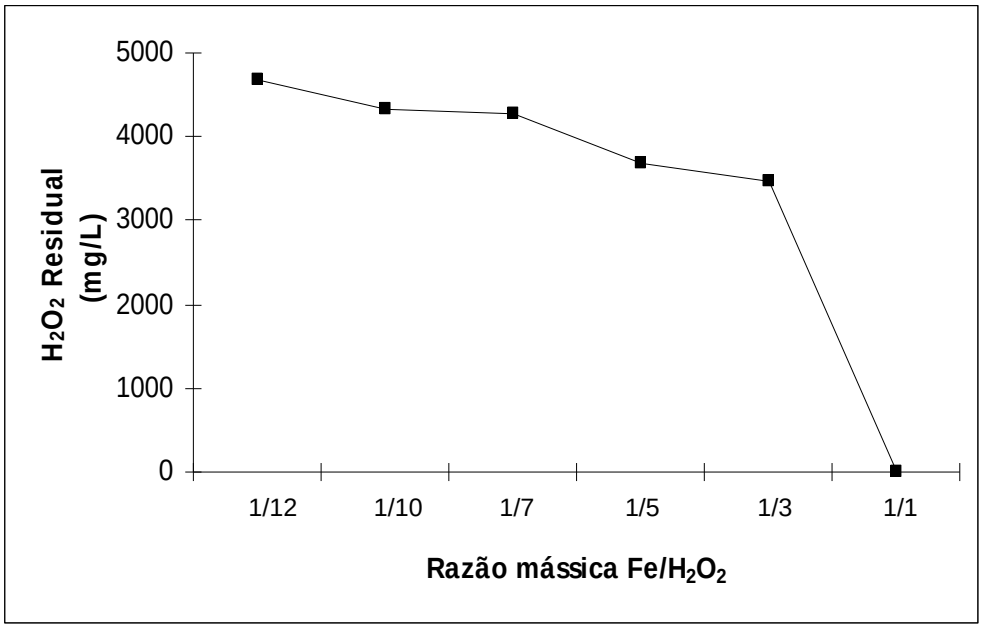


Figura 5.12: Concentração do H_2O_2 residual, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação mássica Fe/H_2O_2 mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L.

O acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio residual também foi importante para prever a necessidade da sua degradação para posterior análise de DQO, em decorrência do peróxido de hidrogênio ocasionar

interferência na análise da DQO. Inicialmente foi utilizado o hipoclorito de sódio, mas não se obteve bons resultados devido a necessidade de grande quantidade de NaClO a ser adicionada ao final do ensaio o que ocasionou um aumento na diluição da amostra, que pode levar a uma interferência na análise e um erro maior dos resultados.

Pela Figura 5.12, observa-se que na razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1, o residual de H_2O_2 no final de 2 horas de reação foi muito baixo. Isso pode ser um indicativo da participação do Fe^{2+} de forma mais efetiva na Reação de Fenton. Entretanto, também devem ser consideradas outras possíveis reações de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os resultados da DQO após 2 horas de reação em função da razão Fe/H_2O_2 são mostrados na Figura 5.13, considerando uma DQO inicial de 3186 mg/L.

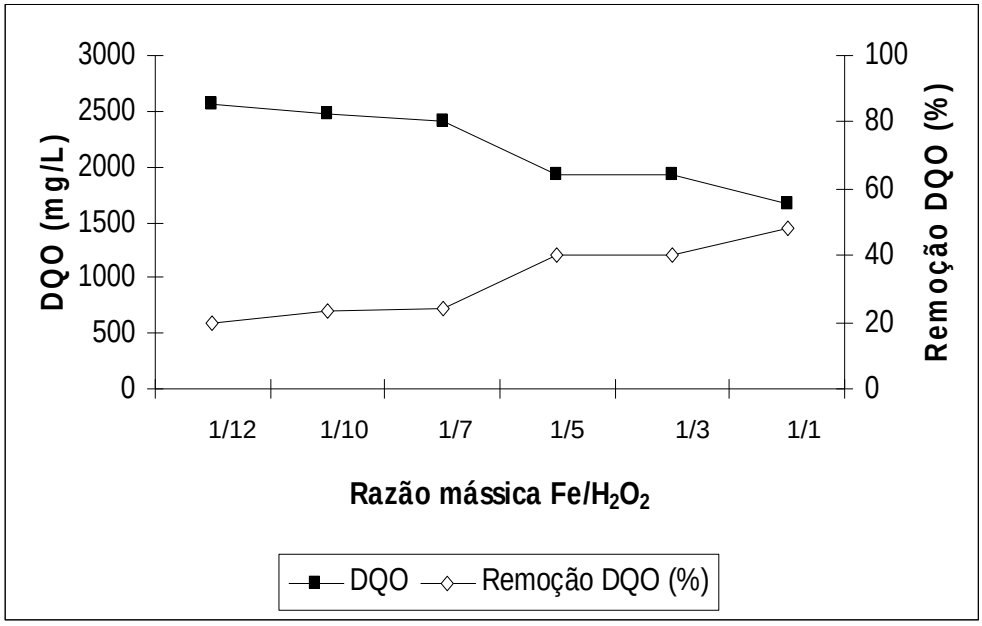


Figura 5.13: Concentração da DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação mássica Fe/H_2O_2 mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L.

Pela Figura 5.13, observa-se que foi possível obter uma remoção de DQO de 48% na relação mássica Fe/H_2O_2 =1/1, sendo o melhor resultado obtido. A partir da relação de 1/5, ocorreu uma diminuição da degradação da DQO em 2 horas de reação. Isto pode estar associado ao excesso de peróxido

de hidrogênio em relação ao ferro, o que não propicia à formação de radical hidroxila. Maiores remoções da DQO em 2 horas de reação foram obtidas com as relações mássicas 1/1, 1/3 e 1/5.

Entretanto, apesar da razão Fe/H_2O_2 igual a 1/1 ter dado o melhor resultado de remoção da DQO, a quantidade de ferro adicionado é muito grande o que ocasionará em uma maior geração de lodo. Por isso, novas condições foram testadas com intuito de melhorar a eficiência do processo da relação 1/3.

Essas novas condições foram:

- Adicionar o H_2O_2 em forma escalonada e de 30 em 30 minutos no decorrer das 2 horas de reação, na tentativa de melhorar o uso do H_2O_2 de forma mais eficiente na reação;
- E utilizar como H_2O_2 inicial a quantidade residual da melhor condição que foi de 3470 mg/L, referente a razão Fe/ H_2O_2 = 1/3, para verificar se uma menor concentração de H_2O_2 reduziria a concentração de H_2O_2 residual com melhor desempenho.

A Tabela 5.4 apresenta o resultado para a concentração residual de H_2O_2 e a Tabela 5.5 mostra o resultado da concentração da DQO, em 2 horas de reação, para as novas condições estudadas.

Tabela 5.4: Resultado da concentração de H_2O_2 residual para as novas condições, em pH = 3, mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L.

Razão mássica Fe/H_2O_2	H_2O_2 residual	Consumo de H_2O_2 (%)
1/3*	450	93,40%
1/3**	400	88,50%

Tabela 5.5: Resultado da concentração da DQO para as novas condições, após 2 horas de reação e em pH = 3, mantendo-se constante a concentração de H_2O_2 inicial = 6770 mg/L.

Razão mássica Fe/H_2O_2	DQO (mg/L)	Remoção da DQO (%)
1/3*	2830	11
1/3**	2295	28

Na Tabela 5.5 observa-se que ao adicionar o volume total de peróxido de hidrogênio ao longo das 1 hora e 30 minutos da reação não ocasionou melhoria na remoção da DQO, bem como as possibilidades da continuidade da reação de oxidação com o aproveitamento do residual de peróxido de hidrogênio (1/3**).

Apesar dos melhores resultados de remoção da DQO ainda apresentarem concentrações de DQO acima de 1700mg/L (Fe/H_2O_2 = 1/1 e tempo = 2h), tentou-se avaliar as demais variáveis do processo para verificar se ocorreria melhora na degradação da matéria orgânica.

5.3.2 2ª Etapa de Ensaios

Nesta etapa, buscou-se determinar a melhor dosagem de peróxido de hidrogênio na remoção da DQO, usando-se a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1, obtida na etapa anterior.

Neste ensaio foi mantido um valor constante da razão Fe/H_2O_2, variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio. Para tanto, foram acompanhados os parâmetros DQO, H_2O_2 residual e a DBO. O pH foi mantido em 3 e o tempo de reação, em 2 horas. A temperatura da reação foi a ambiente.

A Figura 5.14 apresenta o resultado de H_2O_2 residual em função da concentração de H_2O_2 e a Figura 5.15 tem-se os resultado para a DQO em função da concentração de H_2O_2.

As reações referentes à quantidade estequiométrica, 6770 mg/L de H_2O_2, e com a metade da estequiométrica, 3385 mg/L de H_2O_2, obtiveram resultados mais satisfatórios, com menor quantidade de peróxido residual.

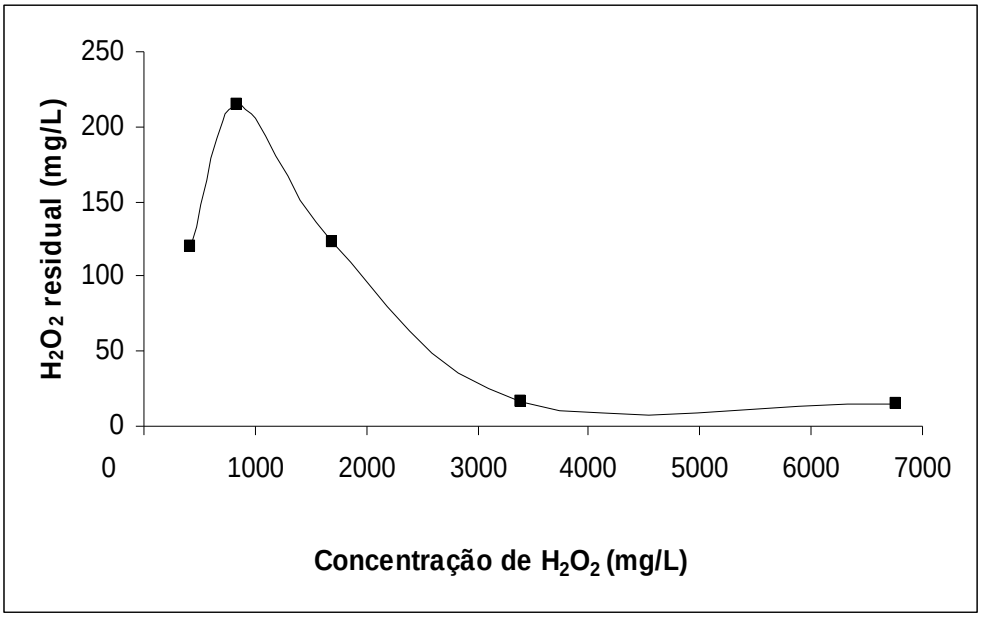


Figura 5.14: Concentração do H_2O_2 residual, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1.

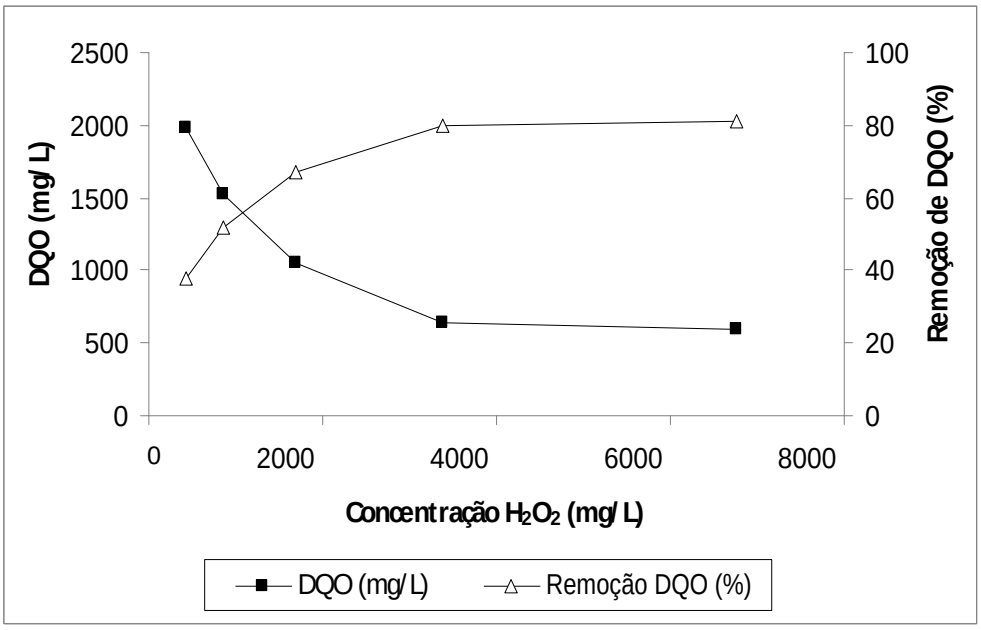


Figura 5.15: Concentração da DQO e remoção da DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1.

As reações correspondentes à metade estequiométrica e a estequiométrica foram as que obtiveram melhores remoções da DQO, respectivamente 80% e 81%.

A Figura 5.16 mostra o resultado da evolução da DBO e da razão DBO/DQO em função da concentração de H_2O_2. Os resultados indicam uma melhor relação DBO/DQO de 0,2 na razão Fe/H_2O_2 = 1/1 e quantidade de H_2O_2 estequiométrica.

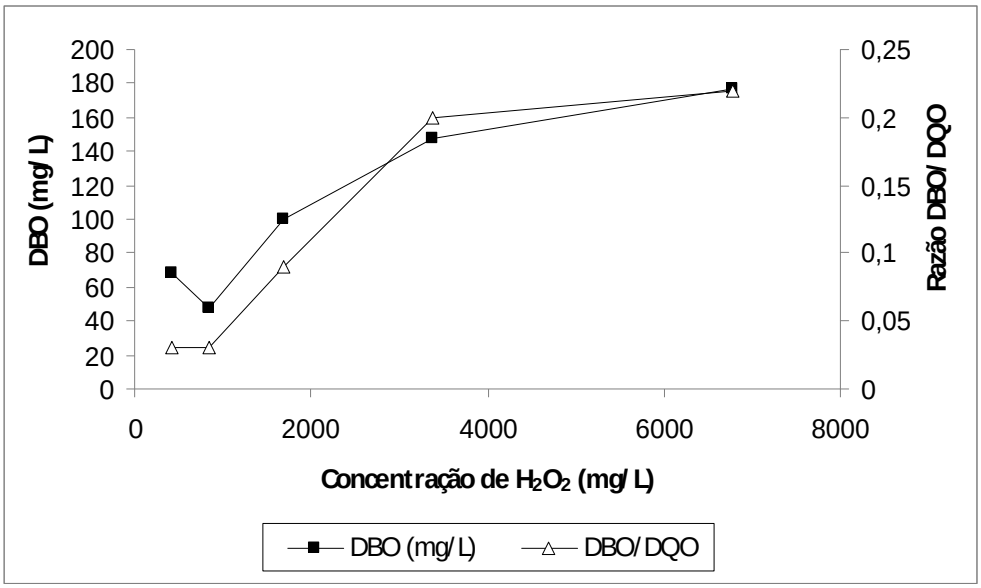


Figura 5.16: Resultado da evolução da DBO e relação DBO/DQO, após 2 horas de reação e em pH = 3, em função da relação concentração de H_2O_2 mantendo-se constante a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1.

Para que determinado efluente seja submetido a um tratamento biológico, uma razão DBO/DQO = 0,3 é considerada como um referencial mínimo de biodegradabilidade (Karrer *et al.,* 1997; Marco *et al.,* 1997).

Optou-se pela reação onde foi utilizada uma quantidade de H_2O_2 igual a 3385 mg/L para dar continuidade ao processo, onde foi obtida melhor concentração final de DBO igual a 148 mg/L.

5.3.3 3ª Etapa de Ensaios

Nesta etapa foi avaliada a cinética de remoção da DQO nas condições favoráveis da razão Fe/H_2O_2 e quantidade de H_2O_2 obtidas respectivamente nas etapas 1 e 2.

A Figura 5.17 mostra o resultado da DQO e da remoção da DQO em função do tempo de reação.

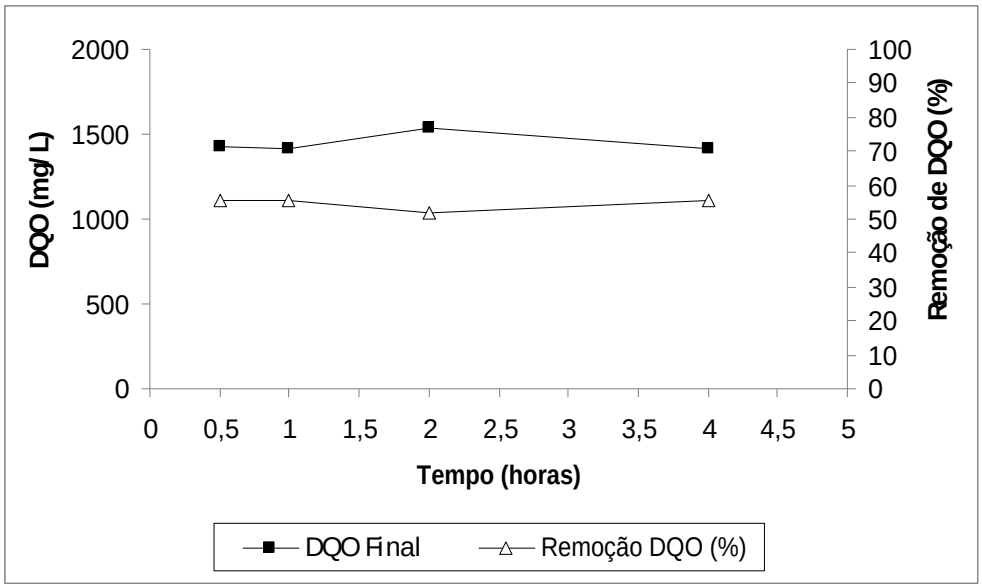


Figura 5.17: Resultado da remoção da DQO em relação ao tempo, para pH = 3, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L

Pela Figura 5.17 nota-se que a partir de 30 minutos de reação a remoção da DQO ficou estabilizada, indicando que a reação de Fenton ocorre principalmente nos primeiros 30 minutos, com 55% de remoção de DQO.

A Figura 5.18 apresenta o resultado para a concentração de H_2O_2 residual obtida em relação ao tempo de reação e observa-se que após 30 minutos de reação a concentração permanece praticamente constante.

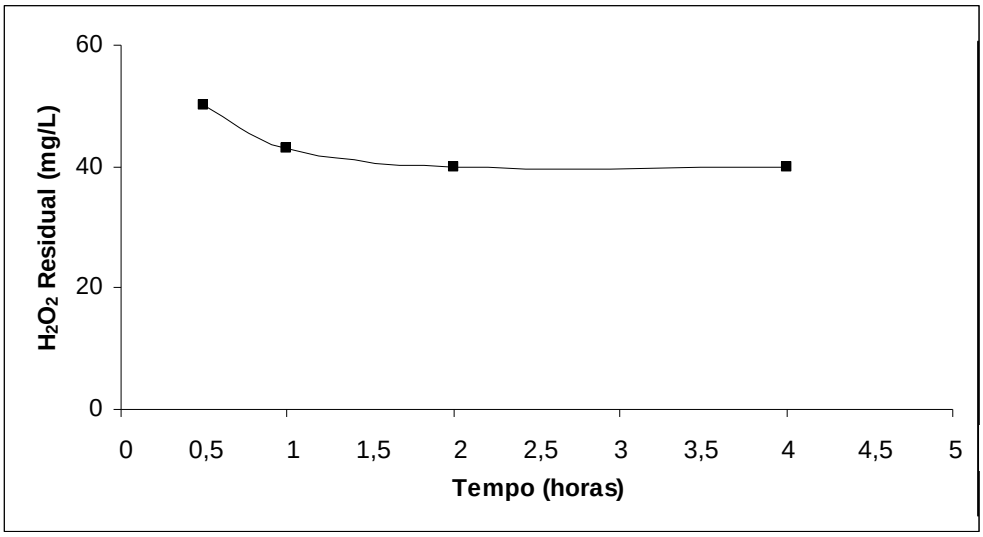


Figura 5.18: Resultado da concentração de H_2O_2 residual obtida em relação ao tempo de reação, para pH = 3, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L.

5.3.4 4ª Etapa de Ensaios

Com os melhores resultados obtidos nas etapas anteriores, a 4ª etapa teve o objetivo de avaliar o efeito do pH na remoção de DQO.

Nesta etapa devem ser considerados os seguintes fatores:

1. A reação de Fenton deve ser processada em pH ácido, de maneira a se evitar a precipitação de óxidos férricos.

2. É aceito que as formas químicas em que o ferro se encontra quando os valores de pH estão próximos de 4 favorecem o processo em questão;

3. Diminuir o pH das amostras de lixiviado a valores inferiores a 4 é bastante difícil em função de efeitos tamponantes que são característicos da matriz.

Em função do acima exposto, os ensaios foram realizados variando-se o pH da reação de 2 para 4 nas melhores condições obtidas nas etapas anteriores:

- Fe/H_2O_2 = 1/1;
- Concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L;
- Tempo de reação = 30 minutos.

Na Figura 5.19 é apresentado o resultado da concentração de H_2O_2 residual em função do pH.

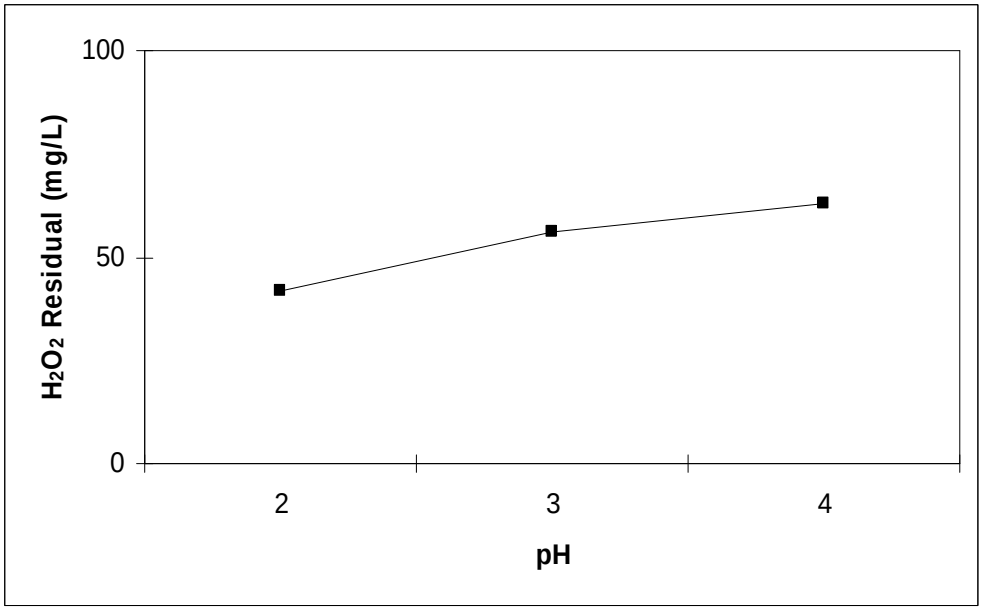


Figura 5.19: Resultado da concentração de H_2O_2 residual em função do pH, após 30 minutos de reação, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L.

Pela Figura 5.19, pode-se observar que a concentração residual de H_2O_2 é menor em pH 2, embora a diferença em relação ao pH 3 não seja grande.

Em relação à DQO, os resultados destes ensaios estão apresentados na Figura 5.20.

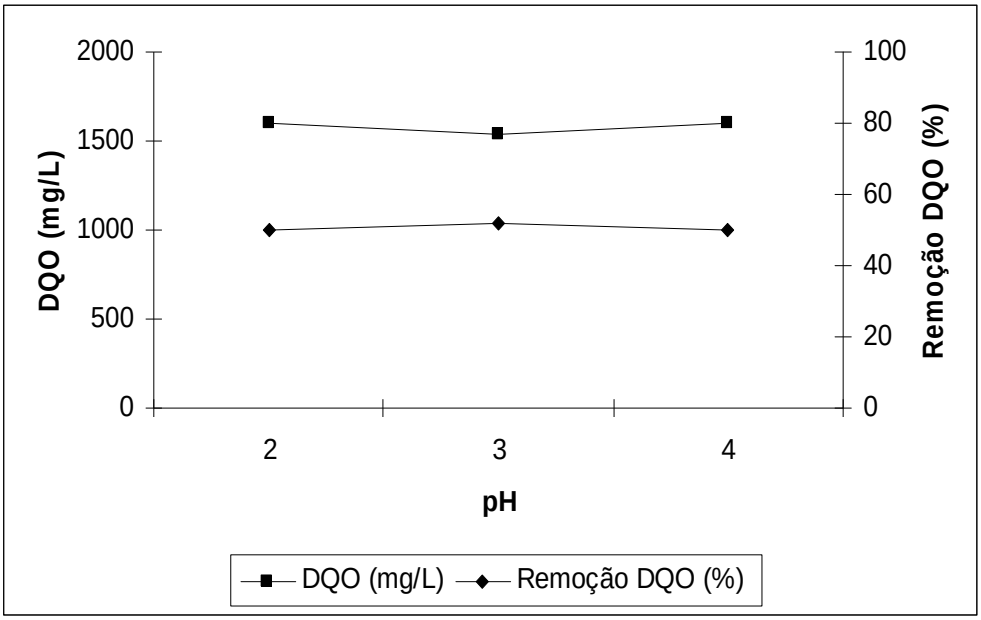


Figura 5.20: Resultado da DQO em função do pH, após 30 minutos de reação, mantendo-se constantes a razão mássica Fe/H_2O_2 = 1/1 e concentração de H_2O_2 = 3385 mg/L.

Observa-se que em pH 3 houve um leve aumento de remoção de DQO, em comparação com os valores de pH de 2 e 4.

Apesar desta diferença ser pequena, este resultado está de acordo com outros trabalhos onde encontraram pH igual a 3 favorável à Reação de Fenton (CASTRO & FARIA, 2001).

A pequena redução na remoção de DQO em pH 2 pode está associada à presença de maior quantidade de H^+ que pode provocar a decomposição de H_2O_2, como pode ser visto pela equação 5.2.

$$2\ Fe^{2+}_{(aq)} + H_2O_{2\,(l)} + 2\ H^+_{(aq)} \longrightarrow 2\ Fe^{3+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad \textbf{(5.1)}$$

A redução da eficiência da reação para valores de pH superiores a 4 deve-se à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas – $Fe(OH)_3$. Estas espécies decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação dos radicais hidroxil. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção dos radicais hidroxil.

Como já era esperado, o pH 3 respondeu satisfatoriamente, com melhores remoções da DQO e menor concentração de H_2O_2 residual (Figura 5.21) e foi considerado como melhor resultado.

A Tabela 5.6 apresenta o resumo das condições favoráveis para remoção da DQO do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho, obtidas nas 4 etapas anteriormente estudadas.

Tabela 5.6: Condições ótimas para Processo Fenton

Relação Fe/ H_2O_2	**H_2O_2 mg/L**	**Tempo**	**pH**
1/1	3385	30 min	3

Na Tabela 5.7 é apresentada os valores da DQO, DBO e DBO/DQO obtidos até o momento.

Tabela 5.7: Resultados da DQO, DBO e DBO/DQO obtidos para lixiviado bruto, após precipitação da estruvita e após reagente de Fenton

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Lixiviado após precipitação da estruvita	Lixiviado após reagente de Fenton
DQO (mg/L)	3269	3186	1657
DBO (mg/L)	104	310	148
DBO/DQO	0,04	0,1	0,2

Apesar dos ensaios anteriores mostrarem as melhores condições da Reação Fenton para a remoção da DQO e aumento da biodegradabilidade, observa-se pelos dados da Tabela 5.5, que a remoção da DQO após a precipitação da estruvita foi de apenas 48 % (DQO pós estruvita: 3186 mg/L e DQO pós Fenton: 1657 mg/L), indicando que a reação de Fenton não ocorreu como o desejado. Além disso, a relação DBO/DQO aumentou somente de 0,1 a 0,2, apresentando ainda pouca biodegradabilidade.

5.3.5 Avaliação do Processo Fenton

Uma possível explicação para os resultados de baixa remoção da DQO pelo processo Fenton pode estar relacionado ao efeito das substâncias húmicas, já que estas podem ser consideradas o maior reservatório de carbono orgânico em águas e nos solos. A estrutura definida por estas substâncias é dividida em grupos de acordo com a solubilidade em água e o pH. Os ácidos húmicos são solúveis apenas em pH alcalino (AGUIAR *et al*, 2007).

Na Figura 5.21 são mostradas partes estruturais propostas para substâncias húmicas.

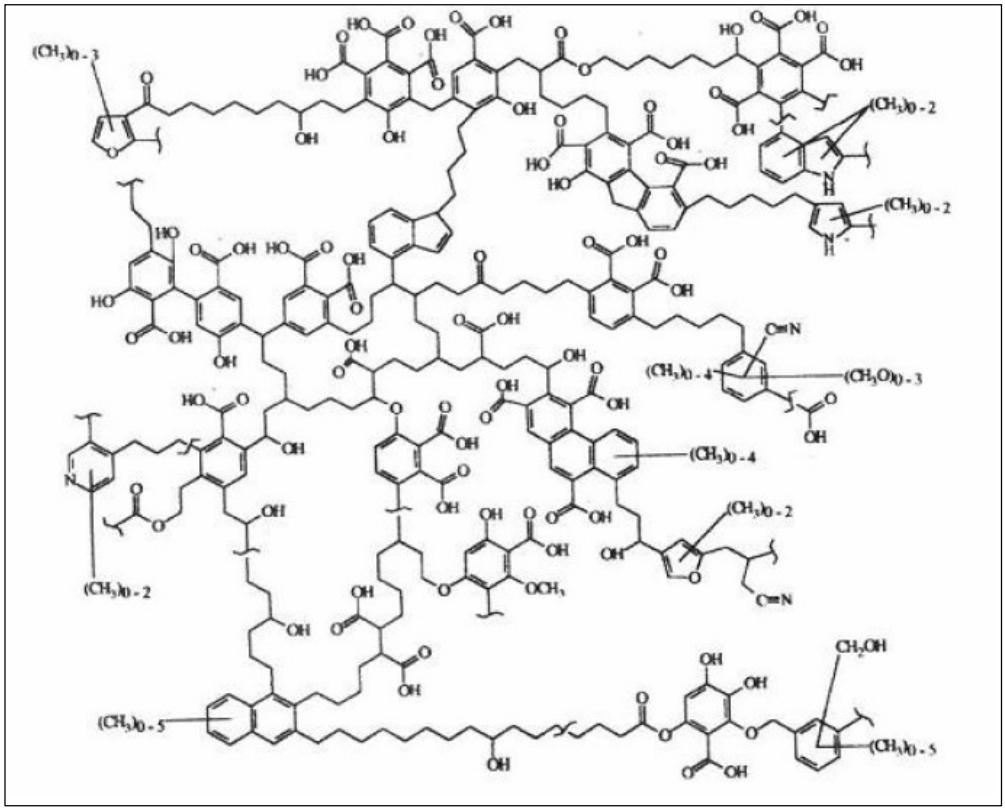


Figura 5.21: Conceito estrutural de ácido húmico. Adaptadas de Jones & Bryan (1998).

Conforme Voelker & Sulzberger (1996), várias reações simultâneas ocorrem entre Fe^{2+}, H_2O_2, O_2 e ácidos fúlvicos em solução. Os radicais OH gerados no meio foram seqüestrados pelos ácidos fúlvicos, reduzindo O_2 molecular a $O_2^{\bullet}/HO_2^{\bullet}$ regenerando H_2O_2. Foi observado também que os ácidos fúlvicos reduzem mais Fe^{3+} com a diminuição do pH. Paciolla *et al* (1999) mostraram em seu trabalho que os ácidos húmicos podem quelar íons Fe^{3+} e os complexos formados podem gerar radicais OH ao reagir com H_2O_2. Lindsey & Tarr (2000) mostraram que um aumento de 1 x 10^{-2} para 3 x 10^{-2} g/L de ácidos húmicos reduziu a formação de radicais OH por Fe^{2+} e H_2O_2 em pH próximo de 3, enquanto que em meio reacional levemente ácido (pH entre 4,5 e 6,5) os ácidos fúlvicos estimularam a reação.

Lindsey & Tarr (2000) compararam diferentes substâncias húmicas, observaram que 3 x 10^{-2} g/L de ácidos húmicos diminuiu em 27% a formação de radicais OH, enquanto a mesma concentração de ácidos fúlvicos inibiu apenas 11%. De acordo com esses e outros trabalhos, substâncias húmicas devem interferir na degradação de xenobióticos por POA, seja quelando e/ou

reduzindo íons metálicos, seqüestrando os radicais livres ou estimulando a produção destes para degradação de xenobióticos, ou ainda incorporando os produtos de oxidação de xenobióticos em suas estruturas poliméricas.

Também existem limitações inerentes a alguns compostos orgânicos que não são oxidados neste processo tais como ácido acético, acetona, tetracloreto de carbono, clorofórmio, ácido maleico, ácido oxálico, n-parafinas, tetracloroetano, tricloroetano e ácido malônico (CASTRO & FARIA, 2001).

Face aos resultados até o momento obtidos, procurou-se observar o que estaria ocorrendo na reação de Fenton.

As amostras destinadas à análise de DQO eram previamente neutralizadas para valor de pH igual a 8 e filtradas para a separação do hidróxido férrico. Este procedimento era necessário em decorrência da interferência dos íons de ferro na análise da DQO.

Foi observado que ao proceder a neutralização até o pH 8, ocorria a formação de grande quantidade de lodo (300 mL) que favorecia a clarificação da amostra da amostra o que não era observado em pH 3, onde a amostra apresentava coloração marrom e não amarelada do ferro.

Diante destas observações, levantou-se a hipótese de que poderia estar ocorrendo co-precipitação de ácidos húmicos, já que o lixiviado é proveniente de aterro antigo, onde é geralmente comprovada a presença significativa de ácidos húmicos e fúlvicos (CHRISTENSEN *et al*., 1998; KANG *et al*., 2002; MORAIS, 2005).

Por esta razão, foi realizado um novo conjunto de experimentos visando avaliar o processo de coagulação/ floculação com Fe^{3+} na remoção da DQO de uma amostra de lixiviado bruto.

Na tentativa desta comprovação foram feitos testes em branco para avaliar o efeito separado do Fe^{2+} e do H_2O_2.

5.3.6 Ensaio em “branco”

Como o Reagente de Fenton, mesmo nas melhores condições, ocasionou somente a remoção de cerca de 55% da DQO e obtenção de uma relação DBO/DQO de apenas 0,2, foram realizados experimentos para observar o comportamento dos reagentes isoladamente. Observou-se também,

que ocorria clarificação do lixiviado após o tratamento com Fenton. Dados da literatura (NEYENS & BAYENS, 2003) mostram que quando a relação de Fe^{2+} excede a de H_2O_2, o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Neste ensaio em branco, na reação contendo Fe^{2+} não houve adição de peróxido de hidrogênio, e na reação com peróxido não houve adição de Fe^{2+}.

A Figura 5.22 apresenta o resultado da remoção de DQO para o ensaio em branco em função da concentração de Fe^{2+} em 30 minutos de reação.

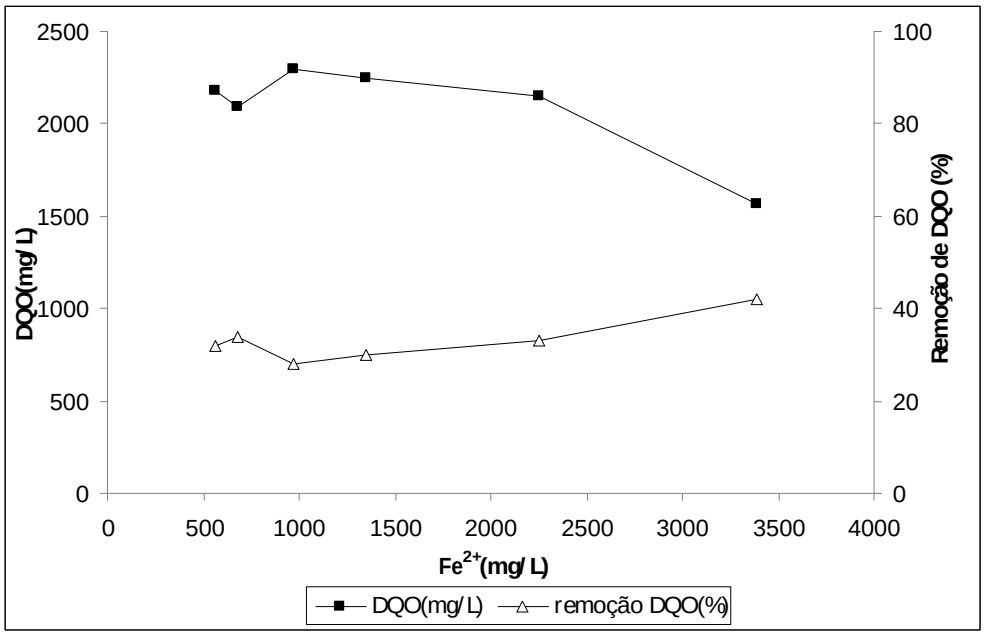


Figura 5.22: Resultado da remoção de DQO para ensaio em branco, em 30 minutos de reação e pH = 3, em função da concentração de Fe^{2+}.

Observa-se na Figura 5.22 que com apenas a presença de Fe^{2+} foi possível remover a DQO até cerca de 45%. Se nos testes com Fenton conseguiu-se uma remoção máxima de em torno de 55%, isto também pode ser um indicativo da possibilidade de estar ocorrendo quelação do ferro pela substância húmica.

5.4 PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Nesta etapa, foi estudado o processo de coagulação/floculação do lixiviado bruto usando como coagulante íons Fe^{3+} ($FeCl_3$).

Após a adição de $FeCl_3$, já era possível observar a formação dos flocos e em seguida o pH foi ajustado. Em poucos minutos, formou-se o precipitado composto por espécies hidroxiladas de Fe^{3+}, principalmente em pH menores, onde também era possível ver que a amostra ficava mais clara.

A velocidade de rotação para a coagulação foi de 100 rpm e para a floculação foi de 20 rpm ($G = 20\ s^{-1}$).

Na Figura 5.23 é apresentado o resultado do teste de Jarros onde foi avaliado o efeito do pH na clarificação do lixiviado, usando-se uma concentração de Fe^{3+} de 1500 mg/L.

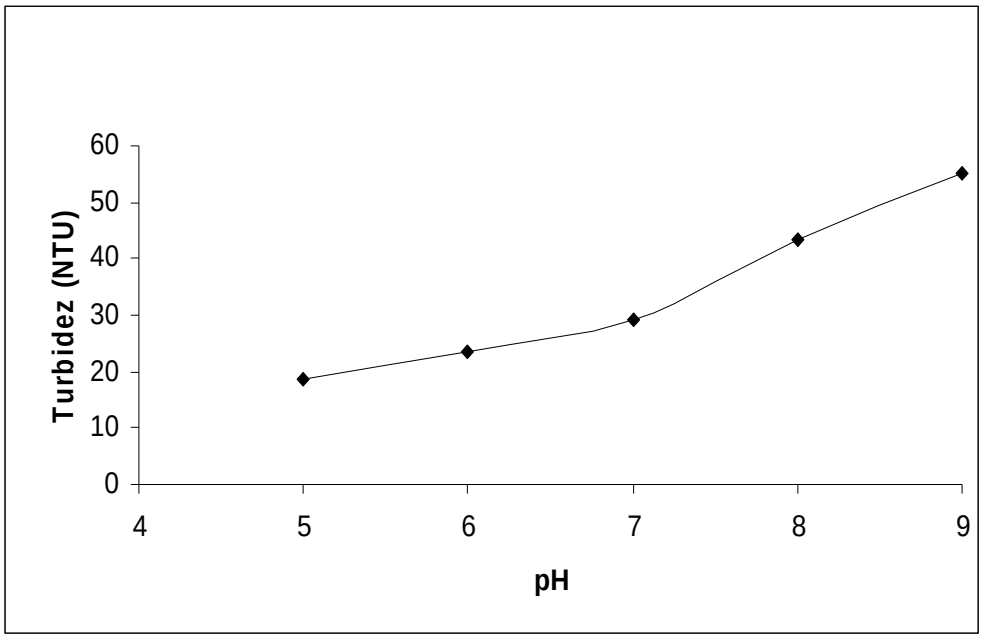


Figura 5.23: Resultado da obtenção do pH ótimo para coagulação, em 30 minutos de reação, mantendo-se constante a concentração de Fe^{3+} = 1500 mg/L.

Pela Figura 5.23, pode-se observar que em pH 5 foi obtida uma maior clarificação final, obtendo-se uma turbidez final de cerca de 20 NTU.

Foi feito um novo ensaio fixando-se o pH das amostras de lixiviado em 5 e variando-se a concentração de Fe^{3+} de 500 a 3000 mg/L.

Os resultados são apresentados na Figura 5.24. Observa-se que uma maior remoção de DQO foi obtida com 2000 mg/L de Fe^{3+} reduzindo a concentração de DQO de 3269 mg/L para 706 mg/L.

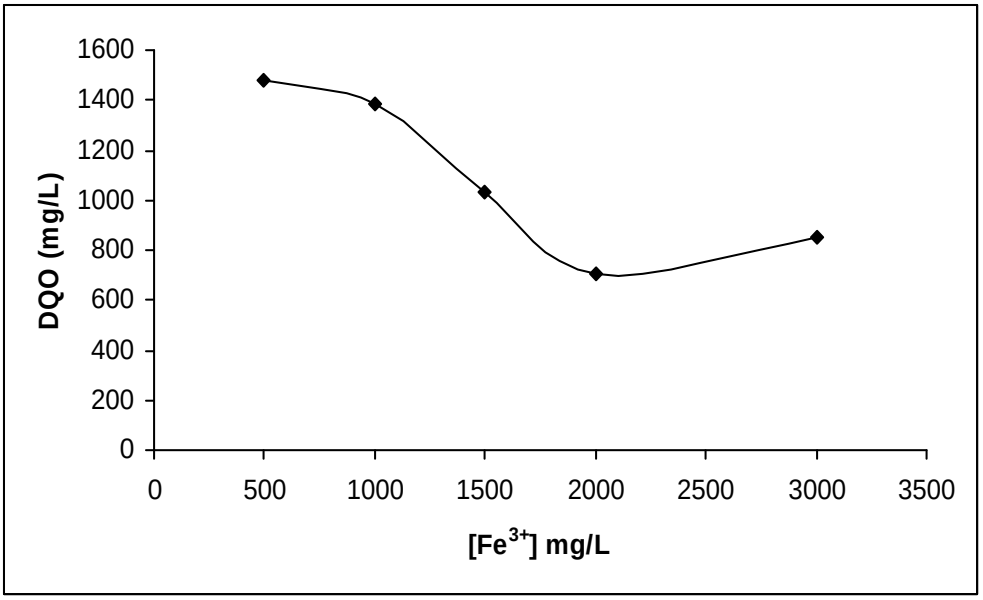


Figura 5.24: Monitoramento da DQO em função da melhor concentração de Fe^{3+} em pH = 5 e 30 minutos de reação.

A Figura 5.25 mostra a aparência visual das amostras após o ensaio de coagulação em diferentes concentrações de $FeCl_3$, onde observa-se uma visível clarificação do lixiviado a medida em que se aumenta a concentração de Fe^{3+}, mostrando a eficiência de clarificação.

(a) (b) (c) (d) (e)

Figura 5.25: (a) Lixiviado após coagulação na concentração 500 mg Fe^{3+}/L; (b) Lixiviado após coagulação na concentração 1000 mg Fe^{3+}/L; (c) Lixiviado após coagulação na concentração 1500 mg Fe^{3+}/L, (d) Lixiviado após coagulação na concentração 2000 mg Fe^{3+}/L; (e) Lixiviado após coagulação na concentração 3000 mg Fe^{3+}/L

A Tabela 5.8 compara os resultados obtidos para razão DBO_5/DQO entre a reação de Fenton e a coagulação.

Tabela 5.8: Comparação da razão DBO_5/DQO entre a reação de Fenton e a coagulação

Razão Fe/ H_2O_2	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	DBO_5/DQO
1/1	148	743	**0,2**
1/3	197,8	1914	**0,1**
1/5	307,3	1940	**0,16**
1/7	268,8	1993	**0,14**
1/10	220,1	1970	**0,11**
1/12	208,3	2010	**0,1**
Coagulação (2000 mg/L Fe^{3+})	**301,8**	**706**	**0,43**

É nítido observar que simplesmente pela coagulação foi possível aumentar a relação DBO_5/DQO de 0,2 para 0,4 que relaciona aumento na biodegradabilidade do lixiviado tornando-o mais apropriado para um posterior tratamento biológico.

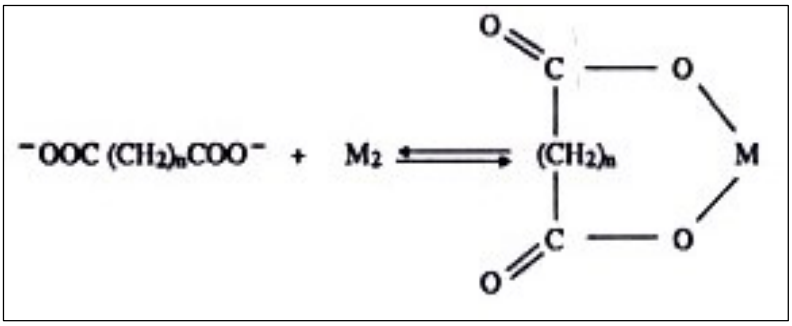
O resultado também mostra que a DBO obtida na coagulação e no processo Fenton na razão mássica 1/5 foi praticamente a mesma e a diferença está na remoção da DQO, o que favoreceu o aumento da biodegradabilidade do lixiviado pela coagulação.

Apesar do processo de coagulação/floculação gerar lodo, a grande vantagem está na redução da DQO e aumento da biodegradabilidade antes da remoção da amônia.

O grande efeito da clarificação do lixiviado pelos íons férrico pode estar associado a presença significativa de ácido húmicos.

O ferro pode ser quelado pela presença de grupos carboxílico, fenólico e carbonilo da estrutura do ácido húmico formando complexos estáveis (CAMARGO, 2006) os quais apresentam menor solubilidade em valores de pH próximo a neutralidade. O complexo ácido húmico – metal é insolúvel e os metais são imobilizados (McBride, 1995).

Os radicais carboxílicos, fenólicos e outros são ligantes importantes para a complexação dos elementos. A Figura 5.26 mostra a provável estrutura dos complexos formados pelos radicais carboxílicos e metais (CAMARGO, 2006):



ou

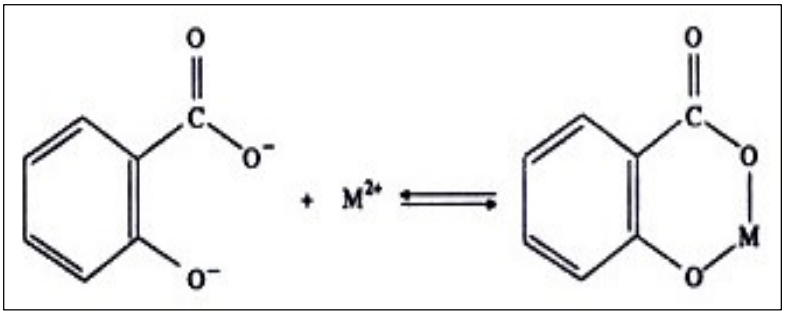


Figura 5.26: Prováveis estruturas dos complexos formados por radicais carboxílicos e metais

Fonte: Adaptado de CAMARGO (2006)

5.5 RESUMO DOS RESULTADOS

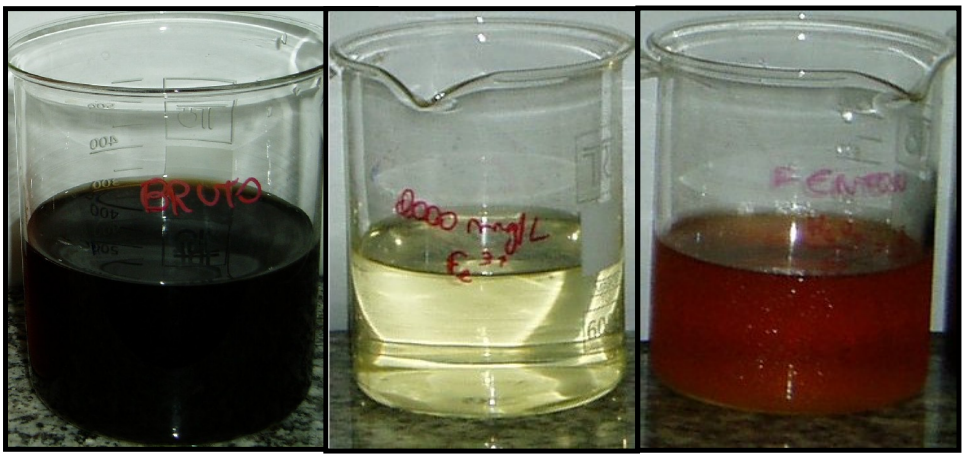
A Tabela 5.9 mostra o resumo da caracterização das amostras de lixiviado após o processo Fenton e após a coagulação.

A Figura 5.27 apresenta as diferenças nas colorações obtidas entre as amostras de lixiviado bruto, lixiviado após a coagulação e após o processo Fenton.

Tabela 5.9: Caracterização das amostras de lixiviados após tratamento com Reativo de Fenton e Lixiviado após coagulação.

PARÂMETRO	Lixiviado pós Fenton	Lixiviado pós Coagulação *	UNIDADE
pH	3	5	-
Nitrogênio amoniacal	154	1171	mg/L
Cloreto	2556	5112	mg/L
DQO	1657	706	mg/L
COT	432	212	mg/L
Fosfato (P- PO_4^{-3})	15	1,3	mg/L
Sólidos Suspensos Totais	90	230	mg/L
Sólidos Suspensos Voláteis	20	150	mg/L
DBO	148	302	mg/L
Alcalinidade	252	63	mg/L
DBO_5/DQO	0,2	0,4	-
Turbidez	11,3	6,7	NTU
Condutividade	14,4	17,1	µS/cm
Mg	3,3	22,8	mg/L
Ca	4,5	14	mg/L

* Na amostra com coagulação, a amônia não foi previamente removida.



(a) (b) (c)

Figura 5.27: (a) Lixiviado Bruto; (b) Lixiviado após processo de coagulação na concentração 2000 mg Fe^{3+}/L; (c) Lixiviado após processo Fenton.

5.6 ENSAIO DE TOXICIDADE

Os testes de toxicidade aquática são bastante utilizados porque os ecossistemas aquáticos constituem os principais receptáculos de contaminantes, lançados diretamente nos corpos d'água por meio das descargas de efluentes.

A Tabela 5.10 apresenta os resultados de sobrevivência, durante a leitura realizada em 24 e 48 horas, e do percentual de mortalidade de *D. rerio* no ensaio conduzido com as amostras de lixiviado. Os resultados evidenciam a elevada toxicidade do lixiviado no organismo testado. Os organismos morreram nas primeiras horas de exposição.

Analisando a Tabela 5.10 observa-se que o $CL(I)_{50}$, 48h referente à amostra bruta foi de 2,21 %, sendo similar ao resultado obtido por Moura (2008) que foi de 1,72%. Nesta solução-teste, a partir de 12,5% os organismos morreram durante a montagem do ensaio. Já na amostra sem amônia, o CL_{50} foi de 12,5%, o que certifica a influência da amônia sobre a toxicidade do efluente tratado.

Em alguns estudos (CLEMENT *et al*., 1996; SILVA, 2002) foi verificado o aumento da toxicidade causada pela amônia, que na forma livre é mais tóxica, enquanto que na forma iônica é levemente tóxica para maioria dos organismos. A amônia e a alcalinidade são fatores importantes que contribuem para a toxicidade do lixiviado como evidenciam alguns resultados encontrados na literatura.

Comparando com os resultados de Moura (2008), que encontrou o valor de 39,40% para a toxicidade do lixiviado tratado após remoção da amônia por arraste com ar, observa-se que o resultado encontrado neste trabalho foi de 12,5% para amostra sem amônia, mostrando que talvez a quantidade de sais que são adicionados na amostra tratada possa contribuir para a toxicidade do efluente.

O tratamento que demonstrou melhor resultado quanto à toxicidade aguda foi a coagulação. No lixiviado coagulado o CL 50 foi de 35,36% de sobrevivência nos organismos testados. Convém ressaltar que nesta amostra não houve remoção prévia da amônia, o que pode nos mostrar que não apenas a amônia responsável pela toxicidade do efluente. Nesse caso, a remoção de

grande parte da matéria orgânica, demonstrada pela DQO, pode ter sido o principal fator para redução da toxicidade do lixiviado.

A matriz orgânica, constituída por inúmeros compostos distintos, pode contribuir para a toxicidade. Pirbazari *et al. apud* Silva (2002) observaram um marcante efeito da matéria orgânica na toxicidade do lixiviado, o que deve ser levado em consideração, pois este efluente é constituído de matéria orgânica altamente recalcitrante.

Tabela 5.10: Resultado do ensaio de toxicidade aguda

Solução-teste (%)	LB				LC				LBE			
	Nº de peixes vivos			Mortalidade após 48hs (%)	Nº de peixes vivos			Mortalidade após 48hs (%)	Nº de peixes vivos			Mortalidade após 48hs (%)
	0h	24 h	48h		0h	24 h	48h		0h	24 h	48h	
Controle	5	5	5	0	5	5	5	0	5	5	5	0
0, 195	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,39	5	5	5	0	*	*	*	*	*	*	*	*
0,78	5	5	5	0	*	*	*	*	*	*	*	*
1,56	5	5	5	0	*	*	*	*	*	*	*	*
3,12	5	0	0	100	*	*	*	*	*	*	*	*
6,25	5	0	0	100	5	5	5	0	5	5	5	0
12,5	*	*	*	*	5	5	5	0	5	2	2	50
25	*	*	*	*	5	5	5	0	5	5	5	0
50	*	*	*	*	5	3	0	100	5	3	0	100
100	*	*	*	*	5	0	0	100	5	0	0	100
CL(I) $_{50}$, 48h (%):	**2,21**				**35,36**				**12,5**			
Intervalo de confiança	Não calculado				Não calculado				10,04 - 15,56 %			

* Análise não realizada para essa diluição

Sendo: LB: Lixiviado Bruto

LC: Lixiviado após coagulação

LBE: Lixiviado Bruto após precipitação da Estruvita (sem amônia)

6. CONCLUSÕES

Após a realização deste estudo e em função dos resultados encontrados ao longo deste trabalho pode-se concluir que:

- A remoção de nitrogênio através da precipitação da estruvita foi eficiente. As remoções da amônia alcançaram até 90% em algumas reações. Já em relação à DQO, a remoção foi de apenas 2,5%, permanecendo maior parte da matéria orgânica no lixiviado tratado.

- Pelo monitoramento dos parâmetros DQO e $N\text{-}NH_3$ durante o ensaio de tratabilidade biológica, verificou-se que apesar do nitrogênio amoniacal estar em concentração relativamente baixa, isto não influenciou no aumento da biotratabilidade do lixiviado. E também, os resultados de tratabilidade biológica não apresentaram eficiência na remoção da matéria orgânica.

- A expectativa do Processo Oxidativo Avançado ser utilizado como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, após remoção da amônia, não foi atingida.

- O Processo Fenton, mesmo nas melhores condições obtidas: Fe/H_2O_2 = 1/1, adição de 0,5 da concentração estequiométrica de peróxido de hidrogênio, tempo de reação de 30 min, pH = 3 na temperatura ambiente, foi possível remover 55% da DQO. Entretanto, a relação DBO/DQO aumentou somente de 0,1 a 0,2.

- O ensaio somente com a adição de Fe^{2+}, no teste em branco, foi suficiente para remover cerca de 45% da DQO. A grande quantidade de ferro usada remeteu ao fato de que não estivesse ocorrendo preferencialmente a reação de Fenton e sim um processo de coagulação/floculação.

- O processo que apresentou maior eficiência de remoção da DQO foi a coagulação/ floculação com cloreto férrico apresentando uma remoção do lixiviado bruto na ordem de 80% com uma dosagem de 2000mg/L de Fe^{3+}, permitindo também a remoção de grande parte da cor da amostra. Estes resultados podem ser caracterizados como indícios da co-precipitação de ácidos húmicos, presença típica em lixiviados de aterros antigos. Após a coagulação/floculação com cloreto férrico, resultou em um aumento da biodegradabilidade do lixiviado, passando a relação DBO/DQO de 0,04 para 0,4.

- O ensaio de toxicidade mostrou a elevada toxicidade do lixiviado bruto (CL_{50} 2,21%) comparado às amostras após remoção da amônia (CL_{50} 12,5%) e após coagulação (CL_{50} 35,36%) no decorrer de 48 horas de exposição. Este resultado constatou que a toxicidade inerente ao lixiviado não se deve apenas à presença da amônia, ainda apresentando características recalcitrantes, pois no ensaio de coagulação/floculação não foi realizada a remoção da amônia.

- É importante notar que a seleção e eficiência de uma adequada tecnologia de tratamento para lixiviado estabilizado dependem das características deste efluente e também, do padrão requerido no descarte residual de amônia e DQO. Para lixiviados típicos de aterros antigos, este estudo demonstrou a necessidade de uma combinação de tecnologias de tratamento.

Sugestão para trabalhos futuros:

Uma sugestão seria, inicialmente, a aplicação do processo de coagulação/floculação para que haja remoção de cor e da maior parte da DQO. Em seguida, proceder a remoção da amônia, em decorrência da sua toxicidade aos microorganismos. Posteriormente, submetê-lo ao processo biológico e finalmente, se a DQO após o processo biológico não se enquadrar no limite de descarte de 200 mg/L, poderá ser submetido ao Processo Oxidativo Avançado, para polimento final do lixiviado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.419**: Degradação do solo - terminologia. Rio de Janeiro, 1983. 45p.

AGUIAR, A.; FERRAZ A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J.. **Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro,** *Quim. Nova,* Vol. 30, No. 3, 623-628, 2007

AL-MUZAINI, S.; BEG, M. U.; MUSLMANI, K. Characterization of landfill leachates at waste disposal site in Kuwait. **Environmental International**. V. 21, n. 4, p. 399-405 (1995).

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, 1997. **Water Research**. V. 31, (11), p.2775-2782.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation by means of hydrogen peroxide of aromatic substrates in water/goethite slurry. **Water Research.** V. 36, p. 4691-4698, 2001.

APHA, AWWA, WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,** 21st Ed., 2005.

BAHÉ, J.M.C.F**, Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: testes em bancada** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, RECIFE-PE, 2008.

BARLAZ, M.A.; HAM, R.K. Leachate and gas generation. In: DANIEL, D.E. (Ed.). **Geotechnical practice for waste disposal**. London, UK: Chapman & Hall, 1993. Cap. 6.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova. V. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC/USP, 120p,1999.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Progress, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995. (Bigda, R.J., Consider Fenton's Chemistry for **Wastewater Treatement**, Chemical Engineering Progress, 62-66,1995.

BILA, D. M., **Aplicação de processos combinados no tratamento do chorume**, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

BRENTANO, D. M., **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário.** Dissertação de mestrado em engenharia ambiental na área de toxicologia ambiental, UFSC. Florianópolis – SC, 2006.

CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives**.** 2005. **Chemosphere** 59, p.819–829.

CAMARGO de, O. A. **Reações e interações de micronutrientes no solo.** 2006. Disponível em: www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm. Acesso em: 30/05/2009.

CAMMAROTA, M.C. ; RUSSO, C. ; SANT'ANA Jr, G.L. **Tratabilidade do Chorume Gerado no Aterro Sanitário metropolitano do Rio de Janeiro**. 1994. In: Anais do I Encontro Brasileiro de Ciências Ambientais, vol. 2, p.453–473.

CARDILLO, L. **Pré - tratamento de líquidos percolados do aterro sanitário para remoção do nitrogênio amoniacal e geração de fosfato de amônia.** Disponível em: www.abpl.org.br, Acesso em: novembro de 2008.

CASTILHOS JR. A. B. (Coordenador). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.** 2006. Projeto PROSAB, ABES. Rio de Janeiro. 494p.

CASTRO, J.P.; FARIA, P. **Oxidação Química com Reagente Fenton – Projeto de Investigação**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2001.

CHEN, K.Y.; BOWERMAN, F.R. Mechanisms of leachate formation in sanitary landfills. In: YEN, T.F. (Ed.). **Recycling and disposal of solid wastes:** industrial, agricultural, domestic. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1974. Cap. 12, p. 349-367.

CHEN, P.H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v. 22, n. 2, p. 225-237, 1996.

CHEN, Y.; CHEN, Y,-S.; XY, O.; ZHOU, O. GU, G. Comparison between acclimated and unacllimated biomass affecting anaerobic–aerobic transformations in the biological removal of phosphorus. **Process Biochemistry** . V.40, p. 723–732, 2005.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research.** V. 32 (1), p. 125-135, 1998.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. V.16, p. 659-718, 2001.

CLEMENT, B.; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **The Science of the Total Environmental**. V. 170, p. 71-79, 1995.

COSTA, F.C.; RODRIGUES, F. S. M.; FONTOURA, G. T.; CAMPOS, J. C.; SANTÁNA J.R.; DEZZOTI, M. **Tratamento do efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado**. Engenharia Sanitária e Ambiental. V. 8, (4), p.274-284, 2003.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento.** 2000. IPT/Cempre – Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Compromisso Empresarial para Reciclagem. 2ª ed. São Paulo. 370p.

DENG, Y., Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials** 146, 334-340, 2007.

DIAMADOPOLOUS, E. Caracterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. 1994. **Water Research** V. 28, (12), p.2439-2445.

DI LACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochemical* **Engineering Journal** 31, 118-124, 2006.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I**.** Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In**: Eliminiación de**

Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DOYLE, J.D. ; PARSONS, S.A. Struvite formation, control and recovery. 2002. **Water Research** 36, p.3925–3940.

ECKENFELDER., J. W. W. Industrial Water Pollution Control, 2ª ed., 1989. Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environment Engineering. New York, USA.

EDEN, R. Removal of ammonia from leachate in Hong Kong. 2001 Organics Ltd, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ, United Kingdom, www.organics.com.

EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ - Brasil)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, UERJ – Rio de Janeiro, 2007.

EHRIG, H.-J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53-68, 1983.

EPA HANDBOOK. Advanced Photochemical Oxidation Processes (1998). Disponível em: http://www.epa.gov/ord/nrmrl/pubs: Acesso em: 15 Janeiro de 2009.

FARQUHAR, G.J.; ROVERS, F.A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FEEMA. **Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos**. 1986. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, NT-202. R-10, Rio de Janeiro.

FENT, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites: Review. **Toxicology Letters.** V. 12, p. 1-13, 2003.

FERREIRA, C. F. A.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; SPERLING, M. V. **Avaliação da partida de sistemas lagoas e filtros anaeróbios no tratamento de lixiviados de aterro sanitário -** Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. XXXI CONGRESO INTERAMERICANO AIDIS,Santiago – CHILE - Centro de Eventos Casa Piedra, 2008.

FERREIRA, M. A. S. **Aplicação de modelos de avaliação qualitativa e quantitativa dos percolados gerados em um aterro sanitário.** 2006. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**. V. 54, (3), p. 335-343, 2004.

FREIRE, S.R. ; PELEGRINI, R. ; KUBOTA, L. T. *et al*. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. 2000. Química Nova V.23, p.504-511.

GARCÍA, H., RICO, J. e GARCÍA, P., Comparison of anaerobic treatment of Leachates from an Urban-Solid-Waste Landfill at Ambient Temperature and at 35ºC. **Bioresource Technology** 58, pp. 273-277, Elsevier Science Ltda, 1997.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research.** V.8, (3-4), p. 501-551, 2004.

GORGATI, C. Q.; LUCAS JR, J. de. **Compostagem de resíduos sólidos urbanos: equação de correlação entre a incidência de chuvas e a produção de chorume em área de proteção aos mananciais**. Anais do VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.

GOTVAJNA, A. Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate, University of Ljubljana, Eslovênia, **Journal of Hazardous Materials**, pp. 11, 2008.

GRECOR, J. E.; NOKES, C. J., FENTON, E., Optimising Natural Organic Matter Removal Form Low Turbidity Waters by Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation, **Water Research**, v.31, 1.12, pp. 2949 – 2958, 1997.

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T. **Arranjos Alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz**. Revista Educação e Tecnologia. v. 1,nº 1, p 1 – 11, 2005.

GUNAY, A; KARADAG, D. ; TOSUN, I. *et al*. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. **Journal of Hazardous** Materials 156, p.619-623, 2008.

HAMADA, J. ; MATSUNAGA, I. **Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA.** 2000. Disponível em: http://www.abes-bauru.org.br/arquivos/Ilheus.PDF. Acesso em: 01/09/2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE**. Disponível em (http://www.ibge.gov.br). Acesso em: outubro 2008.

JONES, M.N., BRYAN, N.D, Colloidal properties of humic substance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.78, pp.1-48., 1998.

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research.** V. 36, (16), p. 4023 - 4032, 2002.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**. V. 31, p.1013-1020, 1997.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. YS**.** Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate**.** Department of Applied Biology and Chemical Technology, Universidade Politécnica de Hong Kong, **Journal of Hazardous Materials** B129 80–100, 2006.

KIM, D. ; RYU, H.D. ; KIM, M.S. *et al.* Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. 2007. **Journal of Hazardous Materials** 146, p.81–85.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**. V. 32, (4), p. 297 - 336, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis**. Química Nova. V. 25, p. 78-82, 2002.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M.. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando Reagente de Fenton** - Universidade Federal de Minas Gerais ARTIGO TÉCNICO, 2006.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation**.** 1999. **Waste Management** V. 19, p. 409 – 415.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. **Ecological Engineering** 20, p.171-181, 2003.

LIN, S. H., CHANG, C. C. Treatament of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**. V. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A.; Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide - Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, **Chemosphere** *41*, 409 – 417, 2000**.**

LO, I. M. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**. V. 22, n. 4, p. 433-442 (1996).
LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A. *Fenton's pré-treatment of mature landfill leachate*. Itália - **Chemosphere** 54, 1005-1010, 2004.

MALATO, S.; BLANC0, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmenal**. V.37, p. 1-15, 2002.

MARCO A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**. V. 35, (4), p. 321-327, 1997.

MÁXIMO, V. A., CASTILHOS JR, A. B., **Estudo do tratamento por coagulação-floculação de lixiviados gerados em Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte/MG, 2007.

McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.

MILLOT N.; GRANET C.; WICKER A.; FAUP, G. M.; NAVARRO A. Application of GPC processing system to landfill leachates. **Water Research**. V. 21, (6), p. 709-715, 1987.

MOFFET, J.W., The Chemical of High-Rate Water Treatmet, **Journal AWWA**, v.1, pp. 1255 – 1270, 1968.

MORAIS, J.L**., Estudo da potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, isolados e integrados com processos biológicos Tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MOURA, D. A. G. **Remoção de Amônia por Arraste com Ar de lixiviados de Aterros Sanitários**. Dissertação de Mestrado – Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

MUCELIN, C. A.; BELLINI, M. **Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano**. Revista Sociedade & Natureza, Uberlândia, 20: 111-124, 2008.

NANNY, M. A.; RATASUK, N. Characterization and comparison of hydrophobic neutral hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate. **Water Research**. V. 36, p. 1572-1584, 2002.

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C. V.; CAMARÃO, E. B. **Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM**. Química Nova. V. 24, (4), p. 554-556, 2001.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials.** V. B98, p.33-50, 2003.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEC-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management.** V. 23, p. 441-446, 2003.

PACHECO, J.R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Paraná, SC, 2004.

PACIOLLA, M. D.; DAVIES, G.; JANSEN, S. A.. Generation of Hydroxyl Radicals from Metal-Loaded Humic Acids, **Environ. Sci. Technol***. 33*, 1814 – 1818, 1999.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis** B. V. 27, (3), p.153–168, 2000.

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Lusanne, 2001.

PERA-TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B.** V.47, p.219-256, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, H. D.; DURAN, N. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico**. Química Nova. V. 20, (2), p. 186-190, 1997.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, V.37, (7), p. 1571-1582, 2003.

RIVAS, J. F.; BELTRAN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. **Journal of Hazardous Materials.** V. B116, p. 95–102, 2004.

RODRIGUES, F. S. F., **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** Dissertação de mestrado COPPE/UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, XI, 79p., 2004.

RODRIGUES, M. R.M**. Tratabilidade do lixiviado efluente da lagoa facultativa do aterro de curitiba por lodos ativados.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, UFPR, Curitiba, 2008.

SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R. *et al.* Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. **Desalination** 220, p.108–114, 2008.

SANTOS, L. P., COELHO, M. G. **Estudo da eficiência do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do Aterro Sanitário do município de Uberlândia - MG/Brasil.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Santa Catarina, 2003.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today.** V. 76, p. 301–315, 2002.

SCHILLING, Pablo Figueiredo. **Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação de Mestrado - Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**. V. 14, (2), p. 88-103, 1995.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. **Caracterização do chorume do aterro sanitário de bauru.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

SILVA, A. C., **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE - Rio de Janeiro, 2002.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito. **Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 371 p. – Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, GISELE. DE. **Monitoramento de Parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterro sanitários – Estudo em piloto experimental**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico, 2005.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science And Health. Part A.** V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TARTARI, L. C. **Avaliação do processo de tratamento do chorume do aterro sanitário de novo hamburgo.** Dissertação de Mestrado em Engenharia ULBRA - Universidade Luterana do Brasil, 2003.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A.I. ; MATIS, K.A. *et al*. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere** V. 53, p.737-744, 2003.

VIANA, A. S. P. S.; FIGUEIREDO, I. C.; CANTANHEDE, A.. **Avaliação do Cotratamento biológico de lixiviados de aterros sanitários com esgoto doméstico no município do Rio de Janeiro** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

VOELKER, B.; SULZBERGER, B.. Effects of Fulvic Acid on Fe(II) Oxidation by Hydrogen Peroxide. **Environ. Sci. Technol**., 30, 1106-1114, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), 1996.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate . **Journal of Hazardous Materials.** V.125, p. 166-174, 2005.

ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C.P.. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials** B136, 618 – 623, 2006.

ZOUBOULIS, A.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. **Colloids and Surfaces A**. V.231, p.181-193, 2003.

ZOUBOULIS, A.; I.; CHAI, X-L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates**. Journal of Environmental Management**. V. 70, p. 35-41, 2004.

This document was created with Win2PDF available at http://www.win2pdf.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.