UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ESTUDO COMPARATIVO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DIEGO DA SILVA FERREIRA

Rio de janeiro
2013

ESTUDO COMPARATIVO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO

DIEGO DA SILVA FERREIRA

Dissertação de Mestrado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de 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.

Orientadora:
Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Rio de Janeiro – RJ

Junho de 2013

Ferreira, Diego da Silva

ESTUDO COMPARATIVO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO/ Diego da Silva Ferreira – Rio de Janeiro, 2013.UFRJ/EQ 2013

Dissertação (Mestre em Tecnologia de Processos químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadora: Dra Juacyara Carboneli Campos

1. Coagulação/floculação. 2. Eletrocoagulação. 3. Lixiviado de Aterro. 4. Remoção de matéria orgânica – Teses. I. Campos, Juacyara C. (Orient).II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

ESTUDO COMPARATIVO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO

DIEGO DA SILVA FERREIRA

Dissertação de Mestrado 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, 25 de junho de 2013

_____

Profª Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc (Orientadora)

_____

Profª Daniele Maia Bila, D.Sc.

_____

Profª Maria Cristina Moreira Alves, D.Sc.

_____

Profª Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc

Dedico esta dissertação aos meus filhos, Diego e Maria Eduarda, que me fortalecem nas horas de cansaço, minha esposa Lilian C. Ferreira pela compreensão, dedicação e paciência, e toda a família.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A professora Juacyara Carbonelli Campos pelas orientações, confiança, dedicação e por todo o conhecimento atribuído para este trabalho acontecer.

- ✓ Ao amigo, Fábio Moraes que me ajudou chegar à Escola de Química, pela confiança depositada e em especial nos ensaios de toxicidade.

- ✓ Aos amigos do LABTARE (Alexandre Lioi, Cleber, Carla, Larissa, Iuri, Herval, Débora, Layla Érica, Mariana, Leandro, André, Letícia, Maria Julia, Diego, Jarina), pois foram dois anos de convivência com muito trabalho e alegria.

- ✓ A amiga Natasha e ao amigo Ysrael Marreno que me receberam muito bem no laboratório, com muita ajuda e paciência – foram fundamentais neste trabalho.

- ✓ Aos meus amigos de trabalho, que por muitas vezes me substituíram e aos coordenadores (Maurício Magalhães e Ilma Gomes) que me liberaram para consegui realizar esse sonho.

- ✓ Em especial a minha esposa “doce“ Lilian Cardoso Ferreira pela cumplicidade, dedicação, carinho e compreensão (muita).

- ✓ Minha Mãe, Maria Luiza Ferreira e ao meu pai Valdir Ferreira, por todos ensinamentos, carinho e tranquilidade.

- ✓ Minhas irmãs Laura Ferreira e Laiza Ferreira por toda atenção e solidariedade (nós sempre estaremos juntos).
- ✓ A minha família que é unida, cheia de carinho e amor. Isso é fruto de respeito e amor. (Amo muito vocês)

RESUMO

Ferreira, Diego da Silva. Estudo Comparativo da Coagulação/Floculação e Eletrocoagulação no Tratamento de Lixiviado de Aterro. Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc. Rio de Janeiro: ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ, 2013.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da coagulação/floculação com diferentes tipos de coagulantes e a eletrocoagulação, com chapas de alumínio, no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Foram avaliadas a eficiência dos coagulantes Cloreto Férrico, Sulfato de Alumínio, Tanfloc SH e Panfloc em diferentes concentrações e com o pH variando de 4,0 à 8,0. Para avaliar essa eficiência foram utilizados os parâmetros DQO, Turbidez e Absorbância (254nm). Foi avaliada a eficiência da eletrocoagulação com chapas de Alumínio para isso foi utilizada a fórmula de Faraday, para mensurar a concentração de alumínio *in situ* e realizado uma variação de pH de 4,0 à 8,0. Os parâmetros utilizados para verificar a eficiência foram os mesmos que os anteriores. A fim de avaliar a melhor técnica, foram confrontados os resultados dos melhores resultados da Coagulação/Floculação e a Eletrocoagulação e para aumentar a confiabilidade da escolha, foram acrescentados alguns parâmetros nos resultados, como COT, Toxicidade e DBO_5. O coagulante cloreto férrico foi o que apresentou a melhor eficiência para a concentração de 500mg/L e com o pH igual a 5,0. A eficiência na remoção de DQO, Turbidez e absorbância (254nm) foram de 59,9%,7,73% e 72,9%, respectivamente. A eletrocoagulação apresentou como melhor resultado a concentração de 1000mg/L com o pH 5,0. Os parâmetros utilizados para mensurar sua eficiência foram os mesmos da coagulação/floculação e o percentual de remoção foram a DQO (53,9% de remoção), a turbidez (94,5% de remoção) e a absorbância em 254nm com 71,4%.

Palavras chaves: Coagulação, Floculação, Eletrocoagulação, Lixiviado

ABSTRACT

Ferreira, Diego da Silva. Comparative Study of coagulation/flocculation and electrocoagulation in the Treatment of Landfill Leachate. Leader: Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc. Rio de Janeiro: ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ, 2013.

The purpose of the present study was to evaluate the efficiency of the coagulation/flocculation with different types of coagulants and eletrocoagulation, with aluminium plate, in the landfill leachate treatment of sanitary landfill. It was evaluated the Ferric Chloride, Aluminium Sulphate, Tanflox SH and Panfox efficiency in different concentrations and the PH ranging from 4,0 to 8,0. To evaluate this efficiency it was used the COD parameter, Turbidity and Absorbance in 254 nm. It was evaluated the efficiency of the eletrocoagulation with aluminium plate. The Foraday formula was used to measure the Aluminum *in situ* concentration and a pH variation was performed from 4,0 to 8,0. The parameters used to check the efficiency were the same used in the previous ones. In order to evaluate the best technique, it was compared the results from the best Coagulation/Flocculation results and the Eletrocoagulation and to increase the reliability of the choice, COT, Toxicity and BOD5 were added in the results. The Ferric Chloride coagulant was the most efficient one (500 mg/L), with the pH 5,0. The removal efficiency of the COD, Turbidity and Absorbance in 254nm were 59,9%, 7,73% and 72,9%, respectively. The eletocoagulation presented as the best result the concentration of 100mg/L with pH 5,0. The parameters used to measure its efficiency were the same from the Coagulation/Flocculation and the removal percentual relation was the COD (53,9% removal). The Turbidity (94,5% removal) and the Absorbance in 254nm with 71,4%.

Keywords: coagulation – flocculation – eletrocoagulation - landfill leachate

Sumário

CAPÍTULO I – INTRODUÇÂO E OBJETIVOS

1 – Introdução 18
1.1 – Objetivos gerais 20
1.2 – Objetivos específicos 20

CAPÍTULO II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- Lixiviado aterros de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) 22

2.1.2- Fases de degradação de resíduos e formação de lixiviado 24
2.1.3- Caracterização do lixiviado 27
2.1.4- Impactos provocados pelo Lixiviado 31
2.1.5- Toxicidade do lixiviado 32
2.1.6 - Tratamento do Lixiviado 34
2.1.6.1 - Processos convencionais para o tratamento de lixiviado 34

2.2- Processo de Coagulação/Floculação 35

2.2.1 – Teoria da dupla camada de estabilidade de colóide 38
2.2.2 – Os Coagulantes utilizados nos processos de coagulação/floculação.....40
2.2.2.1 Coagulante Cloreto férrico 42
2.2.2.2-Coagulante Sulfato de Alumínio 44
2.2.2.3 Coagulantes e floculantes Naturais 45

2.3 – Estudos que utilizaram a coagulação e floculação no tratamento de Lixiviado..... 46

2.4 - Tratamentos Eletrolíticos ..... .48

2.4.1- Eletrocoagulação ..... .50

2.4.1.2- Principais Parâmetros na Eletrocoagulação.....52
2.4.1.3 – Densidade da Corrente ..... .52
2.4.1.4 - Tensão na Eletrocoagulação 54
2.4.1.5 – Densidade da carga elétrica 55
2.4.1.6 – Eletrodo ..... .56
2.4.1.7 - Consumo de Eletrodos 57
2.4.1.8- Arranjo de eletrodos 59
2.4.1.8.1 - Conexão dos eletrodos em paralelo 60
2.4.1.8.2- Conexão dos eletrodos em série ..... .61
2.4.1.8.3 - Células eletroquímicas com eletrodos bipolares 62
2.4.1.8.4 - Distância entre os eletrodos. 62
2.4.1.9- pH ..... .63
2.4.1.10- Passivação dos eletrodos 64
2.4.1.11- Temperatura 66
2.4.1.12- Condutividade elétrica do efluente 67
2.4.2- Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação 69
2.4.3 – O uso da eletrocoagulação em lixiviados.....70

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS 72

3.1 - Efluente utilizado 73
3.2 - Caracterização do Lixiviado 73
3.3- Ensaio de toxicidade 74
3.4 – Ensaios de Coagulação/Floculação 76
3.5– Coagulantes 76
3.6 – Eletrocoagulação 77

3.6.1 – Estrutura do reator 77
3.6.2- - Eletrodos 79
3.6.2.1- Preparo dos eletrodos: Decapagem 80

3.7- Procedimento Experimental 85

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO 83

4- Resultado e discussão 84
4.1. Caracterização do Lixiviado 84
4.2. Ensaios de Coagulação/Floculação 85

4.2.1 Coagulante Sulfato de alumínio 85
4.2.1.2 – Resultados da DQO 85
4.2.1.3 – Resultados da Turbidez 86
4.2.1.4 – Resultados da Absorbância a 254nm 88

4.2.2. Coagulante Cloreto férrico 89
4.2.2.1 Resultados da DQO 89
4.2.2.2- Resultado da turbidez 91
4.2.2.3- Resultado da Absorbância em 254nm 93

4.2.3. Coagulante Tanfloc SH 94
4.2.3.1 – Resultado da DQO ..... .94
4.2.3.2- Resultado da Turbidez ..... .95
4.2.3.3- Resultado da Absorbância em 254nm 96

4.2.4. Coagulante Panfloc 97
4.2.4.1 – Resultado da DQO 97
4.2.4.2- Resultado da Turbidez 98
4.2.4.3 Absorbância em 254nm 99

4.2.5 - Resumo dos resultados de coagulação/floculação 100

4.3 - Ensaios de Eletrocoagulação 102

4.3.1 – Aspectos quantitativos 102
4.3.2- Ensaios utilizando placa de Alumínio 105

4.3.2.1 Resultado da DQO 105

4.3.2.2 Resultado da Turbidez 106
4.3.2.3 Resultado da Absorbância em 254 nm. 107

4.3.3. Ensaios utilizando placa de Ferro 108

4.4. Caracterização Detalhada das melhores condições da CF e EC 109

5- CONCLUSÃO 110

6- REFERÊNCIABIBLIOGRÁFICAS.....112

LISTA DE FIGURA

Figura 1: Esquema de geração de lixiviado em aterro sanitário..... 23

Figura 2: Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos dispostos em aterros segundo..... .25

Figura 3: Curvas esquemáticas da relação entre dosagem de coagulante e a concentração coloidal

Figura 4: Potencial Zeta. 39

Figura 5: Interação entre duas partículas coloidais semelhantes. 40

Figura 6: Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação..... .42

Figura 7: Diagrama de solubilidade do alumínio 44

Figura 8: Ciências aplicadas na eletrocoagulação.....49

Figura 9: Representação do comportamento dos constituintes da solução na eletrocoagulação ..... .51

Figura 10: Mudança na concentração de Al^{3+}, H+ e OH^{-} perto do anodo ..... .54

Figura 11: Mudança de concentração de íons H^{+} e OH^{-} perto do catodo 55

Figura 12: Diagrama esquemático de um reator de Eletrocoagulação escala de bancada com eletrodos monopolares em paralelo 60

Figura 13: Diagrama esquemático de um reator de eletrocoagulação escala bancada com eletrodos monopolares em serie 61

Figura 14: Diagrama esquemático de um reator de Eletrocoagulação na escala bancada com eletrodos bipolares em paralelo 62

Figura 15: Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Al – H_2O a 25°C ... 66

Figura 16: Diluição das cubetas contendo a cepa e as amostras.(Costa, 2012) ..... .75

Figura 17: Aparelho Jar-test, utilizado na etapa de coagulação.....76

Figura 18: Esquema do aparato experimental.....78

Figura 19- Foto: Aparato experimental.....79

Figura 20: Esquema do eletrodo utilizado no presente trabalho.....79

Figura 21: Representa o Arranjo de eletrodos de alumínio.....80

Figura 22: Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1981mg/L. 86

Figura 23 - Resultados da turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 17,2 NTU 87

Figura 24- Figura 24 – Resultados de DQO e turbidez obtidos neste trabalho no Diagrama de solubilidade do alumínio Fonte: Adaptado de DI BERNARDO e DANTAS (2005)..... 88

Figura 25: Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Valor da Absorbância em 254nm do lixiviado bruto foi de 18,2nm.....89

Figura 26 - Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1981mg/L.....90

Figura 27- Resultados da Turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 17,2NTU.....92

Figura 28- Resultados de DQO e turbidez obtidos neste trabalho no diagrama de solubilidade do ferro – Adaptado de Jonh e Amirtharajah, (1983).....93

Figura 29 - Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 18,2 nm.....94

Figura 30- Resultados da DQO nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1973mg/L. 95

Figura 31- Resultados da Turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 18,8 NTU.....96

Figura 32- Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 17,3 nm. 97

Figura 33- Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1973mg/L.

.....98

Figura 34- Resultados de Turbidez dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 18,8 NTU.....99

Figura 35- Resultados da Absorbância dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min.....100

Figura 36 – Início do ensaio da eletrocoagulação com o eletrodo de alumínio.....103

Figura 37- Eletrocoagulação com a condição de 1000mg/L com o pH5,0. Tempo: 15 minutos..... 104

Figura 38 – Eletrocoagulação no estágio de sedimentação..... .104

Figura 39: Resultados da DQO dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. DQO do lixiviado bruto: 1994mg/L..... 105

Figura 40: Resultados da Turbidez dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. Turbidez do lixiviado bruto: 15,4NTU.....107

Figura 41: Resultados da remoção da Absorbância dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 15,2 nm.....108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Alguns íons encontrados nos líquidos lixiviados e possíveis origens..... 28
Tabela 2- Caracterização convencional de lixiviados brasileiro.....29
Tabela 3 - Variação da composição do lixiviado em aterros brasileiro.....30
Tabela 4 - Resultado de toxicidade em lixiviado..... 34
Tabela 5 – Coagulantes mais utilizados na obtenção de água potável..... 41
Tabela 6 – Relação de alguns trabalhos publicados..... 47
Tabela 7 - Área superficial de eletrodo/volume do reator (SA/V) e densidade de corrente (Am^{-2})..... 56
Tabela 8- Metodologia e equipamentos utilizados nos ensaios..... 74
Tabela 9- Descrição dos coagulantes e as respectivas variáveis testadas..... 77
Tabela 10: Parâmetros utilizados e as variações.....82
Tabela 11 - Caracterização do lixiviado do aterro controlado de Gericinó (n= 6)..... .84
Tabela 12: Resumo dos resultados de coagulação/floculação para os coagulantes Cloreto férrico, Sulfato de alumínio, Tanfloc SH e Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min..... 101
Tabela 13: Os melhores resultados para a coagulação e eletrocoagulação 109

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1- Introdução

O crescimento populacional faz com que as grandes metrópoles sofram cada dia mais com a quantidade de resíduos gerados. O problema não se resume em simplesmente recolher esse material e sim, de que forma acondicionar e minimizar os possíveis impactos possa gerar. Com essa dinâmica, o governo é obrigado pela legislação aumentar a capacidade dos aterros sanitários ou criar novos. O ambiente sofre com isso, pois dentre outros fatores, o gerenciamento dos subprodutos gerados no processo de decomposição desses resíduos, são eliminados na forma de gases e líquido.

A composição química e microbiológica do lixiviado é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, outros fatores são importantes, como: As condições ambientais, a forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (FELICI, 2010).

O tratamento para os lixiviados de aterros tem recebido significativa atenção nos últimos anos, em especial nos centros urbanos, onde a população crescer muito e a fiscalização é mais operante. O lixiviado pode apresentar alta concentração de DQO (Demanda química de oxigênio) e amônia (UYGUR E *KARGV*, 2004), com esta complexidade das características do lixiviado, não é possível padronizar uma técnica de tratamento,

Segundo Gomes (2009), os processos físico-químicos são utilizados no pré-tratamento, em geral para remoção parcial da carga de nitrogênio amoniacal e DQO, já no pós-tratamento, é realizado para remoção de compostos recalcitrantes. Segundo Uygur e K*argv (*2004) é possível realizar a combinação métodos físico-químicos e biológicos, porem, os resultados não têm sido satisfatórios.

O processo de coagulação/floculação é uma técnica relativamente simples, que pode ser utilizada com sucesso no tratamento de lixiviado (AMOKRANE, et al. 1997). O tipo de coagulante utilizado, a concentração, o pH do efluente e a temperatura são

fatores importantes para que o processo aconteça e seja eficiente. É importante ressaltar que está técnica talvez não seja capaz de reduzir em total a carga orgânica, porém, o percentual que reduzir, será fundamental na escolha da próxima etapa de tratamento.

O processo de eletrocoagulação é uma tecnologia complexa. Estes reatores consistem de arranjos de eletrodos em contato direto com o efluente e com a geração *in-situ* de coagulante, que é o principal diferencial. Para liberar o coagulante, é requerida a aplicação de uma diferença de potencial através dos eletrodos. Os eletrodos poder ser produzidos de diversos tipos de materiais, sendo o ferro e o alumínio os mais utilizados e a configuração é formado de eletrodos anodo e catodo.

O Ferro e o alumínio são dissolvidos do anodo gerando íons correspondentes do metal, que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio. Estes hidróxidos poliméricos são agentes coagulantes excelentes. Os anodos consumíveis (sacrifício) do metal são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do anodo. A coagulação ocorre quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético. (MOLLAH, 2004)

1.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo:

Identificar as melhores condições de tratabilidade para lixiviados, utilizando os métodos de coagulação/floculação e eletrocoagulação, associado ao melhor custo e benefício para remoção de matéria orgânica.

1.2 - Objetivos Específicos

Para tal, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a eficiência dos coagulantes Cloreto Férrico, Sulfato de Alumínio, Tanfloc e Panfloc na técnica de coagulação/floculação, variando-se pH e concentração de coagulante na remoção da Absorbância em 254 nm, DQO e Turbidez para os diferentes coagulantes;

- ✓ Avaliar a eficiência da eletrocoagulação em diferentes concentrações de alumínio liberados *in situ*;

- ✓ Comparar os melhores resultados da coagulação/floculação e eletrocoagulação;

- ✓ Mensurar o grau de toxicidade do lixiviados pós ensaios da coagulação/floculação e eletrocoagulação;

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Lixiviado em aterros de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

A produção de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) apresenta um crescimento, que pode ser justificado pela globalização, o aumento no poder de compra e o aumento populacional nas metrópoles. Essas ações facilitam a aquisição de novos produtos ou maior quantidade de produtos, o que indiretamente aumenta a geração de resíduos. Esses resíduos são recolhidos e condicionados em aterros sanitários, onde acontece a geração de lixiviado que é considerado um agente poluidor.

Resíduos sólidos depositados em aterro sanitário são submetidos a processos de decomposição, dando origem a efluentes gasosos e líquidos. O gasoso é composto por CH_4, CO_2 e vapor de água, que são liberados para o meio ambiente, podendo ser queimadas ou aproveitadas como energia, se canalizadas (STROOT et al. 2001; EL FADEL et al. 2002). A fração líquida, denominada lixiviado, é formada pela umidade contida nos resíduos e pelo aporte das precipitações e outros tipos de infiltrações que percolam as células do aterro, carregando os produtos de degradação (KJELDSEN et al. 2002).

O lixiviado é um líquido escuro, turvo e malcheiroso, também conhecido vulgarmente como chorume, que exige elevada demanda de oxigênio para estabilização. Gerado em lixões e em aterros sanitários, apresenta uma elevada concentração de matéria orgânica em sua composição, dependendo, no entanto, das características do material confinado nas células de disposição (MOURA, 2008).

A norma brasileira NBR 8849/1985 (ABNT, 1985) define lixiviado utilizando o termo chorume:

> "O líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, de cor escura, mau cheiro e elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)".

Apesar das diferentes nomenclaturas, alguns autores consideram o termo lixiviado mais adequado, pois ele engloba o líquido gerado a partir da combinação da

umidade inicial dos resíduos e da água de infiltração no aterro.

> "O lixiviado, portanto, contém componentes orgânicos e inorgânicos, mas também outras substâncias tóxicas, provenientes do recebimento de resíduos industriais, ou mesmo perigosas de maneira inadvertida nos aterros. Essas substâncias perigosas que eventualmente existem na massa de resíduos sólidos podem causar danos ambientais se atingirem o lençol freático ou as águas superficiais, além de serem prejudiciais em caso de emissões de gases voláteis para a atmosfera. Esses efeitos danosos podem se estender à comunidade animal e vegetal aquática e aos seres humanos que dela se utilizam"

A Figura 1 representa o modelo descrito por Catapreta (2008), onde fica fácil visualizar os fatores importantes na formação do lixiviado: As características do lixiviado, o volume de água da chuva, a umidade do solo e a porosidade do solo.

Figura 1- Esquema de geração de lixiviado em aterro sanitário (CATAPRETA, 2008).

Segundo Fernandes et al. (2006), as características de um lixiviado dependem da combinação de inúmeros fatores, dentre os quais estão: o tipo de resíduo aterrado, o grau de decomposição, o clima do aterro, o índice pluviométrico, o tipo de operação do aterro, a profundidade do resíduo, a temperatura, a umidade, a topografia, a geologia e a idade do aterro. Em função disso, suas características sofrem grandes diferenças de um aterro para outro. Castilho Jr et al. (2006) afirmaram que o lixiviado é composto também da umidade dos resíduos, do percentual de água permeada no solo, umidade gerada pela ação dos microrganismos, enzimas, produtos solubilizados e dissolvidos gerados ao longo do processo biológico.

2.1.2- Fases de degradação de resíduos e formação de lixiviado.

Segundo Kjeldsen et al. (2002), podem ser consideradas quatro as fases que ocorrem desde a disposição dos resíduos no aterro sanitário até sua estabilização completa, sendo:

Fase aeróbia e fase anaeróbia, fase metanogênica inicial, a fase de estabilização metanogênica e a fase de maturação final

A Figura 2 mostra a evolução típica de parâmetros físico-químicos dos lixiviados e da produção e composição dos gases ao longo das fases de degradação dos resíduos.

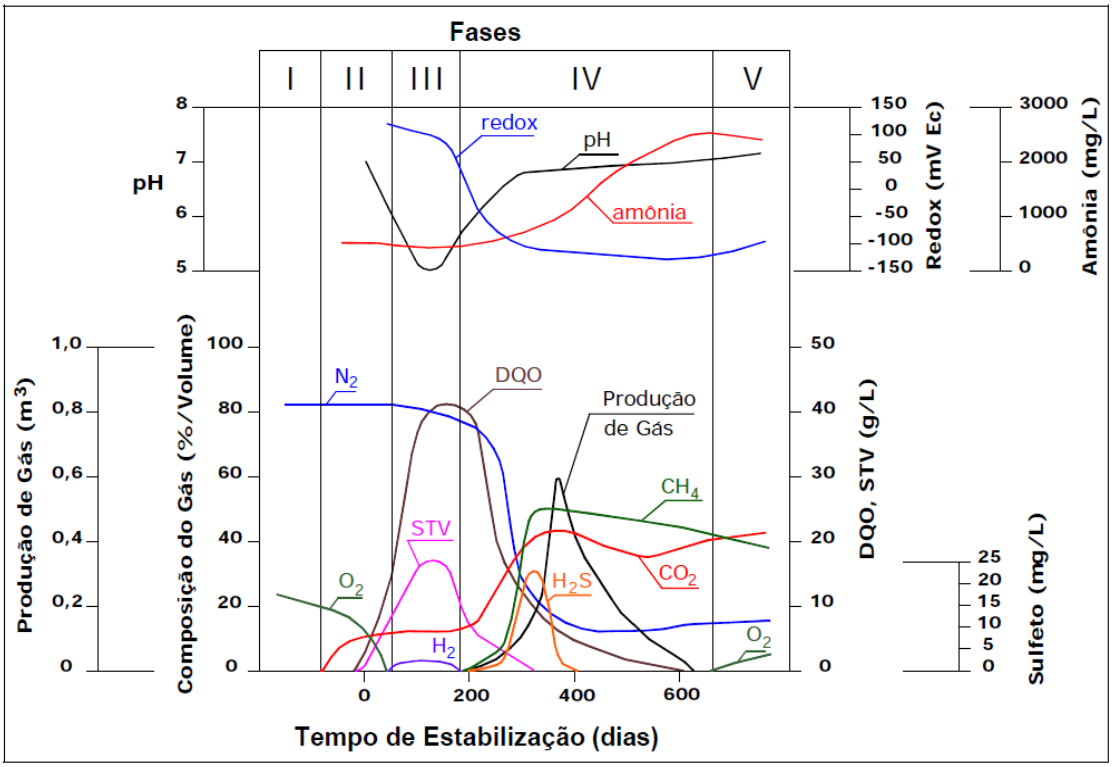


Figura 2 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos urbanos dispostos em aterros segundo Pohland & Harper, (1986)apud Lima (2006).

As fases representadas na Figura 2 serão explicadas abaixo.

Fase Inicial – Esta fase se caracteriza pela presença de microrganismos aeróbios e facultativos, a degradação da matéria orgânica se inicia na presença de oxigênio. Sua duração é curta (aproximadamente um mês) (COSTA, 2002). A decomposição biológica, nessa etapa, acontece sob condições aeróbias, já que uma certa quantidade de ar é aprisionada no aterro, durante o processo de disposição, espalhamento e compactação dos RSU (CATAPRETA, 2008).

Fase de Transição – Nesta fase verifica-se uma predominância das atividades microbianas anaeróbias em detrimento das aeróbias. Os microrganismos presentes são as bactérias fermentativas e acetogênicas. Identifica-se, nesta fase, a presença de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis e grandes quantidades de nitrogênio amoniacal (IPT/CEMPRE, 2000). O comportamento das condições anaeróbias pode ser monitorado pela medição das

condições do potencial de oxidação/redução. Há o surgimento de compostos intermediários, tais como ácidos graxos voláteis (CATAPRETA, 2008).

Fase ácida – A atividade microbiológica iniciada na fase II é acelerada com a produção de significativas quantidades de ácidos orgânicos e menores quantidades de gás hidrogênio (CATAPRETA, 2008). Segundo LIMA (2006), esta fase é marcada pelo início da produção de metano, porém de forma intermitente. Diminuição de nitrogênio e fósforo para o crescimento dos microrganismos. Os compostos orgânicos gerados na fase anterior são convertidos em metano e gás carbônico pela atuação de microrganismos denominados de arqueas metanogênicas. A concentração de matéria orgânica é diminuída no lixiviado significando uma menor biodegradabilidade.

Fase de fermentação metanogênica – Intensa geração de metano e dióxido de carbono, permanecendo constante a produção e a composição do biogás. A carga orgânica dos lixiviados diminui.

Fase de maturação Final – Essa fase ocorre depois que a matéria orgânica facilmente degradável foi convertida em CH_4 e CO_2. A taxa de geração de gás no aterro decai significativamente, já que os nutrientes viáveis teriam sido removidos com os líquidos lixiviados durante as fases anteriores e os substratos que permanecem no aterro são lentamente biodegradados (CATAPRETA, 2008).

A duração das diferentes fases citadas acima pode depender de diversos fatores, como, por exemplo, tamanho do aterro, forma de gerenciamento do aterro (aterramento, compactação, recirculação), tipo de resíduos depositados e clima (CALACE *et al.*, 2001). É importante enfatizar que o período de geração e liberação do lixiviado pode permanecer por mais de 50 anos posterior o fechamento do aterro (MORAIS, 2005).

Uma compreensão da composição dos lixiviados é fundamental para fazer projeções sobre os impactos de longo prazo dos aterros. Mesmo depois de um aterro receber uma cobertura final, o resíduo continuará a decompor-se. Enquanto a produção de lixiviado diminui significativamente com a colocação da cobertura final (KJELDSEN et al. 2002).

2.1.3- Caracterização do lixiviado.

Segundo Kjeldsen et al. (2002), os aterros sanitários mais comuns recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e industriais mistos, dessa maneira, os lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes que são:

1- Material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos

2- Macro componentes inorgânicos (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^{-}, SO_4 , HCO_3)

3- Metais pesados (Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})

4- Compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros)

A Tabela 1 apresenta alguns possíveis íons a serem encontrados no lixiviado, é importante ressaltar que esses íons podem ou não ser encontrados, pois a composição de lixiviado está associado também à origem do resíduo depositado.

Tabela 1- Alguns íons encontrados nos líquidos lixiviados e possíveis origens (IPT/CEMPRE,1995).

Íons	Origem
Na^{+}, K^{+},Ca^{2+},Mg^{2+}	Material orgânica, entulho de construção, casca de ovos.
PO_4^{-3},NO^{3-}, CO_3^{-2}	Material orgânico
Ca^{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}	Atas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral.
Cl^{-1}, Br^{-}, Ag	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
As^{+3}, Sb^{+3},Cr^{+3}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos

Como descrito anteriormente o lixiviado apresenta uma composição variada, que é explicado pelo tipo de resíduo que é depositado. A Tabela 2 apresenta a faixa de valores para alguns parâmetros físico-químicos de lixiviado. Porém, não é descrita qual a idade desses aterros.

Tabela 2- Caracterização convencional de lixiviados brasileiro

Parâmetros	Unidade	Londrina (PR) (média)	Morro do céu (RJ)	Santo André – SP	Bandeirantes SP	Gramacho (RJ)	Gericinó (RJ)
Alcalinidade	mg/L	4.227 (2.558-5.395)	4.618 (477-6.105)	-	-	8.607 (1.350-9.000)	5.613 (1.350-9.000)
pH	-	-	7,8 (7,5-8,5)	6,90-8,66	7,14-8,50	8,4 (7,7-9,1)	8,1
DQO	mg/L	2.151 (931-3.306)	1.525 (685-1913)	2.600-8.050	5.500-7.150	2.767	1.623 (672-2.592)
DBO_5	mg/L	111 (42-248)	600 (158-1414)	1.720-5.790	3.410-8.430	361 (118-857)	279 (106-2.491)
Nitrogênio Kjeldahl	mg/L	821	-	600-4.960	80-550	1.187 (420-3.122)	(7,28-2.224)
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	713 (373-1110)	-	25-1.000	62-220	1547	1.323 (68-2.630)
Nitrito	mg/L	-	<0,01	0,005-0,10	<0,05	0,3	0,22 (0,01-2,29)
Nitrato	mg/L	-	-	<0.20-0.60	0,40-0,60	1,6	0,89 (0,1-3,1)
SST	mg/L	88 (37-136)	127 (40-473)	1.230-3.350	3.560-5.100	58	41

Lange e Amaral (2009); Gomes et al. (2006)

Souto & Povinelli (2007) realizaram estudos onde procuraram estabelecer faixas de variação dos parâmetros físico-químicos de lixiviados gerados em aterros brasileiros. A Tabela 3 representa um levantamento realizado durante os estudos, os autores constataram que ao contrário do que é dito na bibliografia internacional em países de clima temperado, a transição entre "lixiviado novo" e "lixiviado velho" parece acontecer dentro de um a dois anos após o início da operação em países tropicais, e não após cerca de cinco anos.

Tabela 3 - Variação da composição do lixiviado em aterros brasileiro (SOUTO & POVINELLI, 2007).

Variável	Faixa Máxima	Faixa Mais Provável	FVMP* (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade (mg/L CaCO3)	750 – 11.400	750 – 7.100	69
Dureza (mg/L CaCO3)	95 – 3.100	95 – 2.100	81
Condutividade (µS/cm)	2950 – 2.500	2950 – 17.660	77
DBO (mg/L O2)	<20 – 30.000	<20 – 8.600	75
DQO (mg/L O2)	190 – 80.000	190 – 22.300	83
Óleos e graxas (mg/L)	10 – 480	10 – 170	63
NTK (mg/L N)	80 – 3.100	Não há	-
N-amoniacal (mg/L N)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800	72
N – orgânico (mg/L N)	5 – 1.200	400 – 1.200	80
N – nitrito (mg/L N)	0 – 50	0 – 15	69
N – nitrato (mg/L N)	0 – 11	0 - 3.5	69
P-total (mg/L)	0,1 – 40	0,1 – 15	63
Sulfeto (mg/L)	0 – 35	0 – 10	78
Sulfato (mg/L)	0 – 5.400	0 – 1.800	77
Cloreto (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000	72

Continuação da Tabela 3 - Variação da composição do lixiviado em aterros brasileiros.

Sólidos Totais (mg/L)	3.200–21.900	3.200 – 14.400	79
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	630 – 20.000	630 – 5.000	60
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.100–14.500	2.100 – 8.300	74
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	5 – 2.800	5 – 700	68
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	5 – 530	5 – 200	62
Ferro (mg/L)	0.01 – 260	0,01 – 65	67
Cobre (mg/L)	0.005 – 0.6	0,05 – 0,15	61
Zinco (mg/L)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70
Manganês (mg/L)	0.04 – 2.6	0,04 – 2,0	79
Níquel (mg/L)	0.03 – 1.1	0,03 – 0,5	71
Cromo (mg/L)	0.003 – 0.8	0,003 – 0,5	89
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64

FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis

2.1.4- Impactos provocados pelo lixiviado

O impacto produzido pelo lixiviado no ambiente é bastante acentuado principalmente em relação às águas. A percolação do lixiviado pode provocar a poluição das águas subterrâneas e superficiais, esta por sua vez pode chegar ao mar (GIORDANO, 2003), sendo que uma das primeiras alterações observadas é a redução do teor de oxigênio dissolvido (OD) e alteração da fauna e flora aquática (CHRISTENSEN et al. 2001).

Segundo Castilhos Jr. et al. (2006), contaminação das águas do subsolo por infiltrações de lixiviado depende não só da profundidade em que se situa o lençol freático, mas também da força de adsorção e da capacidade de autopurificação do solo percorrido

Estudos demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (KJELDSEN et al. 2002). A coleta do lixiviado é necessária para que não ocorram esses impactos.

Serafim et al. (2003) afirmam que o lixiviado é bem mais agressivo que o esgoto doméstico e precisa de um tratamento adequado. O tratamento de lixiviado é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir uma melhor qualidade de vida para a população local.

2.1.5- Toxicidade do lixiviado

Com relação ao estudo de efluentes, normalmente compostos por uma mistura de substâncias, os testes de toxicidade permitem observar o efeito tóxico total do efluente, e ainda, permite estabelecer considerações sobre as possíveis interações entre seus componentes (SUN et al. 1994).

A toxicidade é a propriedade intrínseca de substâncias químicas de causar efeitos adversos a organismos (APHA, 1995). Para a escolha do ensaio de toxicidade mais adequado, devem ser considerados os fatores: sensibilidade, distribuição geográfica, abundância, importância ecológica e relevância do organismo indicador para os propósitos do estudo a ser realizado (MORAIS, 2005).

Com base nos estudos desenvolvidos pelo Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro (INEA), a fim de estabelecer limites de toxicidade para o lançamento de efluentes industriais em corpos receptores, o peixe zebra (*Daniorerio*) foi considerado o organismo mais resistente e, portanto padronizado pelo órgão ambiental para testes de

toxicidade aguda. Os peixes por serem considerados como importante recurso alimentício, podem ser a principal via de contaminação de químicos tóxicos para o homem, daí a sua importância como organismos indicadores. Essas espécies são utilizadas em bioensaios para verificar a presença ou a ausência de efeitos aparentes dos contaminantes sobre os organismos vivos (ANDRADE, 2009).

Segundo Morais (2005), os efeitos deletérios dos ag entes tóxicos podem ser classificados em efeito agudo e efeito crônico, sendo:

(1) Efeito agudo é considerado como o ocasionado por um estímulo do agente tóxico , suficientemente capaz de induzir uma resposta em organismos vivos , após um curto período. O estímulo se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas.

(2) Por sua vez, o efeito crônico se traduz pela resposta a um estímulo que continua por longo tempo (REGINATO, 1998).

Di Bernard et al. (1996) desenvolveram testes de toxicidade de amostras de lixiviado coletadas em vários aterros sanitários na França que recebiam apenas resíduo doméstico, resíduo industrial não-tóxico e resíduo doméstico misturado a resíduo industrial tóxico.

Ainda segundo os autores, relação aos níveis de toxicidade, os resultados dos ensaios revelaram que o lixiviado resultante do resíduo doméstico é mais tóxico do que aquele resultante de resíduos exclusivamente industriais. Os maiores níveis de toxicidade foram detectados nos aterros que receberam resíduos industriais misturados aos domésticos Gomes et al. (2009) observaram que embora o estudo aponte para níveis de toxicidade, não se sabe quais os compostos orgânicos ou inorgânicos que conferem essa toxicidade ao meio.

Silva et al. (2004) avaliaram a toxicidade do lixiviado bruto e após tratamento utilizando os seguintes organismos testes: os microcrustáceos*Artemia salina* e *Daphniasimilis*, o peixe *Daniorerio*e a bactéria luminescente *Vibriofisheri*. A Tabela 4 representa os resultados encontrados.

Tabela 4 - Resultados de toxicidade em lixiviado (SILVA et al. 2004).

Organismos	**Resultado da toxicidade**	
	1ª amostra	2ª amostra
Artemia salina	CL50 11,9%	CL50 25,6%
Daphniasimilis,	CE50 2,3%	CE50 2,0%
Daniorerio	CL50 2,2%	CL50 2,2
***Vibriofisheri*.**	CE50 15,0%	CE50 11,3%

CE= Concentração efetiva

CL= Concentração letal

2.1.6 - Tratamento do Lixiviado

Com o grande risco ambiental que o lixiviado proporciona ao ambiente, se faz necessário um tratamento ou até mesmo uma sequência de tratamentos diferentes. A escolha para o melhor tratamento apresenta algumas variáveis a serem estudadas. Por exemplo: características do lixiviado, espaço físico, condições ambientais, recurso financeiro e etc.

Os sistemas de tratamento de efluentes objetivam primordialmente em atender à legislação ambiental. A seguir, será tratado de maneira genérica algumas técnicas de tratamento de lixiviado. No item 2.2 e 2.3 serão detalhados os processos de coagulação e eletrocoagulação.

2.1.6.1 - Processos convencionais para o tratamento de lixiviado

Para o lixiviado de aterro sanitário, as opções de tratamento disponíveis são geralmente as mesmas destinadas a efluentes industriais, incluindo tratamentos de natureza física, química e biológica ou a combinação de duas ou mais técnicas. O tipo de tratamento mais utilizado, em geral, é o biológico, principalmente devido ao seu baixo custo (TATSI et al. 2003).

Muitos processos de tratamento aplicáveis a águas residuáriassão sendo utilizados para o tratamento de lixiviado, dentre os quais: processos de degradaçãobiológica aeróbios e anaeróbios, oxidação química, precipitação química, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e processos de separação com membranas (AMOKRANE et al. 1997; WANG et al. 2002).

2.2- Processo de Coagulação/Floculação

O processo de coagulação é a desestabilização as partículas coloidais pela ação do agente coagulante que é empregado imediatamente antes do processo de floculação , que promove a aglomeração dessas partículas através de agitação suave, porém completa, para facilitar o contato dos flocos uns com os outros , formando flocos maiores, mais suscetíveis à sedimentação (KURNIAWAN et al.2006).

Segundo Valencia (1973),a coagulação é resultado de dois fenômenos : o primeiro é químico e consiste de reações de hidról ise do agente coagulante, produzindo partículas de carga positiva; O segundo é a floculação que é puramente físico e consiste de choque das partículas coaguladas com as impurezas, que apresentam carga negativa, ocorrendo uma neutralização das cargas e a formação de partículas de maior volume e densidade. Ainda segundo o autor, este processo usa-se para: remoção de turbidez orgânica ou inorgânica que pode sedimentar rapidamente, remoção de cor verdadeira ou aparente, eliminação de bactérias, vírus e organismos patogênicos suscetíveis de serem separados por coagulação, destruição de algas e plâncton em geral.

Para Pavinelli (2001), a desestabilização da dispersão coloidal é obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos apropriado, habitualmente com sais de ferro ou de alumínio ou de polímeros sintéticos, seguidos por agitação rápida, com o intuito de homogeneizar a mistura.

Segundo Libâneo (2005), as etapas citadas abaixo são fundamentais e podem representar um diferencial no resultado.

Hidrólise e Mistura rápida:Nesta etapa é requerida elevada energia. A hidrólise ocorre quando íons (Ferro e Alumínio) formam fortes ligações com átomos de oxigênio, coordenando moléculas de água e liberando átomos de hidrogênio (íons H^+), o que acarreta redução do valor de pH da solução. Os produtos gerados são as espécies de ferro hidrolisadas. Quando ocorre o contato das espécies hidrolisadas com os contaminantes presentes, estas causam sua desestabilização ou envolvimento nos precipitados. Esta etapa está relacionada com a dosagem de coagulante e pH de coagulação;

Mistura lenta: Nesta etapa é requerida baixa energia. Ocorre quando as partículas desestabilizadas se aproximam e colidem, e há a formação dos flocos (floculação), que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), o tamanho das partículas coloidais geralmente encontradas (predominantemente entre 0,01 e 1µm)é tal que as forças de atração entre as mesmas são consideradas menores do que as forças de repulsão elétrica.

Um sistema coloidal pode ser desestabilizado pela adição de íons com carga contrária a das partículas coloidais. A desestabilização de um colóide por um eletrólito indiferente ocorre devido às interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e íons de carga contrária são atraídos pelos colóides (MENDES, 1989).

Libâneo (2005) cita a existência de diferentes mecanismos para a ocorrência do processo de coagulação, entre eles a *adsorção-desestabilização* e a *varredura*. No mecanismo de varredura, segundo Di Bernardo (1993), a quantidade de coagulante (sal), o pH do efluente e a concentração de íons presentes, poderá ocorrer a formação de precipitado como $Al(OH)_{3p}$, $Fe(OH)_{3p}$, ou outros, dependendo do coagulante empregado.

A desestabilização de partículas com íons metálicos de Fe^{3+} e Al^{3+} é um processo que se dá por meio da interação entre espécies hidrolisadas desses íons com

sítios carregados existentes. Segundo O'MELIA (1970), a quantidade de coagulante que necessitaria para desestabilizar depende principalmente do pH e da concentração de colóides a ser agregada.

Para Castilho Jr. et al. (2006), a coagulação ocorre em um curto espaço de tempo, podendo variar de décimos de segundo a um período da ordem de 100 segundos. No processo de coagulação , quando o coagulante é adicionado ao efluente ocorre a hidrólise, a polimerização e a reação com a alcalinidade, formando hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de íons positivos (ROEHRS, 2007). Como as partículas coloidais e em suspensão possuem cargas negativas em sua superfície, os íons formados da hidrólise desestabilizarão as cargas destas partículas, permitindo a aproximação e aglomeração das partículas e, como consequência, a formação de flocos

Na Figura 8 são apresentadas curvas esquemáticas da turbidez em função da dosagem de coagulante da área superficial, para pH constante, em águas naturais, para coagulação com sais de ferro e alumínio.

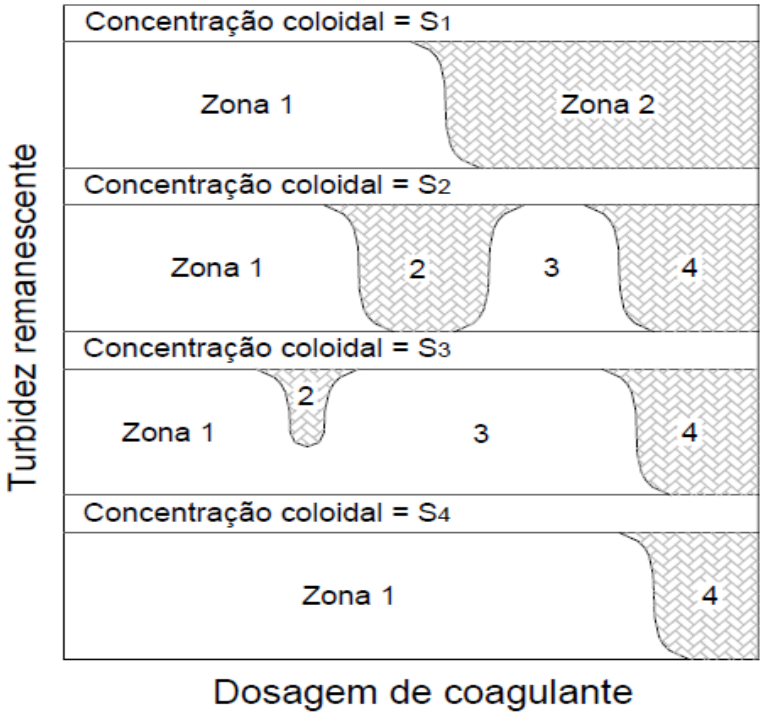


Figura 3 – Curvas esquemáticas da relação entre dosagem de coagulante e a concentração coloidal. (STUMM E O'MELIA, 1968)

Segundo Stumm e O'Melia (1968),as curvas são divididas em quatro zonas. Na zona 1, corresponde às pequenas dosagens, a quantidade de coagulante adicionada é insuficiente para promover a desestabilização das partículas, sem importar a concentração de colóides na suspensão. O aumento da dosagem de coagulante possibilita a desestabilização e permite a rápida agregação das partículas coloidais (zona 2). Um novo incremento na dosagem pode reestabilizar a dispersão em alguns níveis de pH (zona 3), na zona 4, a coagulação ocorre apenas quando há um nível de supersaturação suficiente para que grandes quantidades de hidróxidos metálicos precipitem rapidamente, ou seja, o mecanismo de varredura.

A quantidade de coagulante adicionado no processo é um fator muito importante, pois influência diretamente no custo e na possível toxicidade do efluente tratado, à vista disso o excesso pode ser comprometedor ao ambiente. Di Bermardo e Dantas (2005) afirmaram que não é possível afirmar que há uma dosagem ótima de coagulante e pH de coagulação

2.2.1 – Teoria da dupla camada de estabilidade de colóide

Quando são introduzidos sais simples em um sistema coloidal ocorre o aumento da densidade de cargas na camada difusa e a diminuição da esfera de influência das partículas, ocasionando o que se chama de coagulação por compressão da camada difusa. O aumento de íons positivos e negativos na água acarreta o acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de modo que as forças de Van Der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática (DI BERNARDO, 1993).

A Figura 4 ilustra a superfície de um colóide ou partículas que se tornam carregada, alguns íons de carga oposta aderem a sua superfície. Essa adesão se deve a ocorrência de forças de atração eletrostática e de van de Waals que são fortes o suficiente para separar as forças de cisalhamento decorrentes de agitação térmica. Em torno dessa camada fixa de íons, forma-se outra, sendo está difusa (em virtude da agitação térmica) (METCALF E EDDY, 2003).

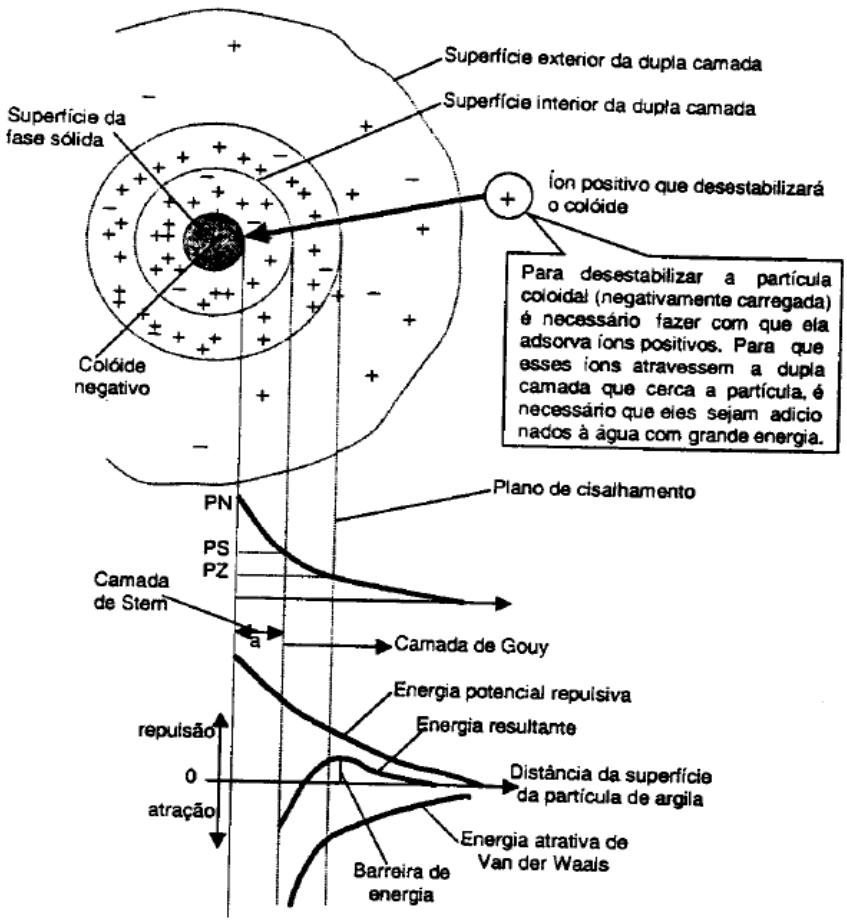


Figura 4 – Potencial Zeta segundo Johnson e AlexanderFonte: Adaptado de DALSASSO, 1999, apud MORAES, 2004

Segundo SVAROVSKY (2000), o potencialZeta é a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e do meio líquido em que ela está inserida. É sabido que, o Potencial Zeta é um bom indicador da magnitude das interações repulsivas entre partículas coloidais. Suas medidas podem ser utilizadas para medir a estabilidade da solução coloidal (RIDDICK, 1968).

A Figura 5 explica a coagulação que ocorre à medida que o Potencial Zeta é reduzido. Ele deve diminuir a valores que permitam a posterior aglomeração das partículas, possibilitando a formação de flocos (KIMURA, 2001). Além do Potencial Zeta do efuente, outras características podem afetar a coagulação, destacando-se a condutividade elétrica, o pH, e a temperatura. A influência do pH de coagulação no Potencial Zeta foi comprovada por meio de estudos de Di Bernardo e Dantas (2005),

que chegaram à conclusão que o potencial zeta é em função da dosagem do coagulante utilizado, no seu estudo foi o sulfato de alumínio.

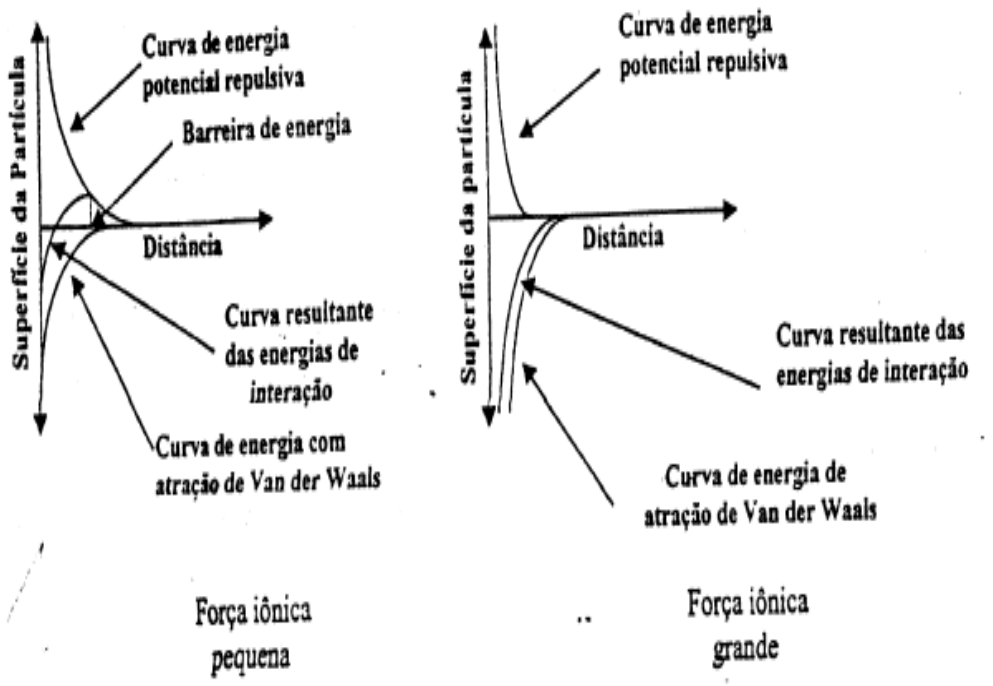


Figura 5 – Interação entre duas partículas coloidais semelhantes. (Di BERNARDO, 1993)

2.2.2 – Os coagulantes utilizados nos processos de coagulação/floculação

A definição do coagulante frequentemente pauta-se em fatores de ordem econômica, relacionados à adequabilidade, do efluente, à tecnologia de tratamento, ao custo e à preservação dos tanques e dosadores. Ao longo das últimas décadas diversos sais têm sido utilizados como coagulantes, basicamente sais de ferro e de alumínio, e, mais raramente, os polímeros orgânicos são também empregados como coagulantes primários (DEMPSEY, 1984 apud MORAES, 2004).

A Tabela 5 representa alguns tipos de coagulantes e auxiliares de floculação associando a função quando adicionado ao efluente.

Tabela 5 – Coagulantes mais utilizados na coagulação/floculação.(site: Kurita, 2013)

Coagulante	Função
$Al_2(SO_4)_3$ – Sulfato de Alumínio	Cátions polivalentes (Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, etc.) neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas e os hidróxidos metálicos (Ex: $Al_2(OH)_3$), ao adsorverem os particulados, geram uma floculação Parcial.
PAC – Policloreto de Alumínio	
$FeCl_3$ – Cloreto Férrico	
$FeSO_4$ – Sulfato Ferroso	
$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de Cálcio	Usualmente utilizado como agente controlador do pH. Porém, os íons cálcio atuam também como agentes de neutralização das cargas elétricas superficiais, funcionando como um coagulante inorgânico.
Polímeros Aniônicos e Não iônicos	Geração de “pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero, gerando flocos de maior diâmetro.
Polímeros Catiônicos (auxiliar de floculação)	Neutralização das cargas elétricas superficiais que envolvem os sólidos suspensos e incremento do tamanho dos flocos formados (via formação de pontes). Usualmente utilizado no tratamento de lamas orgânicas.
Policátions (auxiliar de floculação)	São polieletrólitos catiônicos de baixa massa molar, os quais possuem como função principal a neutralização das cargas elétricas superficiais e aumento do tamanho dos flocos. Utilizado em substituição aos floculantes inorgânicos convencionais

De acordo com o trabalho de Amokraneet al. (1997), os sais de ferro tendem a ser mais eficientes do que os sais de alumínio estudados como coagulantes no tratamento de lixiviado para o pH igual a 5,0. O cloreto férrico produz bons flocos nessa mesma faixa de pH(VIANNA, 1992).

2.2.2.1 Coagulante cloreto férrico

A solubilidade de várias espécies mononucleares de ferro (III) é ilustrada no diagrama da Figura 6, no qual a concentração log molar de ferro (mol/L) é plotada em função do pH. As linhas mais espessas representam a concentração total aproximada de ferro solúvel após a precipitação de $Fe(OH)_3$. Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro (i.e., $Fe(OH)_3$) situa-se entre pH 7 e 9 com solubilidade mínima em pH 8,0. No diagrama são ilustrados os mecanismos de coagulação (que serão descritos no item 2.3). A área de adsorção-desestabilização corresponde aproximadamente a região de dosagem de coagulante e pH em sistemas de tratamento de água. (SANTOS, 2008).

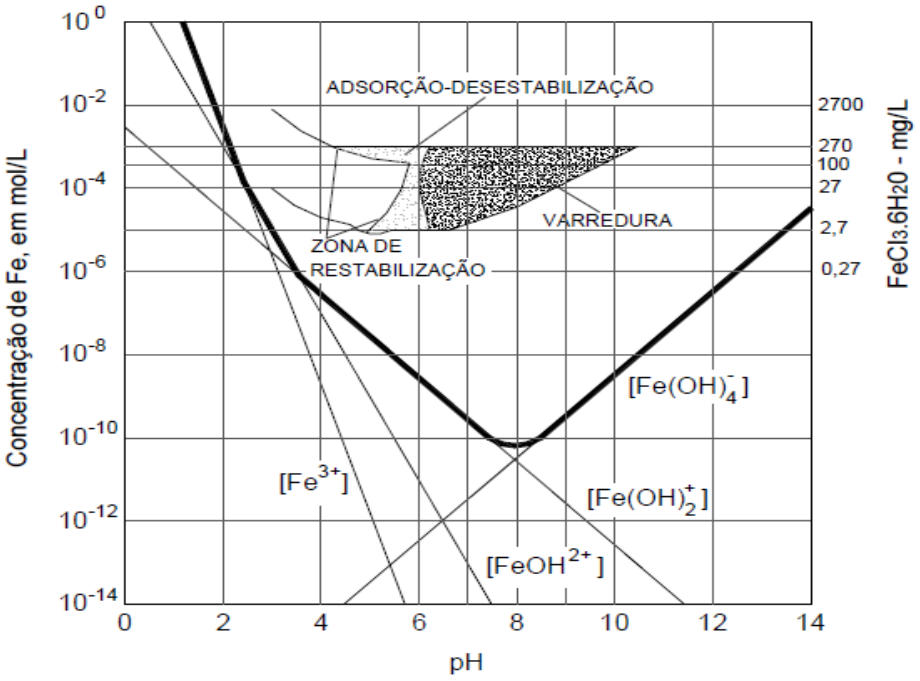


Figura 6– Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação. (JOHN E AMIRTHARAJAH, 1983)

O diagrama de solubilidade do metal ferro mostra as regiões de predominância de cada espécie química que o ferro pode formar quando está em solução em função do pH do meio. Cada linha que se observa no gráfico representa o equilíbrio entre o $Fe(OH)_3$ que é sólido e insolúvel e um determinado íon de ferro solúvel em solução (Fe^{3+} ou $Fe(OH)^{2+}$ ou $Fe(OH)^+$ ou $Fe(OH)^-_4$). Quando o sistema está em cima da linha coexistem o $Fe(OH)_3$ insolúvel e o determinado íon de ferro. Esta linha separa duas

áreas, em uma delas predomina o íon de ferro solúvel e na outra o $Fe(OH)_3$ insolúvel. Por exemplo, considerando apenas o equilíbrio entre as espécies $Fe(OH)_3$ e a espécie Fe^{3+}, representado pela equação química 1, em cima da linha as duas espécies coexistem e estão em equilíbrio, a área a esquerda da linha (pH menor do que o pH de equilíbrio) a espécie que predomina é o íon solúvel Fe^{3+} e à direita da linha (pH maior do que o pH de equilíbrio) a espécie que predomina no sistema é o $Fe(OH)_3$, sólido e insolúvel. A linha reta que separa as duas áreas representa os valores de concentração de Fe^{3+} em equilíbrio com $Fe(OH)_3$ (s) para diferentes valores de pH de 0-14. Estes valores de concentração de ferro são calculados a partir da expressão da constante de equilíbrio do sistema. Agora, considerando os equilíbrios entre o $Fe(OH)_3$ e os íons solúveis $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}$ e $Fe(OH)^{-}_4$, representados pelas equações 2, 3 e 5 e realizando a mesma análise que foi feita no caso do equilíbrio representado pela equação 1 podemos obter os valores de concentração de cada espécie de ferro solúvel quando este em equilíbrio com o $Fe(OH)_3$ (s) e as linhas de equilíbrio que compõem o diagrama de solubilidade do ferro. A área de predominância da espécie $Fe(OH)_3$, mostrada pela Figura 6, está delimitada pelas linhas que representam o equilíbrio entre as diferentes espécies iônicas solúveis de ferro e o $Fe(OH)_3$. Dentro desta área predomina o ferro precipitado como $Fe(OH)_3$ e fora dela o ferro está solúvel em uma das formas solúveis vistas anteriormente. Como se pode observar a solubilidade do ferro diminui na medida que o pH aumenta até um valor de pH igual a 8, uma vez que o aumento do pH favorece a formação do $Fe(OH)_3$ com relação as espécies Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}$. No entanto, acima deste valor de pH começa a aumentar a solubilidade do ferro, uma vez que se favorece a formação da espécie $Fe(OH)^{-}_4$.

A seguir, são listadas as reações de hidrólise correspondentes ao cloreto férrico em meio aquoso de acordo com MetCalf&Eddy (2003).

$$Fe(OH)_3\,(s) + 3H^+\,(aq) \Leftrightarrow Fe^{3+}\,(aq) + 3H_2O \qquad (1)$$

$$Fe(OH)_3\,(s) + 2H^+\,(aq) \Leftrightarrow Fe(OH)^{2+}\,(aq) + 2H_2O \qquad (2)$$

$$Fe(OH)_3\,(s) + H^+\,(aq) \Leftrightarrow Fe\,(OH)^{+}\,(aq) + 2H_2O \qquad (3)$$

$$Fe(OH)_3\,(s) \Leftrightarrow Fe(OH)_3\,(aq) \qquad (4)$$

$$Fe(OH)_3\,(s) + H_2O\,(1) \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{-}\,(aq) + H^+\,(aq) \qquad (5)$$

2.2.2.2- Coagulante Sulfato de Alumínio

O sulfato de alumínio é provavelmente, a substância química mais amplamente utilizada para coagulação dos suprimentos públicos de efluente, devido à excelente formação do floco, seu baixo custo, e facilidade de transporte e de manuseio. O pHutilizado no processo de coagulação com sulfato de alumínio é de 5,0 a 8,0 (CORBITT, 1998).

A Figura 7 apresenta um diagrama de solubilidade do alumínio em função do pH. O sulfato de alumínio é fornecido em pó ou granulado. Da mesma forma que se constrói o diagrama de solubilidade do ferro é construído o diagrama de solubilidade do alumínio. No caso do alumínio o hidróxido insolúvel é o $Al(OH)_3$ e as espécies solúveis são compostos oxi-hidrogenados que apresentam cargas positivas e o $Al(OH)_4^-$. Como se pode observar na Figura 7 o comportamento da solubilidade do alumínio é similar ao do ferro no sentido que com um aumento de pH há uma diminuição da solubilidade na medida que aumenta a estabilidade do $Al(OH)_3$ chegando a um mínimo de solubilidade no valor de pH 6,5.

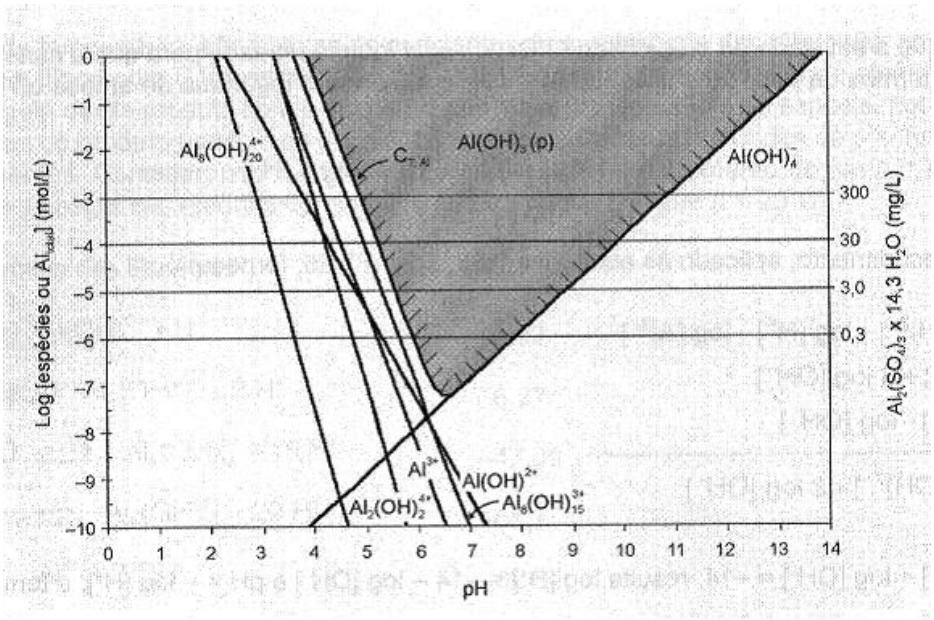


Figura 7- Diagrama de solubilidade do alumínio Fonte: DI BERNARDO e DANTAS (2005)

Para Amirtharajah,(1989) apud Camposet al.(2005) a utilização do o sulfato de alumínio como coagulante, quando se trabalha com água que possua cor alta e turbidez baixa, o pH de coagulação ideal é menor, em torno de 5,0 a 6,0 do que quando se tem uma água com turbidez alta. Nesse caso, o pH de coagulação ideal fica em torno de 7,0 a 8,2.

2.2.2.3-Coagulantes e floculantes naturais

O homem tem buscado nos recursos naturais um coagulante natural, biodegradável, para a clarificação de água bruta, que apresente baixa toxicidade e seja de uso simples, barato e de fácil obtenção (SILVA, 2005).

Os coagulantes da linha Tanfloc são polímeros orgânico-catiônicos de baixa massa molar, de origem essencialmente vegetal que pode atuar como coagulante e/ou floculante (TANAC, 2008). Segundo o fabricante, os coagulantes Tanfloc não alteram o pH do efluente por não consumirem a alcalinidade do meio e são efetivos para uma faixa de pH de 4,5 a 8,0. Como desvantagem, os coagulantes podem perder suas características se não forem estocados em ambiente seco, ventilado e protegido da luz solar

Para MENDES (1989), o comportamento dos polímeros como coagulantes pode ser explicado baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas na cadeia do polímero.

Entretanto, polímeros orgânicos sintéticos usados podem causar problemas ambientais e de saúde, pois muitos deles não serem suficientemente biodegradáveis. Um exemplo é a liberação de acrilamida , que é considerada como um agente neurotóxico e carcinogênico (ZOUBOULIS et al. 2004).

Segundo SPINELLI (2001), esses polímeros podem ser classificados como:

- Catiônicos: apresentam sítios ionizáveis positivos. Ex: íon dialil-dimetil amônia.
- Aniônicos: apresentam sítios ionizáveis negativos. Ex: ácido poliacrílico.
- Não iônicos: não apresentam sítios ionizáveis. Ex: óxido de polietileno.
- Anfolíticos: apresentam sítios ionizáveis negativos e positivos.

Cruz et al.(2005), afirmam que, o uso de uma matéria prima renovável, tal como os taninos vegetais, apresenta uma menor contribuição de ânions sulfatos ao lodo final, menor geração de massa de lodo, e obtenção de um lodo orgânico com maior facilidade de eliminação.

Apenas os polieletrólitos catiônicos podem ser utilizados sem a aplicação do coagulante primário (SPINELLI, 2001). Por outro lado, a presença de um polieletrólito orgânico natural na água, pode aumentar o teor de matéria orgânica e causar o aparecimento de sabores e odores ruins, caso essa matéria orgânica não seja eliminada durante as fases da coagulação/floculação, sedimentação e desinfecção (SILVA, 2005).

2.3 – Estudos que utilizaram a coagulação e floculação no tratamento de Lixiviado

No tratamento do lixiviado de aterros sanitários antigos, estes processos têm se mostrado eficientes (Têm sido largamente utilizados no pré-tratamento). Ainda podem ser utilizados como um polimento final ao pré-tratamento para remoção da matéria orgânica não biodegradável (RENOU*et al*., 2008).

A Tabela 6 apresenta alguns trabalhos publicados no ano de 2012 utilizando a técnica de coagulação/floculação no tratamento de lixiviado.

Tabela 6- Relação de alguns trabalhos publicados

Região	Idade do aterro	Coagulante e/faixas	Resultado/ Remoção (%)	Observação	Referências
Tetlama – México	Não descrito	Cloreto Férrico	DQO 18% COT 81% NH_4 36,1%	*	Vedrenneet al, (2012)
Três aterros da Florida, (EUA)	20 anos	Coreto Férrico	DQO 60% absorbância 90%	A troca iônica como complemento	Singh,et al, (2012)
Aterro Mi-Feng localizado em Changsha, na China	10 anos	- Sulfato poliférrico 8g/L	DQO: 56% Turbidez: 89,79%		Liu et al., (2012)
		Cloreto Férrico. 10g/L	DQO: 68% Turbidez: 98,85%		
		Sulfato Ferroso 12 g/L	DQO: 55% Turbidez: 94,13%		
Recreio-CRR – Minas do Leão – RS-Brasil	12 anos	PAC	DQO: 60% Turbidez: 84%	Foi utilizado polieletrólito	Cybis, 2012
		Cloreto Férrico	DQO: 63% Turbidez: 88%		
		Sulfato Ferroso	DQO: 59% Turbidez: 92%		
		Tanfloc SG	DQO: 20% Turbidez: 92%		

* Sem observação

Aziz et al. (2006) testaram a influência de diferentes dosagens de coagulante para remoção de cor a diferentes valores de pH para lixiviado de aterro. Os resultados mostram que a remoção de cor aumentou com o aumento da dosagem de coagulante, até atingir um valor ótimo, a partir do qual a remoção caiu, o que se atribuiu ao fato de que houve a restabilização de partículas coloidais quando a dosagem de coagulante excedia o valor ótimo. Nos ensaios realizados pelos autores, foram analisados os coagulantes, cloreto férrico, sulfato de alumínio e sulfato ferroso. A melhor eficiência foi para o cloreto férrico com a concentração 800 mg/L com o pH igual a 4,0.

2.4 - Tratamentos Eletrolíticos

Vários são os nomes associados aos processos eletrolíticos sendo eletroflotação, eletrofloculação, eletrodecantação e eletrocoagulação os mais frequentes.

Tecnicamente, trata-se de um sistema em que haja a aplicação de uma diferença de potencial entre um conjunto de placas (eletrodos) dispostas paralelamente e intercaladas, que se encontram completamente submersas no efluente a ser tratado.

Os processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes são descritos na literatura desde 1903; através dos anos, os sistemas na escala piloto foram construídos e testados na indústria (WEINTRAMB, 1983). Assim, no processo de coagulação química, é comum a adição de sais de metal hidrolisados (de Fe^{+3} ou Al^{+3}) enquanto que na Eletrocoagulação envolve a geração *in situ* de coagulantes, pela oxidação eletrolítica dos anodos (CAÑIZARES, 2007).

A Figura 8 mostra como a complexidade da eletrocoagulação pode ser simplificada. Fenômenos relevantes, métodos e ferramentas de caracterização são mostrados em cada lóbulo desse diagrama (diagrama de Venn), enquanto nas interseções são apresentados os conhecimentos vinculados aos fundamentos de cada área. Esse modelo de contato descreve como as diferentes espécies presentes

(coagulantes, poluentes e bolhas de hidrogênio) se movimentam e ficam em contato umas com as outras (HOLT *et al*., 2004).

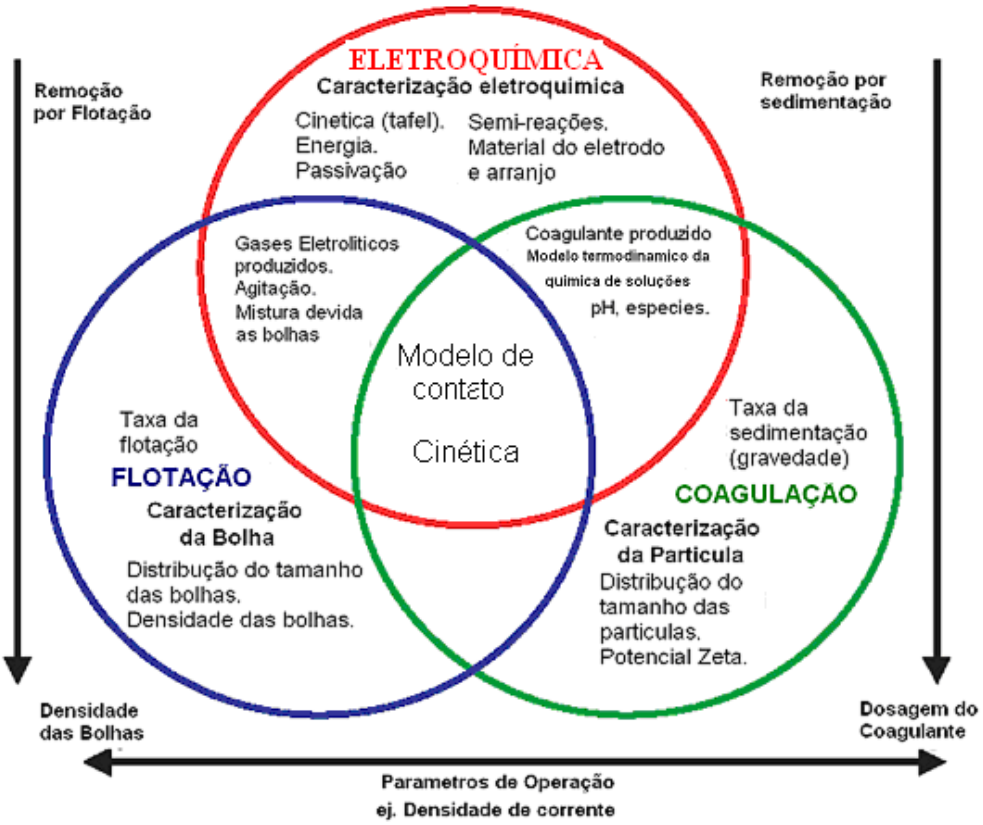


Figura 8- Ciências aplicadas na eletrocoagulação (HOLT *et al*., 2004).

Quando há dois eletrodos submersos em uma solução contendo eletrólitos, aplica-se uma diferença de potencial (FULLER, 1992apudSIFUENTES, 1992), normalmente na faixa inferior a 10 V, observam-se reações químicas nas superfícies dos eletrodos, sendo estes fenômenos associados denominados eletrólise. Através de duas leis estabelecidas por Faraday, que serão mostrado no item 2.4.1.6 (Consumo de Eletrodos). O consumo de eletricidade é associado à quantidade total de substâncias reagidas, o que inclui o desgaste do eletrodo (corrosão) no processo da eletrólise (RUSSEL, 1994).

2.4.1- Eletrocoagulação

A eletrocoagulação apresenta mecanismos eletroquímicos (dissolução dos anodos e geração de bolhas de gás hidrogênio nos catodos), além de mecanismos físico-químicos (desestabilização de sistemas coloidais pelos íons e/ou espécies coagulantes geradas na dissolução dos anodos). É necessário entender estes dois mecanismos através do estudo dos seguintes fundamentos da eletrocoagulação: Eletroquímica, Coagulação e Flotação (HOLT et al. 2005).

Um reator de Eletrocoagulação simples é composto de um anodo e de um catodo. A Figura 9 ilustra um modelo onde as placas ou as hastes consumíveis do metal usadas na fabricação dos eletrodos são conhecidas geralmente como “eletrodos de sacrifício” (MOLLAH e MORKOVSKY 2004), que produzem o coagulante *in situ*.

Segundo Gonzales*et al*. (2008), a teoria da eletrocoagulação foi discutida porvários autores e é geralmente aceito que o processo de Eletrocoagulação envolve três estágios sucessivos:

1. Formação de coagulante pela oxidação eletrolítica dos anodos de sacrifício.
2. Desestabilização dos poluentes, partículas suspensas, e quebra de emulsões.
3. Agregação da fase estabilizada para formar flocos.

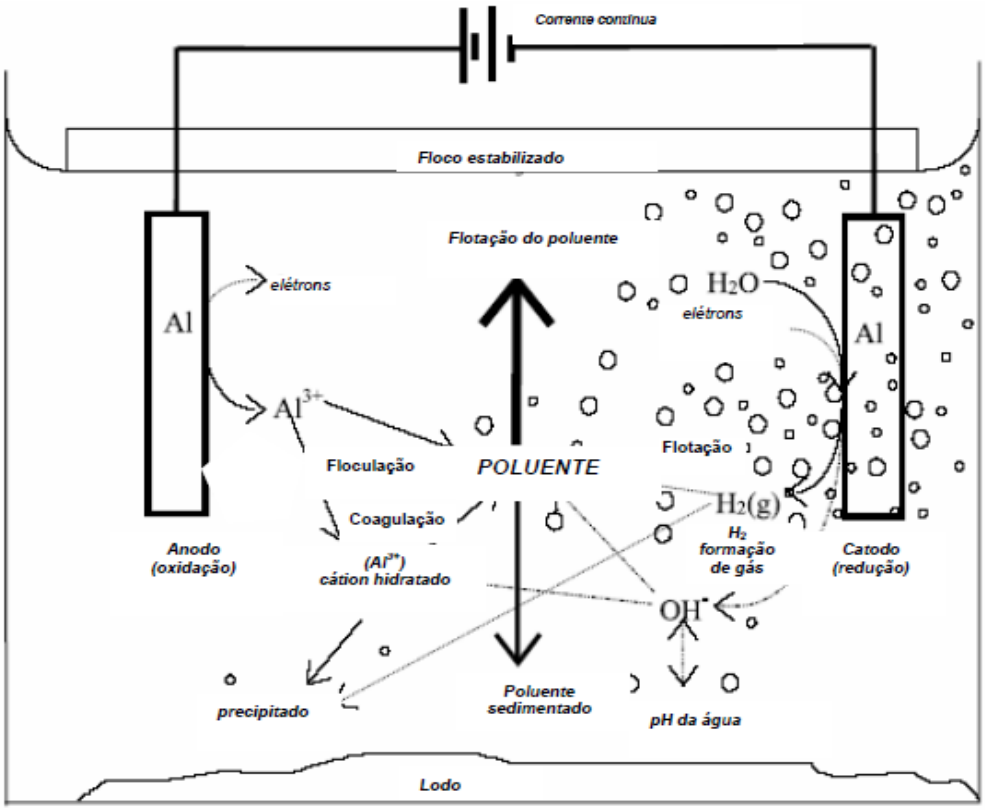


Figura 9: Representação do comportamento dos constituintes da solução na eletrocoagulação (HOLT et al. 2002).

Os reatores de eletrocoagulação são células eletroquímicas. Tais reatores consistem de arranjos de eletrodos em contato com o efluente e com a geração *in-situ* de coagulante, que é a principal diferenciação. Para liberar o coagulante, é requerida a aplicação de uma diferença de potencial através dos eletrodos. Os requerimentos de potencial para os eletrodos podem ser deduzidos através das semi-reações eletroquímicas ocorrentes em cada eletrodo, o que varia de acordo com pH de operação e as espécies presentes no sistema (MERMA, 2008).

Na Figura 9 já descrita anteriormente, também explica a decorrência da potência aplicada, microbolhas de hidrogênio podem ser formadas no catodo. As partículas são carreadas pelas microbolhas, que são geradas no interior do reator. Ao chegar à superfície, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais (CRESPILHO et al., 2004)

2.4.1.2- Principais Parâmetros na Eletrocoagulação

Alguns parâmetros do efluente devem ser monitorados, pois seus valores podem influenciar na reação. Muitos estudos foram dirigidos para conseguir melhores remoções, a manipulação de parâmetros tais quais: condutividade, pH, densidade de corrente, materiais dos eletrodos, entre outros, sem a exploração de mecanismos fundamentais envolvidos no processo (PARGA e CACKE 2005), e segundo Alegree Delgadillo (1993), os materiais dos eletrodos, distância entre os eletrodos, diferença de potencial aplicada, corrente específica e o tempo de residência também são fundamentais.

2.4.1.3 – Densidade da Corrente

Segundo Gonzales (2008),no reator de eletrocoagulação, a taxa de adição de coagulante é determinada pela densidade da corrente. As reações são heterogêneas e acontecem na região interfacial entre os eletrodos e a solução. Existem gradientes de potencial e concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução. Assim a espécie química a ser reduzida ou oxidada deve ser transportada desde o seio até a superfície do eletrodo, portanto, nos extremos.

A densidade de corrente determina a dosagem do coagulante e a de produção de gás, assim como influencia o regime do fluído dentro do reator (HOLT et al. 2004). Este item controla a taxa de produção do agente coagulante, das bolhas geradas e o tamanho delas. O aumento na densidade de corrente promove uma maior oxidação dos eletrodos formando assim, uma maior quantidade de agente coagulante e concomitantemente, maior geração de gases de hidrogênio e de oxigênio, o que acarreta no maior transporte do material coagulado (CAÑIZARES, 2007).

A densidade da corrente pode ser calculado pela equação 6:

$$\delta = \frac{I}{A\ (anodo\ )} \qquad (6)$$

sendo :

δ= densidade de corrente, Ampère/m^2.
I = corrente elétrica, Amperes
A ($_{Anodo)}$ = área total dos anodos, m^2.

Outro item que é afetado pela densidade de corrente é o diâmetro das bolhas, que aumenta à medida que uma maior densidade de corrente é aplicada no sistema. Entretanto, valores muito altos (acima de o valor ótimo) não são os produtivos para o sistema, pois o excesso na quantidade de bolhas geradas na célula eletrolítica conduz à coalescência entre elas e não à agregação com os contaminantes, reduzindo assim a eficiência de remoção e ao trabalhar com valores maiores de densidade de corrente, um desgaste mais rápido do eletrodo e um maior consumo de energia, acarretando num maior custo de operação (HENN, 2006).

Um maior incremento na densidade de corrente leva a um aumento da concentração do coagulante, diminuindo o tempo de contato (HOLT et al. 2005). São essas interações que fazem a eletrocoagulação um processo tão complexo.

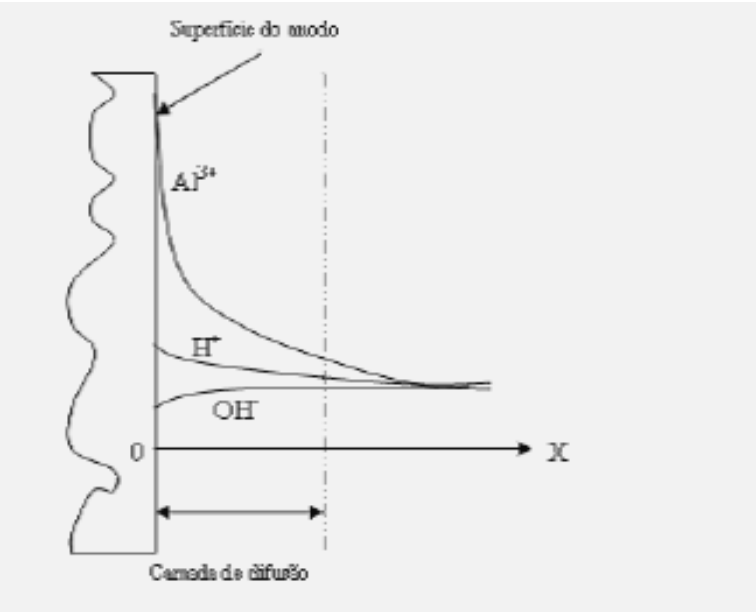
Segundo KUMAR et al. (2004), o fenômeno da coalescência, que é o aumento do tamanho das bolhas por incorporação das menores, é favorecida por:

- Presença de bolhas com diferentes diâmetros, quando as maiores incorporam asmenores pela maior velocidade de ascensão das primeiras.
- Agitação muito violenta, pois isto prejudica a flotação do efluente.
- Presença de grandes superfícies em contato com as fases líquida/gás, pois nelas se depositam as microbolhas que coalescem mais facilmente.

2.4.1.4 - Tensão na Eletrocoagulação

A tensão da eletrólise é uma das mais importantes variáveis, e é fortemente dependente da densidade de corrente, da condutividade do efluente, da distância entre os eletrodos e o estado da superfície dos eletrodos. Um modelo envolvendo termos de sobrepotencial de ativação, sobrepotencial de concentração e a queda ôhmica, pela resistência da solução, foi proposto por Viket al. (1984), mas este modelo não prediz diretamente a voltagem da eletrólise, já que contém termos não conhecidos tais como: sobrepotencial de ativação e sobrepotencial de concentração (GONZALES, 2008).

A Figura 10 mostra a variação de concentração dos íons Al^{3+}, H^{+} e OH^{-}perto do anodo. Segundo Chen et al. (2002), a concentração de H^{+} e OH^{-}perto do anodo. É relativamente baixa e podem ser desprezados. A corrente total no circuito é composto principalmente pela migração e difusão do cátion Al^{3+}.



.

Figura 10- Mudança na concentração de Al^{3+}, H+ eOH^{-} perto do anodo (CHEN et al., 2002)

Na Figura 11 é ilustrada a variação da concentração de H^{+}e OH^{-}perto do catodo, já que H^{+} é reduzido para produzir gás hidrogênio, o valor de pH perto do catodo é alcalino, mesmo que o seio da solução seja ácido. A concentração de OH^{-}perto

do catodo é maior que H^+, assim, a corrente é influenciada pela difusão e migração de OH^-(CHEN et al. 2002).

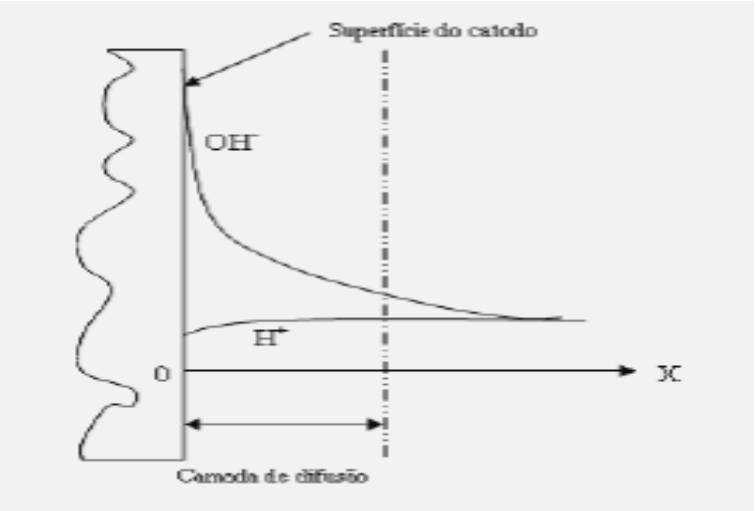


Figura 11 - Mudança de concentração de íons H^+ e OH^- perto do catodo (CHEN et al., 2002).

2.4.1.5 – Densidade da carga elétrica

Segundo KUMAR et al. (2004), a densidade de carga é um parâmetro apropriado para se comparar diferentes resultados experimentais, podendo ser utilizado como parâmetro de projeto na eletrocoagulação e pode ser determinada pela seguinte equação:

$$C_{F=} \frac{I.t}{F.V} \quad (7)$$

Sendo:

CF = Densidade de carga, F/m^3.

I = corrente elétrica, Ampère.

t = tempo de aplicação da corrente, s.

F = Constante de Faraday, 96500 C/mol.

V = Volume de efluente tratado, m^3

Segundo Merma (2008), para assegurar uma densidade de corrente constante é preciso conhecer a área superficial do eletrodo e o espaçamento entre os eletrodos. Na literatura encontram-se diferentes valores para o desenho do eletrodo (desde 0,5 cm até 5 cm). Na literatura, encontramos uma ampla faixa de valores para o parâmetro SA/V (área do eletrodo/ Volume do reator), sendo desde 6,9m^2/m^3 até 43 m^2/m^3 e com densidades de corrente desde 5 Am^{-2} até 300 Am^{-2}. A Tabela 7 mostra alguns desses valores.

. Tabela 7 - Raio: Área superficial de eletrodo/volume do reator (SA/V) e densidade de corrente (Am^{-2}) (HOLT et al., 2005)

Referência	SA/V (m^2/m^3) (área do eletrodo/volume)	Densidade de Corrente (A m^{-2})
Mameri et al. (1998)	6.9 – 34.6	5 – 300
Holt et al. (2001	10.5	3.4 – 27
Osipenko and Pogorelyi (1977	18.8	8.3
Amosov et al. (1976	30.8	80 – 130
Novikova et al. (1982)	42,5	100

2.4.1.6 - Eletrodo

Segundo Kumar et al. (2004), em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Para o tratamento da água potável, ele deve ser atóxico, ter baixo custo e estar facilmente disponível. Entretanto, geralmente o eletrodo de ferro apresenta a desvantagem de afluente ficar com uma cor

residual verde ou amarela bastante forte, durante e após o tratamento. Esta coloração é proveniente dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável não apresentando coloração residual (FERREIRA et al. 2006).

O material do eletrodo usado determina o tipo do coagulante (HOLT, 2002). O eletrodo de sacrifício e o catodo podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais (MOLLAH, 2004). Em geral, os materiais utilizados para a eletrocoagulação são o alumínio e o ferro, em forma de chapas ou em forma de empacotados de sucata (CAN et al. 2005). Todavia, segundo Gonzales (2008), o alumínio é o anodo de sacrifício mais frequentemente usado num reator de eletrocoagulação.

No trabalho apresentado por Kobyaet al. (2006), quando testados sob as mesmas condições, os resultados para DQO, turbidez e sólidos suspensos foram melhores para eletrodos de alumínio do que para os de ferro. Esta preferência também foi verificada pelos autores.

Enquanto o catodo é o eletrodo no qual os elétrons são fornecidos e onde ocorrem as reações de redução, o anodo é o eletrodo no qual os elétrons são retirados e onde ocorrem as reações de oxidação. O material utilizado nos ensaios pode ser o mais variado, sendo o alumínio e o ferro os mais comuns. A escolha do material pode estar associado ao pH do efluente ou lixiviado. Como já foi retratado no diagrama de solubilidade anteriormente.

2.4.1.7- Consumo de Eletrodos

Conforme anunciada pela Lei de Faraday (é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei), que está intimamente ligada á eletrocoagulação, a massa do eletrodo consumida está diretamente relacionada com a corrente aplicada e definida matematicamente pela equação.

$$m_{ele} = \frac{I.t.M}{F.z} \quad (8)$$

sendo:

mele = Massa máxima do eletrodo consumida, g.
I = Corrente aplicada, Ampère.
t = Tempo de aplicação da corrente, s.
M = Massa molar do elemento predominante no eletrodo, g/mol.
z = Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo.
F = Constante de Faraday, 96.500 C/mol.

A lei de Faraday é usada para relacionar a corrente passada (I) com a massa (m) do material gerado eletroliticamente dentro do reator, e então, neste caso, prevê uma estimativa teórica da quantidade de coagulante na solução (HOLT et al. 2005), esta relação é baseada em dois princípios pertinentes ao processo eletrolítico:

1- O número de moléculas de reagente envolvidas numa reação de eletrodo está estequiometricamente relacionado ao número de cargas que flui dentro do reator;

2- A carga correspondente a um equivalente-grama de elétrons é tradicionalmente conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday).

Embora esta quantidade calculada seja um valor teórico, geralmente há boa concordância com o valor determinado experimentalmente. Entretanto, podem ser detectados erros se a geometria do conjunto de eletrodos não for adequadamente determinada e se o reator não estiver operando próximo a sua condição ótima (MOLLAH et al. 2004).

A reação de eletrodo pode ser um processo anódico pelo qual uma espécie é oxidada pela perda de elétrons para o eletrodo ou ser um processo catódico pelo qual uma espécie pode ser reduzida pelo ganho de elétrons do eletrodo.

2.4.1.8- Arranjo de eletrodos

Os eletrodos podem ser arranjados de modo monopolar ou bipolar, conectados em série ou em paralelo. Em série, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, porque os eletrodos conectados em série têm uma resistência mais elevada. A mesma corrente, entretanto, correria através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos das células individuais (MOLLAH, 2001).

Em um arranjo monopolar (Figuras 12 e 13), cada par de "eletrodos de sacrifício" é conectado internamente um ao outro, e não há nenhuma interconexão com os eletrodos externos. A instalação experimental requer também uma caixa de resistência para regular o fluxo de corrente e um multímetro para ler os valores da corrente. O "anodo de sacrifício" abaixa o potencial de dissolução do anodo e minimiza a redução ou a deposição redutiva de metais elementares no catodo (MOLLAH et al. 2004).

Se a distância entre os eletrodos for muito grande, ocorrerá a perda de energia por dissipação, ocorrendo um aumento da diferença de potencial. Efeito semelhante ocorre se houver depósito de matéria orgânica sobre os eletrodos (principalmente sobre o anodo), ou pela formação de camada de óxidos sobre o cátodo (passivação) (QUEIROZ et al. 1994).

2.4.1.8.1 - Conexão dos eletrodos em paralelo:

Consiste, basicamente, em um par de placas metálicas condutíveis (eletrodos de sacrifício) colocadas entre dois eletrodos paralelos e uma fonte de tensão. A Figura 12 demonstra que a corrente é dividida entre todos os eletrodos de acordo com a resistência oferecida por cada célula. Portanto, é requerida uma menor diferença de potencial na conexão em paralelo, se comparada com a conexão em série.

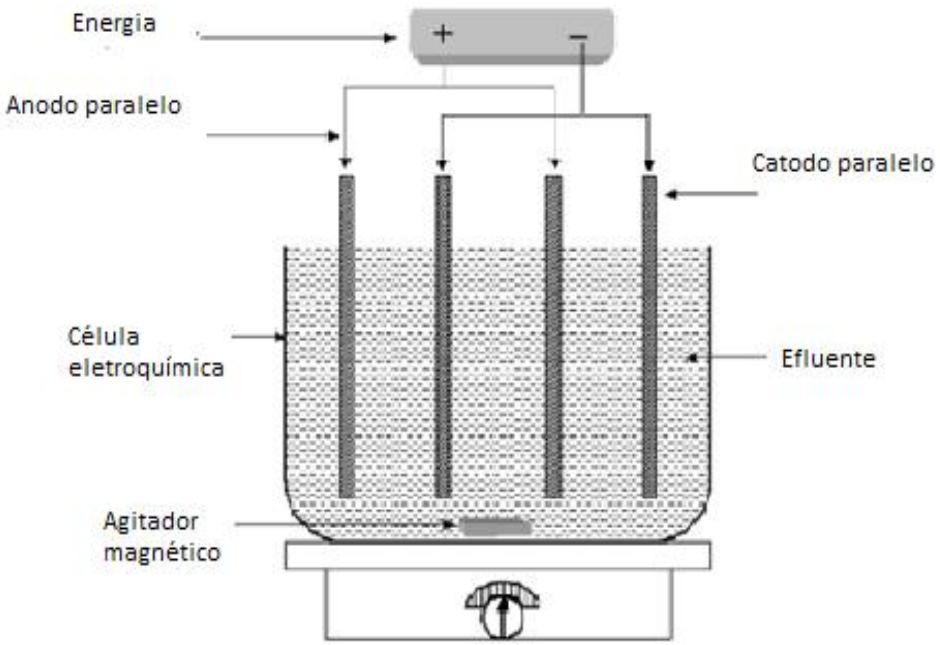


Figura 12- Diagrama esquemático de um reator de Eletrocoagulação escala de bancada com eletrodos monopolares em paralelo (MOHAMMAD et al. 2004).

2.4.1.8.2- Conexão dos eletrodos em série:

Num arranjo monopolar ou em série, cada par de eletrodos de sacrifício são conectados internamente com o outro, não tendo contato com os eletrodos exteriores. Na Figura 13 é ilustrado esse modelo, neste caso, uma maior diferença de potencial é requerida para uma dada corrente, devido ao somatório das tensões das células.

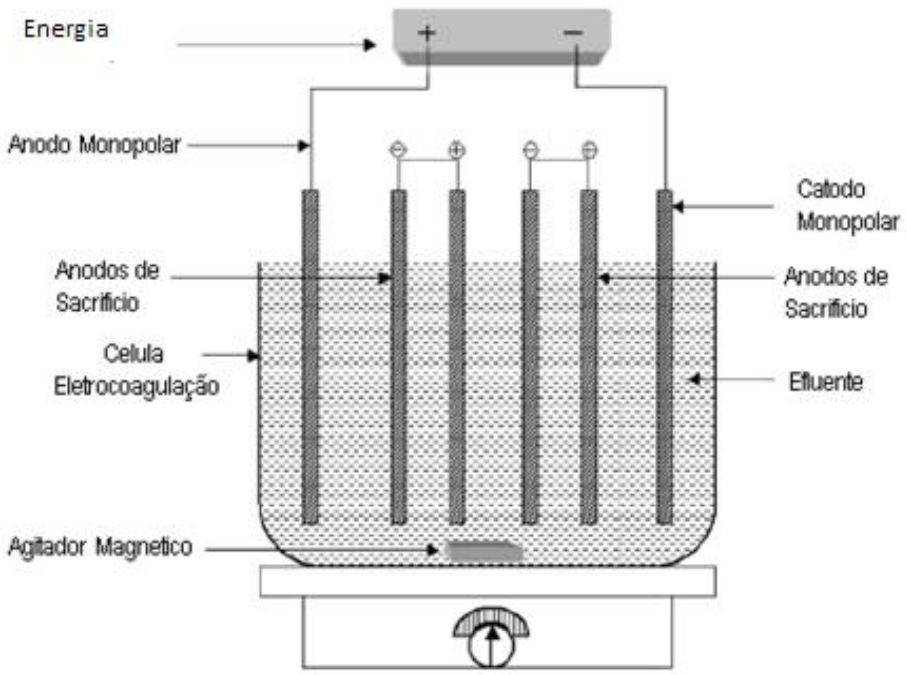


Figura 13 - Diagrama esquemático de um reator de eletrocoagulação escala bancada com eletrodos monopolares em série (MOHAMMAD et al. 2004).

2.4.1.8.3 - Células eletroquímicas com eletrodos bipolares

Neste caso, a Figura 14 ilustra os eletrodos de sacrifício que são colocados entre os dois eletrodos paralelos sem conexão elétrica nenhuma. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de tensão.

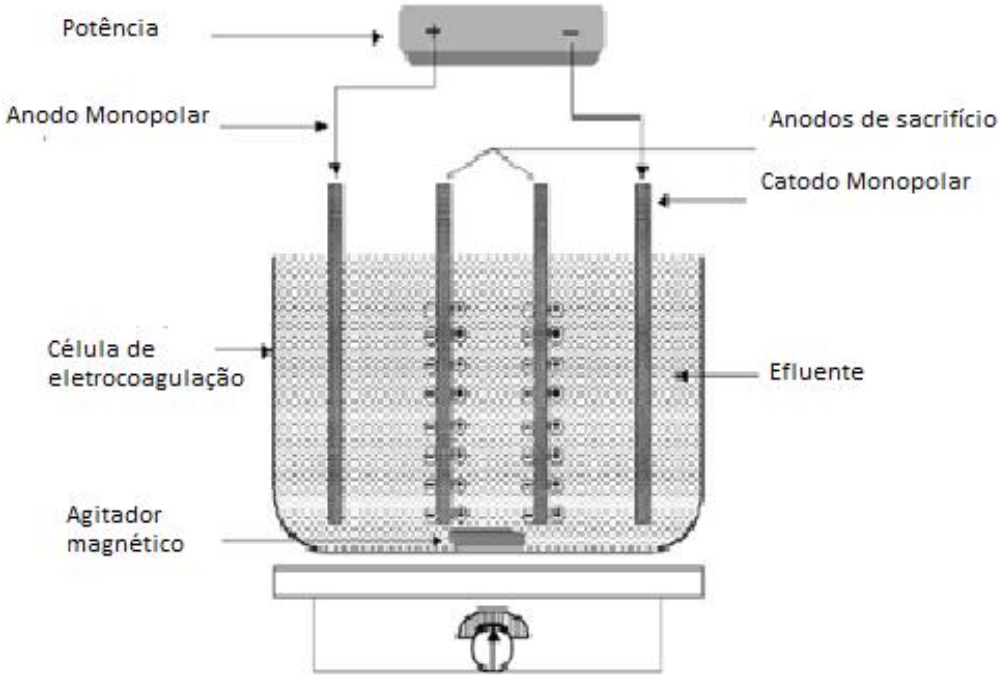


Figura 14 - Diagrama esquemático de um reator de Eletrocoagulação na escala bancada com eletrodos bipolares em paralelo (MOHAMMAD et al. 2004).

2.4.1.8.4 - Distância entre os eletrodos

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior será a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. A caracterização do efluente é um fator importante na escolha da configuração dos eletrodos. A distância entre os eletrodos será maior quando a condutividade for alta (CRESPIHO & REZENDE, 2004).

De acordo com Den& Huang (2005), ao testar um sistema de tratamento sob a mesma corrente elétrica, não houve diferença de eficiência de remoção para diferentes espaçamentos entre os eletrodos. Por isso, a distância entre eles é considerada apenas como um fator de otimização de custos, conforme explicado no início. Modirshahlaet al.(2007), afirmaram, no seu trabalho, que com o aumento da distância entre os eletrodos, menos interações dos íons da solução com o coagulante formado irão ocorrer. Para que não haja diferença de remoção com a alteração do espaçamento entre os eletrodos, a solução tratada deve ter um valor mínimo de condutividade elétrica.

A distância entre os eletrodos é uma variável importante para diminuir custo da operação da unidade. Por isso se recomenda, conforme Rezende &Crespilho (2004), quando a condutividade do efluente for relativamente alta, utilizar maior espaçamento entre os eletrodos. Já em situações de valor moderado, recomenda-se usar um menor afastamento, pois isto reduzirá o consumo de energia sem alterar o grau de separação, pois neste caso, a corrente não seria alterada.

2.4.1.9- pH

A importância do pH do efluente na remoção da DQO e turbidez já foi apreciada por Kobyaet al.(2006), na qual altas remoções da DQO são conseguidas num meio ácido para ambos tipo de eletrodos (Al e Fe). Segundo Daneshvaret al. (2004), ocorre um aumento do pH quando seu valor inicial é baixo (até 7). Entretanto, quando este for superior a 9, a tendência é de haver uma diminuição durante o tratamento. Por apresentar este comportamento, a eletrocoagulação é classificada como uma técnica neutralizadora de pH. Porém, esta conduta não tem efeito significativo na eficiência de remoção dos contaminantes.

O pH do efluente depois do tratamento de eletrocoagulação incrementará quando o pH inicial tiver valores ácidos, mas diminuirá quando o pH inicial for alcalino – uma vantagem do processo. O incremento do pH foi atribuído à geração de íons hidroxila no catodo, como consequência do processo de geração de gases de hidrogênio (CHEN *et* al. 2004; Cañizareset al. 2007). Além da geração do hidrogênio, a formação de $Al(OH)_3$,

próximo do anodo, liberaria íons H^+ permitindo uma diminuição do pH. Também existe a reação de geração de gases do oxigênio que permite uma diminuição do pH. Se íons Cl^- estivessem presentes.

O efeito do pH da água ou efluente na eletrocoagulação está refletido pela eficiência da corrente. A potência consumida é mais alta a pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significante (CHEN, 2004).

É recomendável que o pH esteja controlado na faixa de 6,5 a 7,0, que é a faixa onde são obtidas as maiores velocidades de reação. A velocidade de reação diminui em pH inferior (SIFUENTES, 1992), ocorrendo também um aumento da corrosão, não sendo recomendável do ponto de vista econômico (WIENDL, 1985).

Conforme explicado por Kobyaet al. (2006), a mudança dos valores de pH durante o processo de tratamento depende do pH inicial da solução e do tipo de material do eletrodo. No caso do eletrodo de alumínio, o trabalho deles mostrou que quando o pH inicial for inferior a 8,0, o pH será maior que o inicial

2.4.1.10 - Passivação dos eletrodos

Quanto à superfície do eletrodo metálico está em contato com o ar, ocorre sobre a sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Esse fenômeno influencia na sua eficiência (CRESPIHO & REZENDE, 2004).

Segundo Mollahet al. (2001), a vida útil de um eletrodo pode ser aumentada em até duas vezes e a resistividade diminuída pela inversão de polaridade. Com a inversão de polaridade, o eletrodo que se comporta como um catodo por certo tempo passa a se comportar como um anodo.

Quando a corrente específica (A/m^2), aplicada nos eletrodos é muito alta, ou seja, maior que 27 A/m^2, ocorre a formação de bolhas de hidrogênio em excesso, ocorrendo a passivação do catodo (ALEGRE e ELGADILLO, 1993). Isto pode ser evitado pelo controle da corrente, pela agitação da mistura a ser eletrocoagulada, ou pela inversão dos pólos dos eletrodos, limpando o catodo (SOBRINHO e ZIMBARDI, 1987).

A equação de Nernst define a relação termodinâmica entre a eletroquímica e a especiação. Através do gráfico Potencial em função do pH (diagramas Eh-pH), podem ser observadas as regiões de estabilidade relativa de metais e seus compostos em diferentes meios aquosos.

O equilíbrio eletroquímico para o sistema água-alumínio é apresentado na Figura 15, onde as regiões de imunidade, passivação (formação de uma camada de óxido) e corrosão são identificadas. Como eletrocoagulação requer corrosão do anodo, em tais diagramas são aparentes as condições para a corrosão (ou seja, as condições de potencial e pH sob as quais o alumínio vai para a solução) (MERMA, 2008).

Os diagramas Eh-pH fornecem um amplo conhecimento da estabilidade das espécies favorecidas termodinamicamente. O seu uso é limitado pela exatidão dos dados termodinâmicos disponíveis e sua inabilidade para esclarecer a cinética, fato pelo qual esses diagramas não devem ser usados isoladamente.

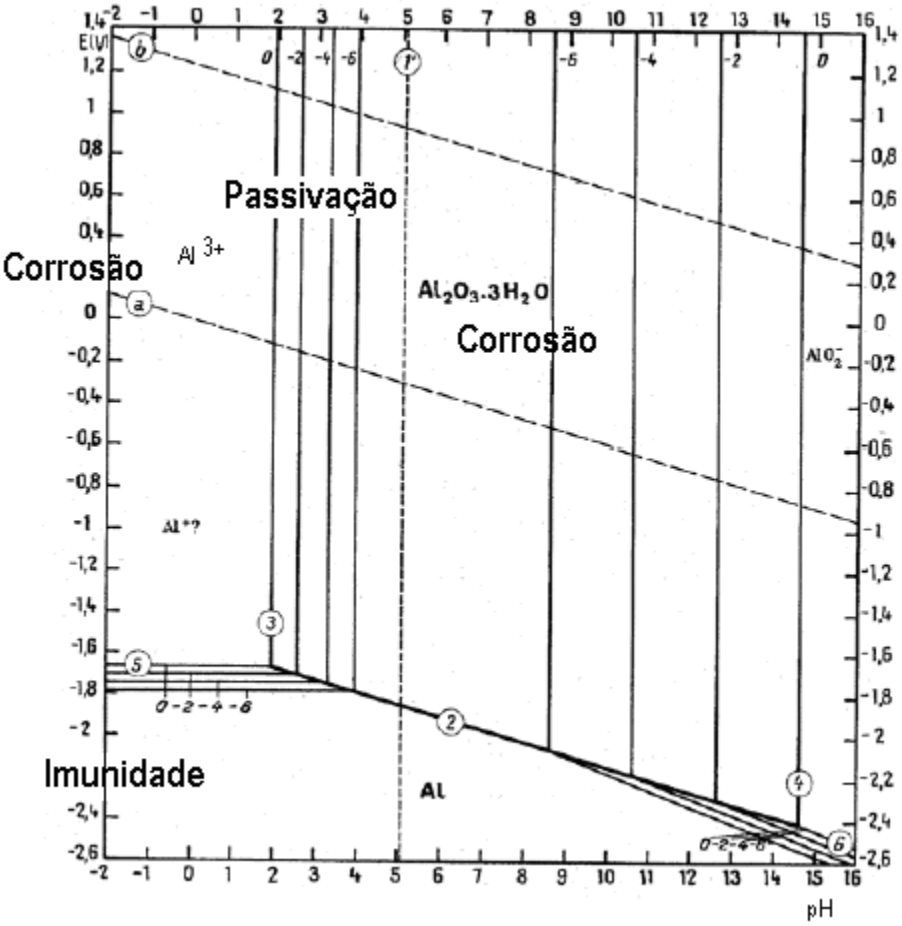


Figura 15- Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Al – H_2O a 25°C. (HOLT et al., 2005).

2.4.1.11- Temperatura

De acordo com Daneshvar*et al*. (2007), o aumento da temperatura da solução contribui para o acréscimo da eficiência de remoção causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos, o que facilita a colisão deles com o coagulante formado.

Segundo Chen (2004), o efeito da temperatura no processo de eletrofloculação não tem sido muito investigado. Alguns estudos para tratamento de água foram que realizados na Rússia, mostram que a eficiência de remoção para o eletrodo de alumínio aumenta inicialmente com a temperatura até 60°C. Acima desse valor, a eficiência

diminui. Contudo, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, diminuindo o consumo de energia elétrica.

A temperatura tem influência direta na eficiência do processo eletrolítico. A eficiência do processo aumenta com o aumento da temperatura (WIENDL, 1998), principalmente porque as microbolhas do gás hidrogênio geradas ascendem mais rapidamente para a camada de escuma (flocos eletroflotados acumulados na superfície da camada eletrolítica).

2.4.1.12- Condutividade elétrica do efluente

A condutividade elétrica do efluente é uma variável que afeta a eficiência da corrente, a tensão e o consumo de energia elétrica, pois um alto valor de condutividade associado ao afastamento entre os eletrodos minimiza o consumo de energia, porém, não interfere na eficiência da remoção dos contaminantes, como indicado no trabalho de Daneshvaret al. (2007). Quando a condutividade elétrica de um efluente for muito baixa, adiciona-se cloreto de sódio (NaCl) para que haja aumento do número de íons na solução, porém isto, conduz oxidação dos íons cloreto em gás cloro e em íons OCl^-, que são um forte oxidante capaz de oxidar moléculas orgânicas presentes no efluente (Golderet al., 2005).

Segundo Denaro (1974), a resistência R de qualquer condutor elétrico é proporcional ao seu comprimento (l) e inversamente proporcional à área de sua seção transversal (A). Portanto, pode-se escrever:

$$R = \frac{\rho I}{A} \qquad (9)$$

Onde ρ é uma constante de proporcionalidade conhecida como resistividade do condutor.

A condutividade (k) é definida como sendo o inverso da resistividade.

Assim:

$$k = \frac{I}{\rho} \quad (10)$$

Em termos de resistência, temos:

$$k = \frac{I}{RA} \quad (11)$$

De acordo Com a lei de Ohm,

$$R = \frac{U}{i} \quad (12)$$

Então:

$$k = \frac{li}{UA} \quad \text{ou} \quad k = \frac{i/A}{U/l} \quad (13)$$

Onde U é a diferença de potencial (ddp). i/A é a corrente por unidade de área da seção transversal, também conhecida com densidade de corrente e representada pelo símbolo j. U/l é a queda de potencial por unidade de comprimento, e é conhecida como gradiente de potencial, ou intensidade de campo elétrico (*E)* Portanto:

$$k = \frac{J}{E} \quad (14)$$

Assim, pelas fórmulas acima, pode-se notar que quanto maior a condutividade, maior a possibilidade de se utilizar o processo, visto que sua resistência será menor.

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica é, diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Esses íons são os responsáveis pela condução de corrente elétrica. Quanto maior for a concentração desses íons, maior será a condutividade, o que aumentará a reação entre as substâncias presente no efluente (CERQUEIRA, 2006).

2.4.2- Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação

As vantagens da eletrocoagulação citadas por Mohammad et al. (2004); Mollah et al. (2001) são:

- Os equipamentos utilizados na eletrocoagulação são simples e fácies de manejar;
- Baixo custo de instalação e manutenção; facilidade de automação quando comparada com outros tratamentos;
- A eletrocoagulação tem uma baixa produção de lodo devido ao teor de água mais baixo, comparada com o tratamento químico convencional. Essas lamas podem ser facilmente separadas (sedimentação ou Flotação) pelos óxidos/hidróxidos metálicos formados;
- Os flocos formados na eletrocoagulação são similares com os formados quimicamente, exceto que os flocos de eletrocoagulação são mais largos, tendo menos conteúdo de água, mais estáveis em meio ácido, portanto, podem ser separados mais rapidamente por filtração. Remoção de menores partículas coloidais;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem carregar o poluente até o topo da solução onde é concentrado, coletado e removido;
- Variando a densidade de corrente é possível controlar a concentração e tamanho de bolhas geradas e assim incrementar a probabilidade de colisão das espécies presentes e a área superficial por unidade de volume de gás (bolhas, poluente, coagulante);
- A técnica de eletrocoagulação pode ser convenientemente usada em zonas rurais onde a eletricidade não é disponível, podendo ser usado um painel solar para fornecer a energia requerida pelo processo.

Como desvantagem,Mohammad *et al*. (2004) citam :

- Troca regular dos anodos; Alto consumo de energia elétrica;
- Passivação da superfície dos eletrodos, o que causa a perda de eficiência da unidade de eletrocoagulação;
- Alta condutividade da solução é requerida;

2.4.3 – O uso da Eletrocoagulação em Lixiviados

Tsai*et al*. (1996), a eletrocoagulação pode ser utilizada para remover matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário. Foi utilizado neste estudo, a variação da densidade da corrente e material do eletrodo. O eletrodo utilizado continha uma área de $80cm^2$ e melhor resultado para remoção de DQO foi com o eletrodo de ferro com a densidade da corrente de 7,50 A/dm (A remoção de DQO foi significativa, próximo de 50%).

Labanowski*et al.* (2010) realizaram estudos na França onde o lixiviado apresentou baixa biodegradabilidade e alta concentração de macromoléculas. O estudo avaliou a viabilidade do processo de eletrocoagulação no tratamento dos lixiviados. Segundo os autores, a eficiência foi avaliada através da comparação com o tratamento convencional de coagulação/floculação. A redução da Absorvância e a DQO após os ensaios com 6,2 de pH e a redução foi 60% e 45%, respectivamente.

Segundo Merzouk et al. (2009), a densidade de corrente ótima, a distância entre os eletrodos e o tempo de retenção para o tratamento do efluente simulado fixado em 11.55mA/cm2, Nestas condições experimentais, a eficiência de remoção de turbidez chegou a até 89%.

O tratamento de lixiviados por electrocoagulação foi investigada em um processo descontínuo (Ilhan*et al.*, 2007). A amostra de lixiviado foi fornecida doaterro Odayeri, Istambul (Turquia). Em primeiro lugar, foram comparado a eletrocoagulação com a coagulação/floculação através de remoção de DQO. No ensaio de coagulação/floculação, os coagulantes utilizados foram o sulfato de alumínio e sulfato ferroso O primeiro resultados da comparação com a densidade da correte de 348 A/m2 mostrou que a eletrocoagulação tem melhor desempenho. Segundo os autores, a concentração de coagulante foram similares ao da eletrocoagulação. Em segundo lugar, os efeitos de variáveis de processo, tais como material de eletrodo, a densidade de corrente (348-631 A/m2), pH, custo do tratamento e tempo de operação para o processo de eletrocoagulação foram investigados em eficiências de remoção de DQO e NH_4. A pesquisa comprovou que o eletrodo de alumínio é mais eficiente que o de ferro, com remoção de DQO de 56% e 35% para NH_4.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3- Materiais e Métodos

3.1- Efluente utilizado

Neste trabalho foi utilizado o lixiviado bruto proveniente do Centro de Tratamento de Resíduos deGericinó, localizado em Bangu, Rio de Janeiro. As amostras foram coletadas e armazenadas no laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluente – Labtare (EQ/UFRJ), em bombonas de 20 litros, mantidas em temperatura ambiente até sua utilização.

3.2 - Caracterização físico- químico do lixiviado bruto

O lixiviado bruto foi caracterizado no Labtare e os parâmetros analisados foram (APHA, 2005): Nitrogênio Amoniacal, Carbono Orgânico Total (COT), Cloreto, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, Turbidez e Absorvância em 254nm, essa última fornece uma indicação do conteúdo de matéria orgânica aromática (APHA, 2005).

A Tabela 8 ilustra a metodologia e os equipamentos utilizados nos ensaios realizados. Todos os ensaios foram realizados em temperatura e condições determinadas pelos respectivos fabricantes e a metodologia.

Tabela 8- Metodologia e equipamentos utilizados nos ensaios

Parâmetro	Equipamentos
DQO (total e solúvel)	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactroHach)
DBO	5210-B
COT	5310-C (TOC Analyzer-Hipertoc 1000)
Absorvância (254nm)	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
N-NH3	4500-E (Orion 4 star Thermo pH Ise portable)
Cloreto	4500-B
pH	4500-B (pHmetro microprocessador Quimis)
Turbidez	2130-B (turbidímetro AP2000 Policontrol)

3.3- Ensaios de toxicidade - Bactérias

Os ensaios de toxicidade aguda utilizou-se cepa liofilizada da bactéria *Vibrioficheri*, comercializada pela empresa Ambriex, ou as cepas viáveis produzidas por reprodução no laboratório Bayer/Haztec.a partir da cepa liofilizada comercial.

A eficácia do teste deve ser garantida no início do ensaio, com a correta neutralização do pH das amostras, correção de cor, ajuste salino e oxigênio dissolvido, caso as concentrações de O2 fossem menores que 0,5 mg/L., a aeração da amostra era promovida.

O procedimento para a realização do ensaio inicia-se no descongelamento da cepa liofilizada ou congelada, mantendo-a em temperatura ambiente por 10 minutos.

Após o descongelamento a cepa passa por ressuspensão em NaCl 2% e deve ser mantida por 15 minutos na câmara de germinação. Após esse período o erlenmeyer contendo a cepa ressuspensa deve ser homogeneizado e a alíquota de 500 µL deve ser distribuída nas cubetas de boro silicato do Microtox M500 da Microbics, equipamento que mede aluminescência deste organismo. Após 15 minutos, em temperatura constante de 15º C, mantida pelo equipamento, deve ser realizado a leitura inicial dos frascos e plotados os resultados na planilha de teste (Anexo). Após a leitura inicial a amostra deve ser distribuída nas cubetas de forma que haja sempre a diluição serial de 50% de um frasco para outro (Figura 16).

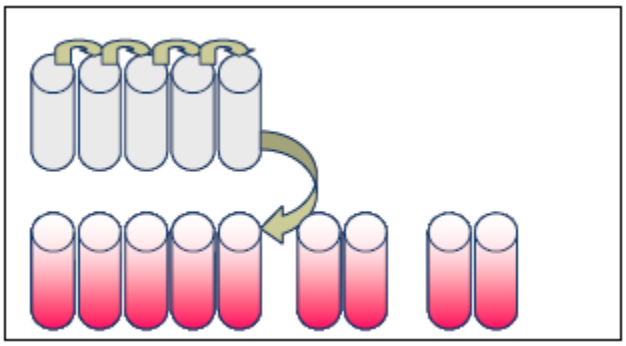


Figura 16. Diluição das cubetas contendo a cepa e as amostras.

Um cronômetro calibrado deve ser utilizado para o teste. Após outros 15 minutos inicia-se a leitura final, e o decréscimo ou o aumento da luminosidade é calculada na planilha de teste (Anexo) ou no próprio software do aparelho. Os resultados são expressos em coeficiente de efeito a 50% (CE 50), valor de coeficiente utilizado em testes de toxicidade de efluentes industriais.

O Microtox é um equipamento que capta a emissão de luz emitida por bactérias bioluminescentes, *Vibriofischeri*, através de um tubo fotomultiplicador, fotomultiplicadora. Neste trabalho serão utilizados dois tipos de Microtox, o Modelo M500 da Microbicsou o Modelo 2055 da Beckman USA, de acordo com a disponibilidade do laboratório Bayer/Haztec.

3.4 – Ensaios de Coagulação/Floculação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados no “Jar-test” (Modelo Nova Ética), apresentado na Figura 17, com capacidade para a realização simultânea de até seis ensaios com um volume de 2000 mL em cada frasco.

Foram utilizados ácido sulfúrico (H_sSO_4) para acidificar e o hidróxido de sódio (NaOH) para alcalinizar o lixiviado, já que foram realizados teste com variação de pH.

A etapa de mistura rápida deu-se por 60 segundos a uma velocidade rotacional de 150 rpm. Esta etapa foi seguida da mistura lenta, que teve duração de 30 minutos à velocidade de 30 rpm. A decantação foi, então, realizada por 30 minutos.

Figura 17 – Aparelho Jar-test, utilizado na etapa de coagulação.

3.5– Coagulantes

A Tabela 9 apresenta os coagulantes e as condições dos ensaios realizados. Foram realizados ensaios variando-se a concentração de coagulante para cada pH testado. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 9- Descrição dos coagulantes e as respectivas variáveis testadas.

Coagulante	Concentração	pH	Variável de resposta
Cloreto Férrico	400 – 1000 mg/L	4 - 8	Turbidez DQO Abs 254
Sulfato de Alumínio			
Tanfloc SH			
Panfloc AB346			

Ressalta-se que as concentrações são referentes respectivamente às concentrações de Fe^{+3}, Al^{+3} e Al_2O_3, no caso dos produtos cloreto férrico, sulfatoalumínio e policloreto de alumínio,respectivamente.Para o coagulante que gerou melhores resultados foi realizado o ensaio em maior volume para avaliação de COT, DBO e Toxicidade

3.6 – Eletrocoagulação

O mecanismo de eletrocoagulação teve por objetivo liberar in situ os íons de alumínio e Ferro que fará o mecanismo de coagulação.

3.6.1 – Estrutura do reator

Os ensaios foram realizados em um reator, cujo esquema é similar ao apresentado na Figura 18.Foram utilizados 1500ml de lixiviado em bécher com capacidade de 2L. Foram utilizados 8 eletrodos de alumínio e ferro. O modelo de eletrodo foi similar ao citado por Cerqueira, (2006).

Os 8 eletrodos sequenciais tinham as seguintes dimensões: altura 170 mm, largura 50 mm e espaço entre os eletrodos de 10 mm. O eletrodo foi mergulhado no lixiviado para realização do ensaio com uma área exata de 50 cm^2. No item 3.6.2 será descrito o detalhe da construção dos eletrodos

A fonte de corrente contínua pode fornecer até 5 Amperes. A Figura 18 ilustra os eletrodos, onde, foram completamente imerso no lixiviado.

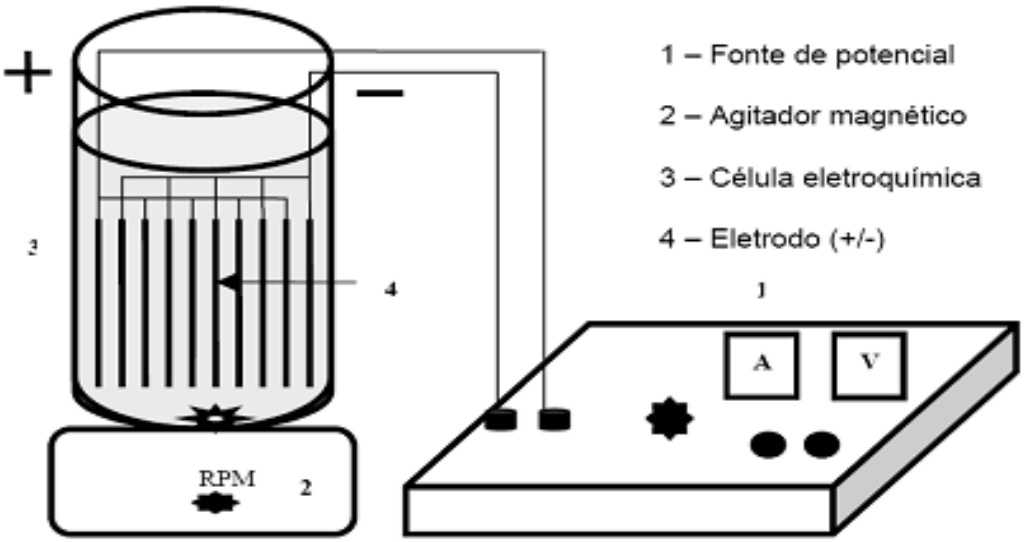


Figura 18- Esquema do aparato experimental (Cerqueira, 2006).

A Figura 19 apresenta uma foto do aparato experimental utilizado nos ensaios da eletrocoagulação. Nesse modelo experimental, os eletrodos não foram imersos completamente no lixiviado, apenas a área de 50 cm^2 por eletrodo. O modelo utilizado do sistema foi o com eletrodos monopolares em série.

Figura 19- Foto: Aparato experimental

3.6.2- Eletrodos.

Dentro das diversas possibilidades na escolha do tipo de material do eletrodo (alumínio, ferro, aço etc), já apresentado na revisão bibliográfica, foram utilizados o alumínio e o ferro como anodo e catodo, com dois furos, por onde passaram dois parafusos de fixação. Na Figura 20 é possível visualizar as características e formato do eletrodo utilizado. A região escura no esquema do eletrodo é a área (50 cm^2) que ficou imersa no lixiviado durante o procedimento.

As características dos eletrodos:

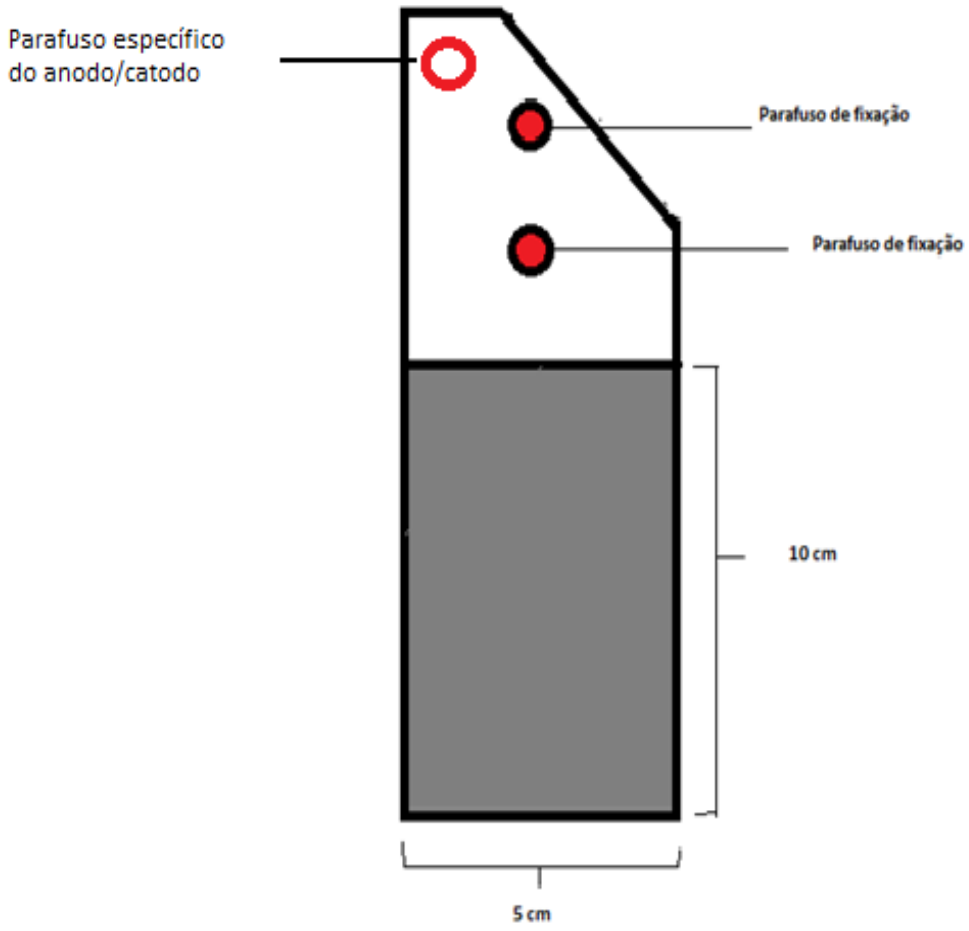


Figura 20- Esquema do eletrodo utilizado no presente trabalho

O parafuso específico é a ligação entre as chapas, que são consideradas como anodo e um outro parafuso para o catodo. Após o término de cada ensaio, foi alterado o anodo com o catodo, a fim de evitar o consumo total de apenas uma das placas.

A Figura 21 apresenta o arranjo de eletrodos utilizado no presente trabalho. É possível identificar os parafusos de fixação dos eletrodos e o parafuso específico do anodo ou catodo.

Figura 21- Foto: Arranjo de eletrodos de alumínio.

3.6.2.1- Preparo dos eletrodos: Decapagem

A decapagem é um processo de fundamental importância para a remoção de óxidos superficiais dos eletrodos e adequada preparação da superfície para os processos posteriores. Existem diversos tipos de decapagem. Neste trabalho foi utilizado uma decapagem química, com HCl por 10 minutos numa solução de 20%.

3.7- Procedimento Experimental

Foram realizados ensaios com variações de pH e concentração de alumínio, liberado in situ pela reação de eletrocoagulação.

a) Foi utilizado um frasco bécher com capacidade de 2 litros, onde foi colocado um volume de 1,5 litro.

b) Foi ajustado o pH para o valor desejado, onde, foram testados os pH 4,5,6,7 e 8.

c) Foi utilizado a fórmula de Faraday para expressar a quantidade de alumínio liberado in situ.

Sendo: $m_{ele} = \dfrac{i \,.\, t \,.\, M}{F \,.\, n}$ (15)

mele = Quantidade máxima do eletrodo consumida, g.
i = Corrente aplicada, A.
t = Tempo de aplicação da corrente, s.
M = Massa molar do elemento predominante no eletrodo, g/mol.
n= Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo.
F = Constante de Faraday, 96.500 C/mol.

O tempo utilizado durante o processo será proporcional a concentração de alumínio desejada a liberar in situ. Embora esta quantidade calculada seja um valor teórico, geralmente há boa concordância com o valor determinado experimentalmente (MOLLAH et al., 2004). A tabela 10 representa o tempo de operação e amperagem utilizada para liberar in-situ a concentração desejada. As concentrações utilizadas foram 600mgAl^{+3}/L, 800 mgAl^{+3}/L, 1000 mgAl^{+3}/L e 1200 mgAl^{+3}/L.

Tabela 10: Parâmetros utilizados e as variações

pH	Corrente (Ampères)	Tempo (minuto)	Concentração mg/L
4 - 8	3,57	45	600 mg Al^{+3}/L
	4,76	45	800 mg Al^{+3}/L
	4,69	45	1000 mg Al^{+3}/L
	7,15	45	1200 mg Al^{+3}/L

d- Foi realizado durante o experimento ajuste na corrente liberada no ensaio, essa alteração sempre acontecia na segunda casa decimal.

e- No final do experimento todo o material era lavado, os eletrodos decapados para evitar a oxidação. Quando o ensaio era realizado outro dia, os eletrodos eram guardados em locais secos e embalados.

f- Durante o experimento foi mantido ligado o agitador magnético em baixa agitação para facilitar a dispersão do coagulante no meio líquido.

g- Foram monitorados durante o experimento, a formação de H_2, as alterações de amperagens e o pH.

Durante os ensaios, foram monitorados DQO, Turbidez e Absorbância a 254nm. Para a melhor condição do processo foi realizado ensaio com maior volume para avaliação da toxicidade, COT, DBO e $N\text{-}NH_3$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Lixiviado

A caracterização do lixiviado utilizado neste trabalho pode ser observada na Tabela 11, onde foram utilizados seis bombonas (n=6) contendo 20 litros de lixiviado cada. A necessidade de caracterizar cada amostragem está associada à coleta do lixiviado, pois foram coletados em dias diferentes e com condições ambientais diferentes.É possível identificar que mesmo as amostras de lixiviado terem sido coletadas em dias diferentes a variação nos resultados não foram significativos. A maior variação identificada foi na DBO_5.

Tabela 11 - Caracterização do lixiviado do aterro controlado de Gericinó (n= 6)

Parâmetros	**Faixa**	**Valor médio**	**Desvio padrão**
Absorvância em 254 nm	16,8 – 19,1	17,8	0,8
COT (mgC/L)	617,1 – 752,3	685,1	61,2
Cloreto (mgCl/L)	2833 - 3021	2917	211
DBO5 (mgO_2/L)	48,3 – 146,8	85,94	56,54
DQO (mgO_2/L)	1901 - 2022	1973	55,16
Dureza ($CaCO_3$/L)	433,3– 561,3	467	66
Ph	7,81 – 8,0	7,94	0,14
Turbidez (NTU)	15,8 – 21,1	21,7	4,56
DBO_5/DQO		0,04	
DQO/COT		2,88	

Segundo Castilho Jr et al. (2006), as concentrações de DBO e DQO tendem a sofrerem reduções ao longo da degradação dos resíduos aterrados. Entretanto, a DBO decresce mais rapidamente em relação à DQO, que permanece no lixiviado devido à

matéria orgânica de difícil degradação. A relação DQO/DBO sugere o estágio de degradação do resíduo aterrado. Teoricamente, é possível dividir estes estágios de estabilidade dos aterros em função da relação DBO/DQO observada no lixiviado, a saber: DBO/DQO >0,5 indica um aterro novo e instável; 0,1<DBO/DQO<0,5 indica um aterro antigo e estável. Sendo assim, podemos considerar o lixiviado estudado como pouco biodegradável e o aterro antigo, pois a relação DBO/DQO igual a 0,04. De fato, o aterro tem mais de 30 anos de operação.

4.2. Ensaios de Coagulação/Floculação

4.2.1- Coagulante Sulfato de alumínio

Serão apresentados os resultados de monitoramento de DQO, Turbidez e Absorbância em 254 nm. As condições avaliadas foram descrita na Tabela 9 do item 3.5- coagulantes.

4.2.1.2 – Resultados da DQO

A Figura 22 apresenta os resultados de DQO após os ensaios. É possível identificar que o coagulante se comporta de forma diferente em virtude do pH do lixiviado. O valor da DQO sem o tratamento é de 1981mg/L e o valor de pH igual a 7,91. Após os ensaios, as melhores condições de tratamento foram: concentração de coagulante de 600mgAl^{+3}/L e pH na faixa de 5,0 à 6,0.

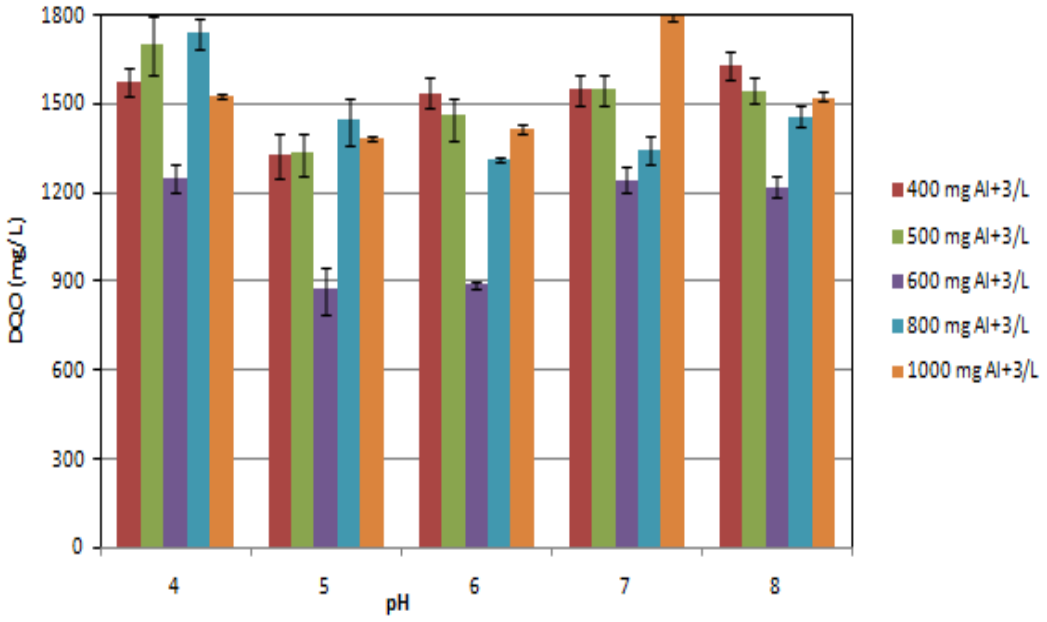


Figura 22. Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1981mg/L.

4.2.1.3 – Resultados da Turbidez

A Figura 23 ilustra o comportamento da turbidez em virtude da concentração do coagulante e o pH. O valor inicial da turbidez foi de 17,2 NTU com o pH igual a 7,81. É possível observar que os melhores resultados foram na faixa de pH de 7,0 a 8,0. A concentração de coagulante na faixa 600mg/L e 800mg/L foram as que apresentaram a melhor eficiência de remoção. Todas as concentrações apresentaram um desempenho ruim quando o pH foi inferior a 7,0. Na Figura 24 é possível identificar no gráfico de solubilidade do alumínio, a região onde aconteceu a reação de coagulação, que provavelmente foi à reação de adsorção-neutralização, onde os flocos são pequenos e prejudica a sedimentação, o que justificaria o desempenho do coagulante.

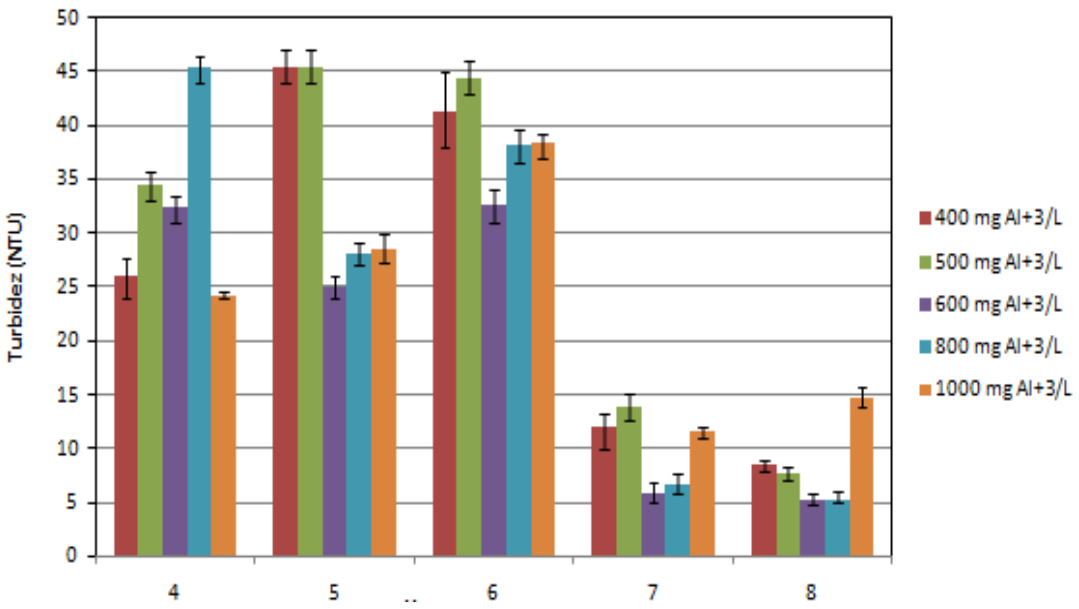


Figura 23. Resultados da turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 17,2 NTU.

Stumm e O'melia (1968) apresentaram a influência da concentração do coagulante em virtude de se obter a melhor remoção da turbidez. Na Figura 8 é possível identificar que existe uma concentração otima e que o aumento da concentração pode promover a desetabilização, porem, permite uma rápida agregação das partículas coloidais.

Os resultados encontrados nos experimentos foram plotados na Figura 24, no diagrama de solubilidade do alumínio e foi identificado que o mecanismo de coagulação que ocorreu foi de varredura, com a formação do hidróxido

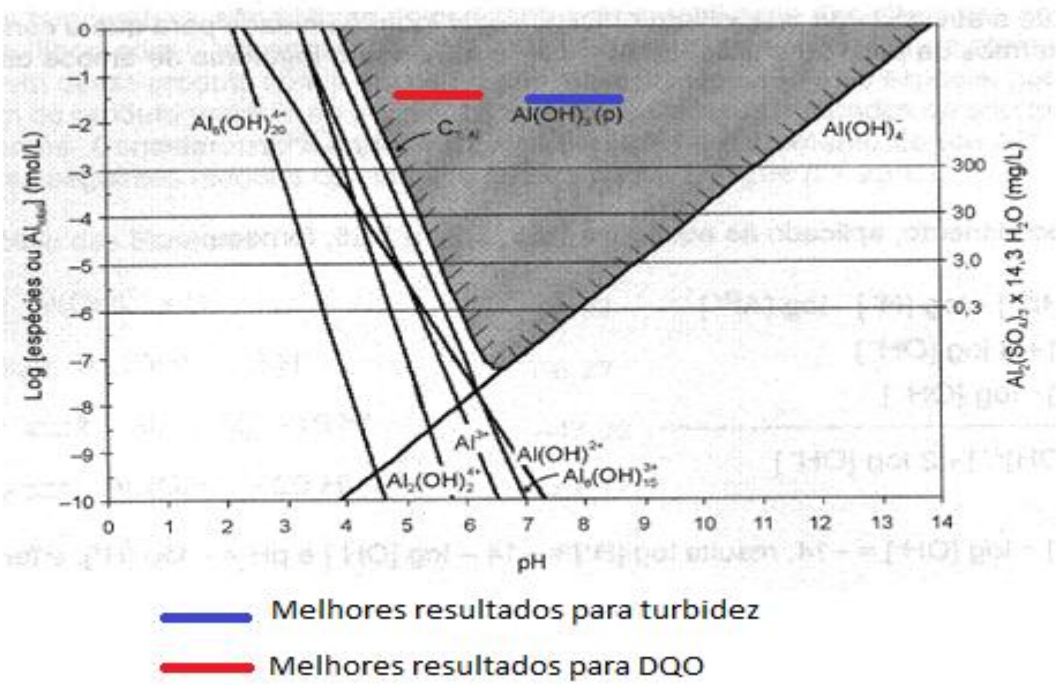


Figura 24 – Resultados de DQO e turbidez obtidos neste trabalho no Diagrama de solubilidade do alumínio Fonte: Adaptado de DI BERNARDO e DANTAS (2005)

Wei Li *et al.* (2010) realizaram ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio (dosagem de 0,5gAl^{3+}/ L) com lixivado de Tianjin, China. Foi obtido remoção da turbidez de 92% no pH igual a 6,0 (valor ótimo) e os autores chegaram a conclusão que o aumento do pH foi significativo para o aumento da remoção, podendo variar do pH igual a 4,0 para o pH igual a 6,0 em 50% de remoção.

4.2.1.4 – Resultados da Absorbância a 254nm

A Figura 25 ilustra o comportamento da absorbância em virtude da concentração do coagulante e o pH. É possível observar que os melhores resultados foram na faixa de 400mgAl^{+3}/L e 500mgAl^{+3}/L e o pH igual a 5,0. A remoção foi de 70-77% respectivamente, com o pH igual a 5,0. No resultado foi evidenciado que o pH não foi

fator influente na remoção da absorbância e sim a concentração do coagulante.Isso mostra que houve a remoção das substâncias húmicas e fúlvicas, uma vez que esse parâmetro é referente a presença de compostos com dupla ligações conjugadas (APHA, 2005).

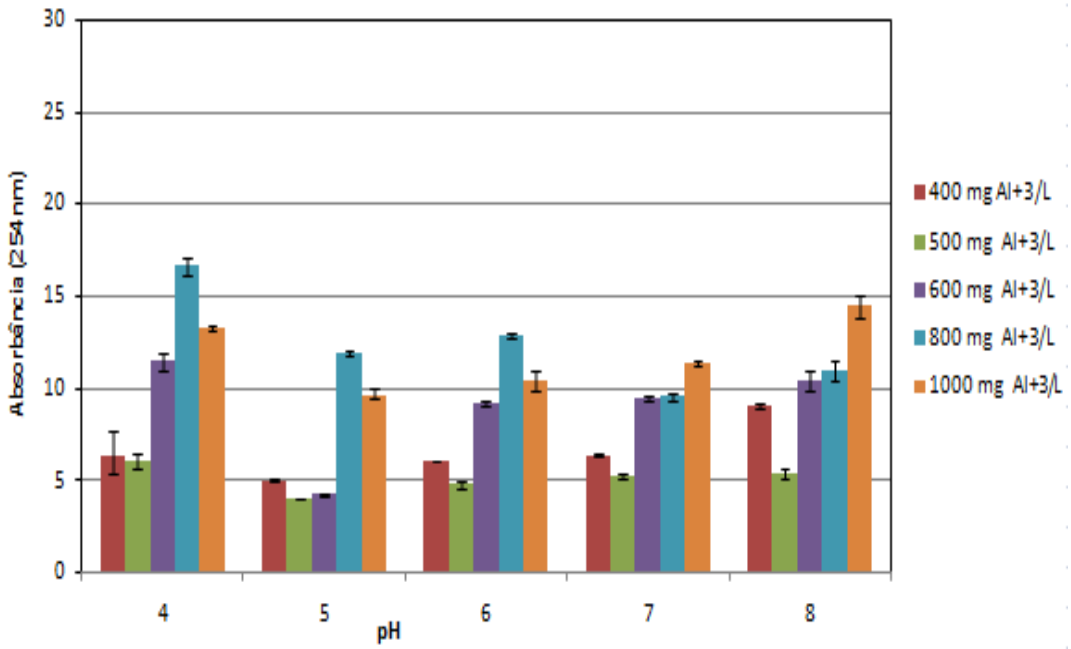


Figura 25. Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Sulfato de alumínio. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Valor da Absorbância em 254nm do lixiviado bruto foi de 18,2nm.

4.2.2. Coagulante Cloreto férrico

4.2.2.1 Resultados da DQO

Na Figura 26 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de cloreto férrico, variando a concentração e o pH. Observa-se que independente da concentração do coagulante, o melhor pH foi igual a 5,0. O cloreto férrico apresentou um

comportamento nos ensaios muito bom para a redução da DQO. O valor da DQO inicial foi de 1981mg/L. A faixa de 500mgFe^{+3}/L a 600mgFe^{+3}/L foram as que apresentam as melhores remoções com o percentual de 59,8- 62,4% respectivamente.

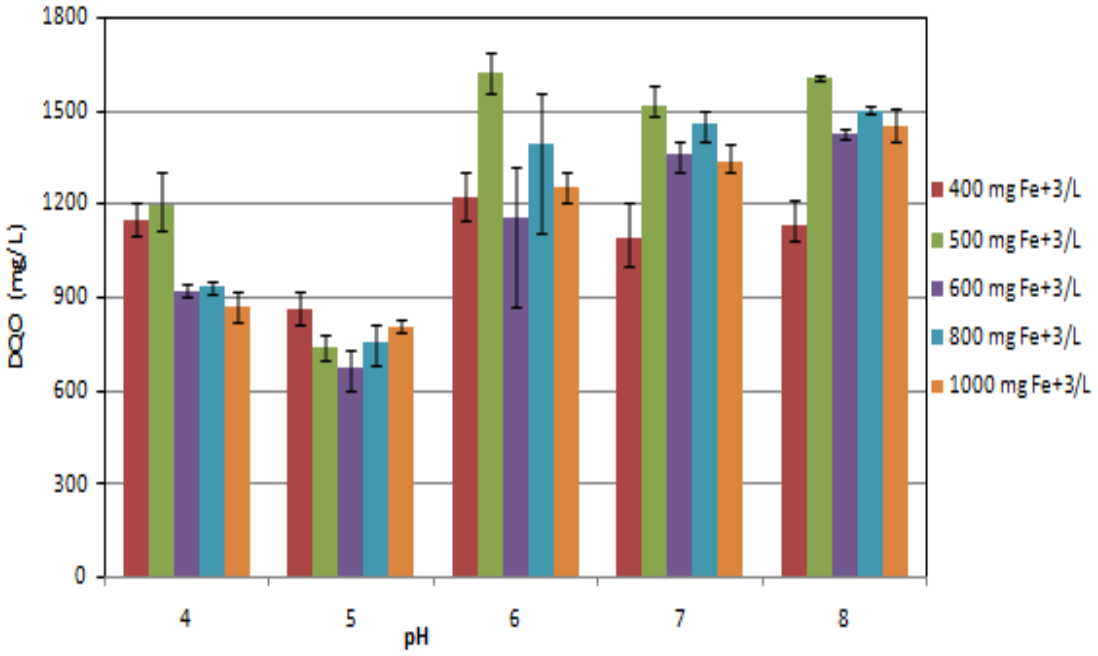


Figura 26. Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1981mg/L.

Segundo Wei Li *et al.* (2010), os experimentos realizados com lixiviado na cidade de Tianjin (China), a eficiência de remoção com melhores resultados foi em condições básicas. Os autores obtiveram reduções de turbidez e DQO de, 93% e 65%, respectivamente, para a 0,3 e 0,8 gFe^{3+}/ L. A razão para este comportamento pode ser explicado pelas diferentes espécies hidrolisadas de ferro, segundo os autores, que apresentam melhor afinidade com as substâncias húmicas e fúlvicas(WEI LI *et al.*2010)

Xian Liu et al. (2012) realizaram experimentos de coagulação/floculação com lixiviado estabilizado da cidade de Changsha, na China; A DQO bruta era de 10623mg/L o cloreto férrico com a dosagem de 10gFe/L e pH igual a 8,0. A remoção da DQO chegou a 56,38%. Já Marañón*et al*. (2008) realizaram experimentos utilizando o cloreto férrico com dosagens de 0,2 a 0,6 gFe^{3+}/L e com o pH do lixiviado igual a 8,3. As reduções da DQO foram baixas, variando entre 9,5 e 11%. No entanto, utilizando dosagens superiores a 0,5gFe^{+3}/L, a remoção de DQO atingiu 26%.

Segundo Vedrenne*et al.* (2012), em estudo com lixiviado, uma dose de 300 mg/L de cloreto férrico removeu cerca de 17,8% do DQO inicial no pH igual a 8,04. Justificando que o pH é um fator importante para a melhor remoção.

.

4.2.2.2- Resultado da turbidez

A Figura 27 representa os resultados de turbidez para os ensaios. O valor da turbidez do lixiviado bruto foi de 18,2 NTU. Após os ensaios, algumas concentrações apresentaram um aumento no valor da turbidez. O melhor resultado foi a concentração 500$mgFe^{+3}$/L com o pH igual a 5,0, onde o valor chegou a 5,73 NTU

Aziz et al. (2006) realizaram ensaios com lixiviado novo, de menos de 5 anos e avaliou o desempenho do cloreto férrico na remoção da turbidez, sólidos suspensos, cor e DQO em diferentes dosagens de coagulantes. Os resultados obtidos foram no pH igual a 4,0 a remoção da cor apresenta uma tendência semelhante para DQO, turbidez e sólidos suspensos. A remoção de todos os parâmetros melhorou com o aumento da dosagem de coagulantes. Os resultados de turbidez, sólidos em suspensão e DQO em 200 mg/L de $FeCl_3$, 57%, 72%, e 27%, respectivamente. A remoção aumentou para 95%, 94% e 51%, respectivamente, a 1200 mg/L de $FeCl_3$.

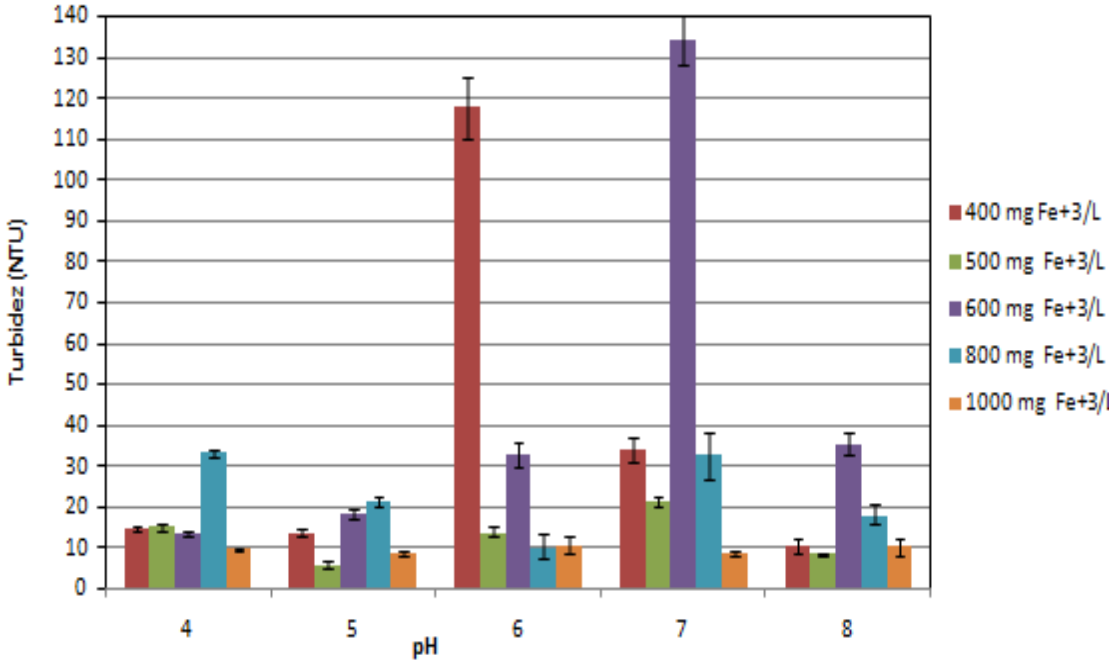


Figura 27- Resultados da Turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 17,2NTU.

O diagrama de Solubilidade do ferro descrito na Figura 28, foi proposto por Jonh e Amirtharajah, (1983) que representa o comportamento do cloreto férrico em virtude do pH. Os melhores resultados encontrados no experimento podem ser confrontado com este diagrama, sendo assim, possível identificar que a concentração de Fe, em mol/L que está representado no eixo Y do gráfico que corrobora com os resultados encontrados. A área do gráfico identificado é ponto do eixo Y a 10^{-3} numa área descrita pelos autores como adsorção-desestabilização. Isso justifica os resultados de turbidez terem ficados a quem do esperado, visto que os flocos formados nesse tipo de mecanismo serem finos, e portanto de difícil sedimentação.

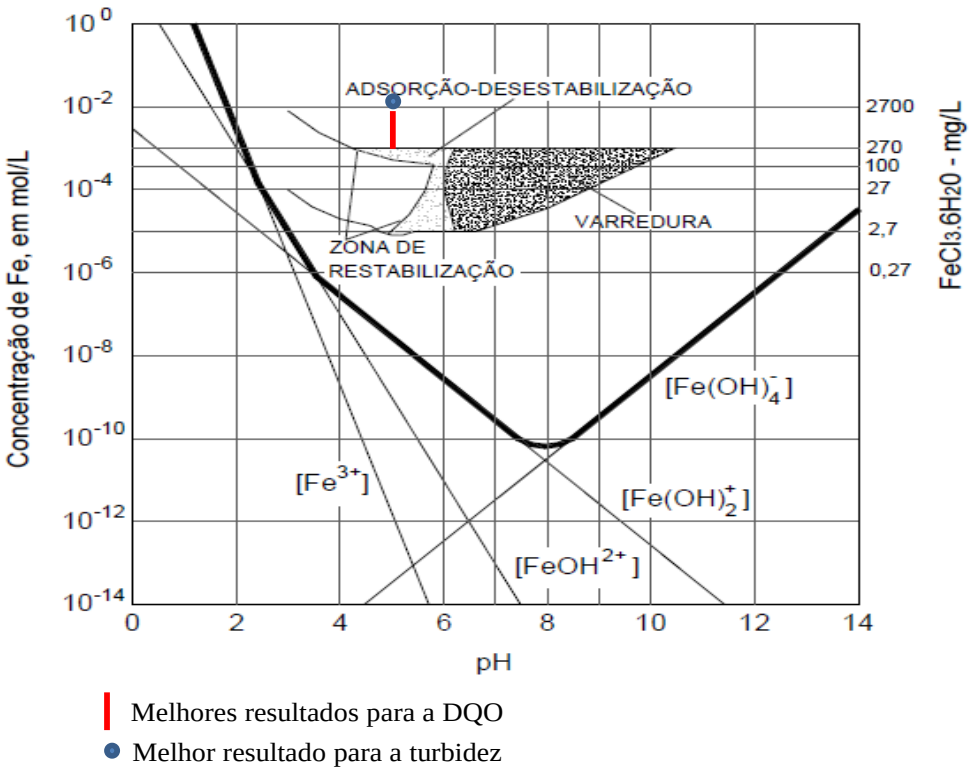


Figura 28- Resultados de DQO e turbidez obtidos neste trabalho no diagrama de solubilidade do ferro – Adaptado de Jonh e Amirtharajah, (1983)

4.2.2.3- Resultado da Absorbância em 254nm

O valor inicial da absorbância foi de 17,2 e após os ensaios observou-se uma redução nos valores, principalmente em pH ácido. A Figura 29 ilustra esses ensaios e é possível identificar que o aumento da concentração não é um fator favorável, pois não apresentou melhoria na remoção. Os melhores resultado foram para as concentrações de 400, 500 e 600mgFe^{+3}/L no pH igual a 5,0. O percentual de remoção foi de 68,5%, 72,9% e 67,9%, respectivamente. O pH igual a 6,0 só apresentou resultado satisfatório para a concentração de 400mgFe^{+3}/L

Ntampou et al. (2005) utilizaram o cloreto férrico para tratar o lixiviado da Salónica, Grécia. Os autores obtiveram os resultados de remoção de cor, absorbância

em 254nm e DQO de 98%, 82% e 72%, respectivamente para as dosagem de 7 molFe/L (391mgFe/L).

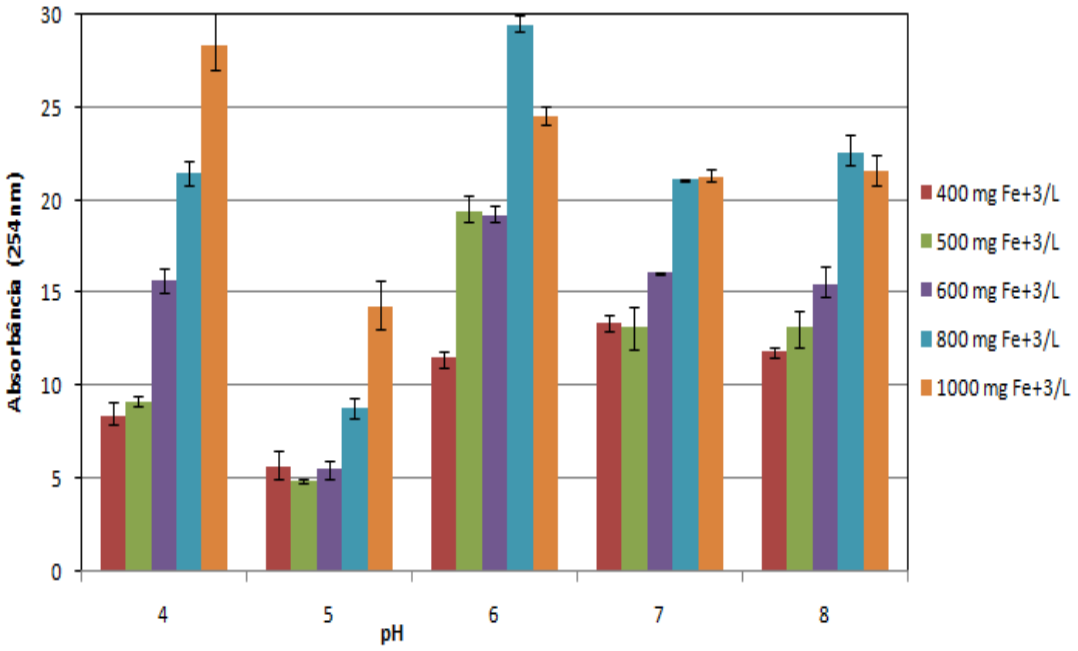


Figura 29- Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Cloreto férrico. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 18,2 nm.

4.2.3. Coagulante Tanfloc SH

4.2.3.1 – Resultado da DQO

A Figura 30 apresenta os resultados dos ensaios com o Tanfloc variando o pH do lixiviado e concentração do coagulante. Independente do pH e da concentração de Tanfloc utilizado, os resultados se mostraram muito aquém dos obtidos com o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. O melhores resultados foram a concentração de 1000mgTF/L com pH na faixa de 7,0 e 8,0. A remoção para essas concentrações alcançou 31,8% e 28,6% respectivamente.

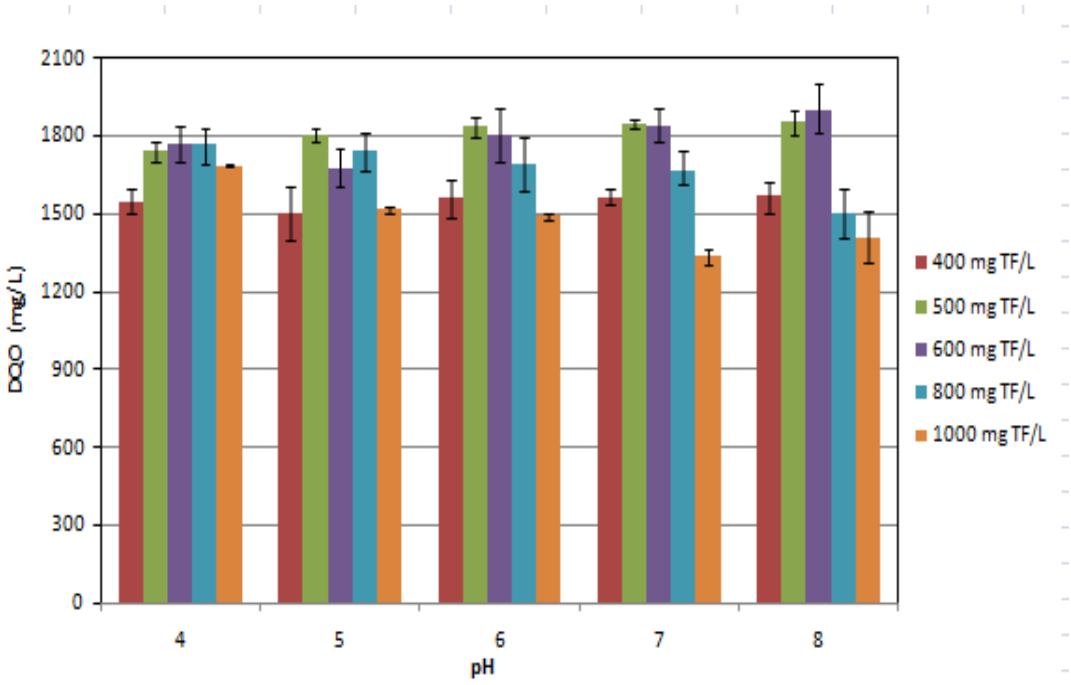


Figura 30- Resultados da DQO nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1973mg/L.

Segundo o fabricante TANAC, o Tanfloc SH não altera o pH da água a ser tratada, porque não consomem alcalinidade do meio ambiente e, ao mesmo tempo, é eficaz uma faixa de pH de pH 4,5-8,0, porém para o lixiviado utilizado neste trabalho não foi eficiente.

4.2.3.2- Resultado da Turbidez

A Figura 31 ilustra os resultados da turbidez. O valor do lixiviado bruto foi de 18,8 NTU eo melhor desempenho do coagulante foi na faixa de concentração de 800 - 1000 mgTF/L e pH igual a 5,0 com a remoção 84,9%. É importante ressaltar que nessas concentrações o coagulante apresentou um desempenho de remoção superior a 50% para todos os pH avaliado.

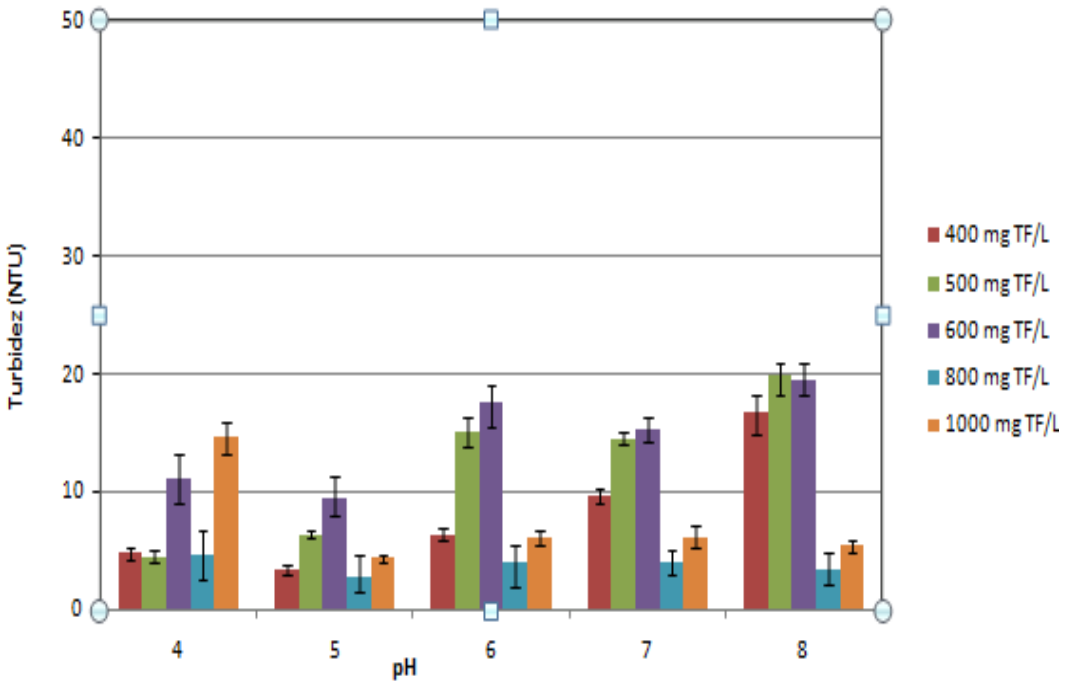


Figura 31- Resultados da Turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 18,8 NTU.

4.2.3.3- Resultado da Absorbância em 254nm

A Figura 32 apresenta os resultados para os ensaios da absorbância em 254nm. O valor da absorbância inicial foi de 17,3nm e todas as concentrações de coagulante utilizado apresentaram resultados satisfatórios. O melhor resultado foi para a concentração 500mgTF/L e o pH igual a 5,0. A remoção para essa concentração foi de 71%. A concentração de 500mgTF/L apresentou o melhor desempenho para toda a variação de pH.

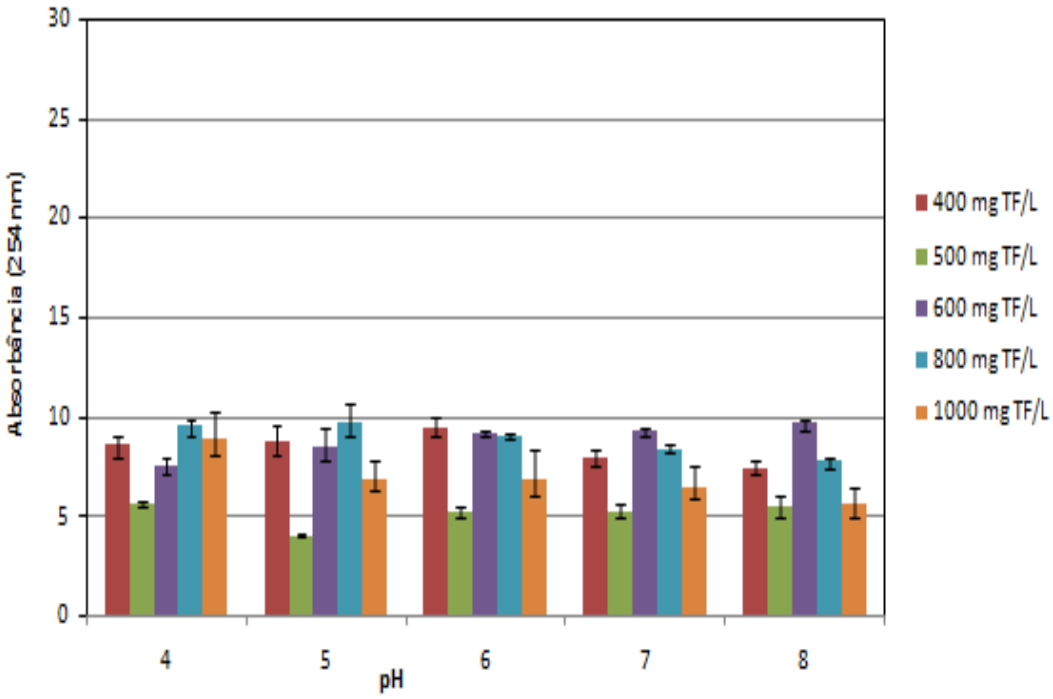


Figura 32- Resultados da Absorbância nos ensaios de coagulação/floculação utilizando o Tanfloc SH. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 17,3 nm.

4.2.4. Coagulante Panfloc

4.2.4.1 – Resultado da DQO

A Figura 33 apresenta os resultados dos ensaios da DQO. É possível identificar que as concentrações de 500 – 600mgPAC/L com o pH igual a 5,0 apresentaram os melhores resultados. A eficiência de remoção chegou a 45,1 e 50,8% respectivamente.

Segundo Felici, (2010) a dosagem de PAC (mgAl^{+3}/L) e o pH afetaram de maneira significativa a remoção de DQO quando aplicado ao tratamento de lixiviado. O autor observou uma tendência de melhora na remoção de cor verdadeira e DQO, a diminuição dos valores de pH e os experimentos realizados com pH superiores a 5,5, independente da dosagem de PAC, reduziram a eficiência do processo. A concentração

de 470,7 (mgAl^{+3}/L)com pH 4,9 alcançou remoção de cor verdadeira da ordem de 97% e remoção de DQO de aproximadamente 73%. Castrillónet al. (2010) alcançaram resultados de remoção de DQO semelhantes, tratando lixiviado utilizando PAC como coagulante, onde a remoção de DQO foi 63%.

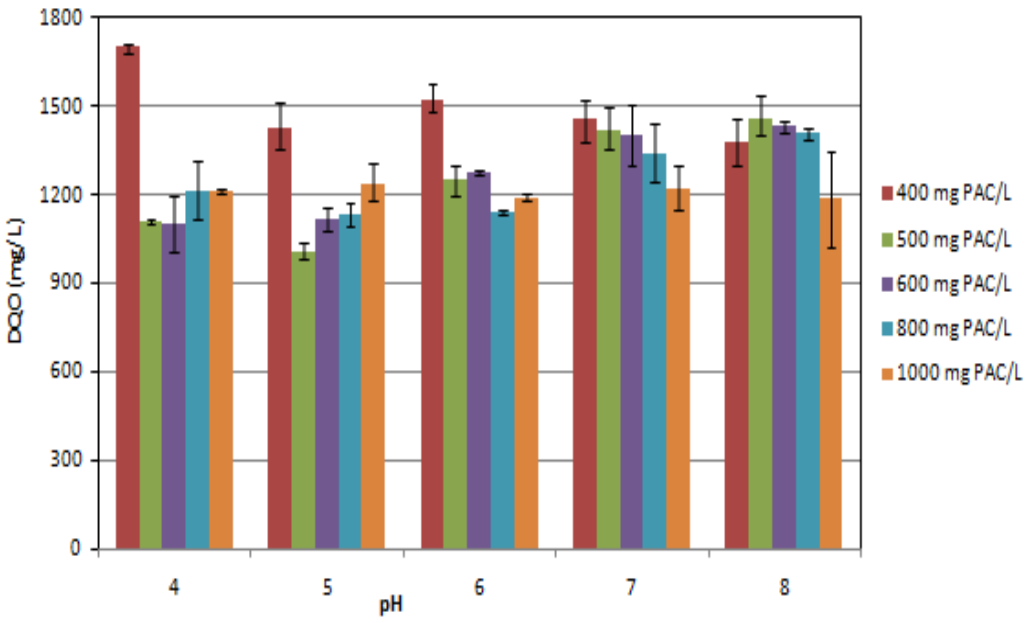


Figura 33- Resultados de DQO dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. DQO do lixiviado bruto: 1973mg/L.

4.2.4.2- Resultado da Turbidez

A Figura 34 ilustra os resultados de turbidez. O valor da turbidez do lixiviado bruto era de 18,8 NTU e o melhor resultado foi para o pH igual a 7,0, na faixa de concentrações de 600 - 800 mgPf/L, onde houve à remoção de 62,9 e 82,5%, respectivamente.

Segundo Gewehr (2012), em ensaios de coagulação/floculação utilizando lixiviado o PAC apresenta umamaior de remoção de cor e turbidez com a concentração 2000mgAl_2O_3/L e ocorremuma queda de eficiência a 5000mgAl_2O_3/L. Segundo os

autores, a melhor remoção foi na concentração de 2000mgAl_2O_3/ com L 91% de turbidez. É possível identificar que aumento da concentração de coagulante PAC não pode ser considerado um fator favorável, porém o pH é fundamental na remoção.

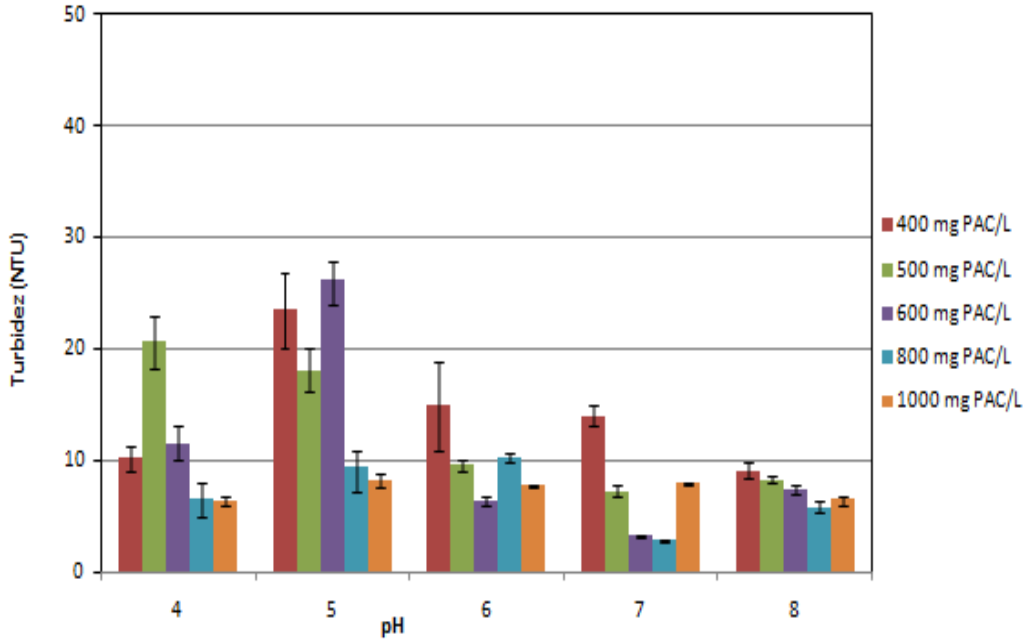


Figura 34- Resultados de Turbidez dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min. Turbidez do lixiviado bruto: 18,8 NTU.

4.2.4.3 Absorbância em 254nm.

A Figura 35 ilustra os resultados de absorbância 254nm. O valor inicial da absorbância do lixiviado foi de 20,1nm. O melhor desempenho foi para a faixa de concentração de 400 - 500mgPf/L em o pH igual a 5,0, onde a remoção foi de 55,3% e 77,1%, respectivamente.

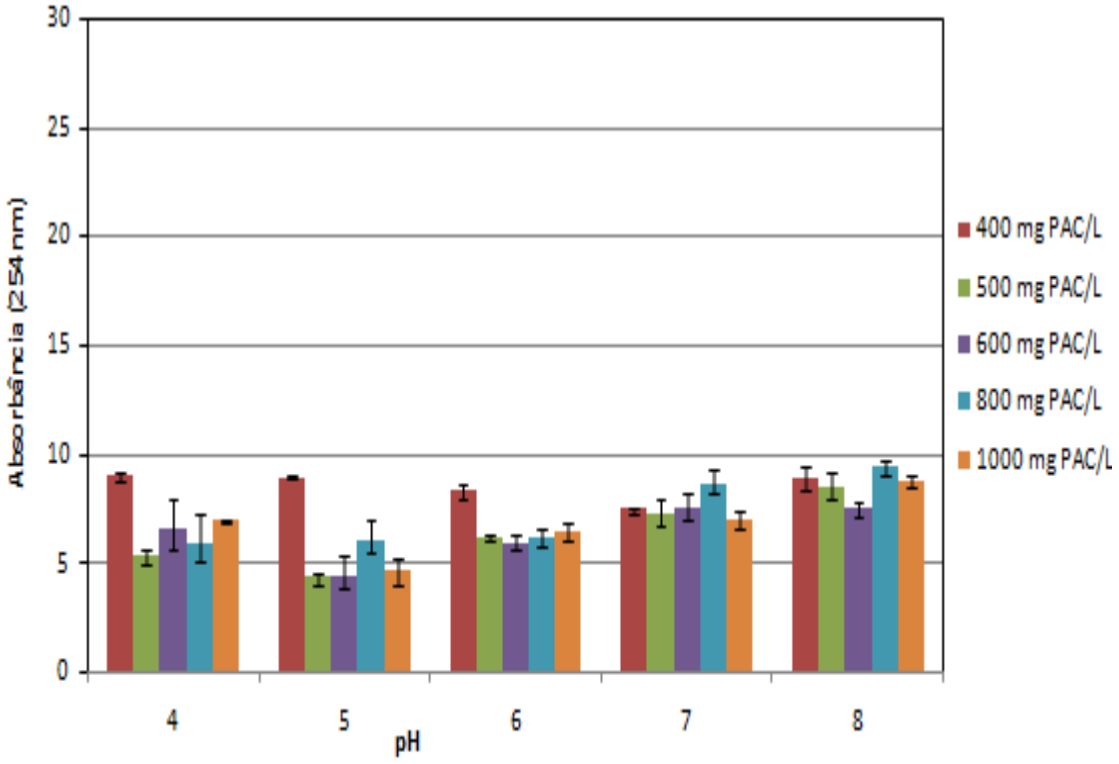


Figura 35- Resultados da Absorbância dos ensaios de coagulação/floculação utilizando Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min.

4.2.5 - Resumo dos resultados de coagulação/floculação

A Tabela 12 apresenta os melhores resultados para cada coagulante, variando o pH e a concentração do coagulante utilizado em cada ensaio. Para construção dessa tabela, foi utilizado como ordem de importância, a DQO, a absorbância em 254nm e a turbidez.

Tabela 12: Resumo dos resultados de coagulação/floculação para os coagulantes: Cloreto férrico, Sulfato de alumínio, Tanfloc SH e Panfloc. Condições de ensaio: Agitação rápida: 1 min, 150 RPM, Agitação lenta: 30 min, 30 RPM e tempo de sedimentação: 30 min.

Parâmetro	Coagulante	Valor ou Faixa de Concentração ótima (mg/L)	Valor ou Faixa de pH ótimo	Valor ou Faixa de Eficiência (%)	Valor ou Faixa no efluente tratado
DQO (mg/L)	Cloreto Férrico	500-600	5	59,8- 62,4	670-736
	Sulfato de Alumínio	600	5-6	55,2-54,5	876-894
	PAC	500-600	4-5	45,1-50,8	1101-1110
	Tanfloc	1000	7-8	31,8-28,6	1339-1409
Abs 254nm	Cloreto Férrico	400-600	5	68,4-67,9	5-5,6
	Sulfato de Alumínio	400-500	5	74,7-77	4-4,2
	PAC	400-500	5	55,3-77,1	4,4
	Tanfloc	500	5	76	4,1
Turbidez (NTU)	Cloreto Férrico	500	5	68,5	5,9
	Sulfato de Alumínio	600-800	7-8	63,3-69,7	5,3-6,7
	PAC	600-800	7	82,5-85,1	2,9-3,3
	Tanfloc	800	5	84,9	2,8

Segundo Marañón*et al.* (2008), o tratamento de lixiviado com aterro novo com coagulantes levou a elevadas remoções de turbidez (até 98%) e de cor (Até 91%), mas a remoção de DQO obtida foi baixa (até 26%). Segundo os autores, o pH de trabalho ótimo é cerca de 3,8 para o cloreto férrico e em torno de 6,0 para o sulfato de alumínio.

Amokraneet al. (1997)mostraram que o cloreto férrico foi mais eficaz do que o alumínio sulfato, obtendo remoções de 94% e 87%, respectivamente com o pH igual a 4,9 e 5,5 e concentração de 0,035 mol l^{-1} para ambos os coagulantes. Ainda de acordo com os autores, a DQO foi removida 55% e 42% para os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio na concentração de 0,035 mol l^{-1} para ambos os coagulantes e pH igual a 4,9 e 5,5.

De acordo com os resultados obtidos, o cloreto férrico, nas condições de 500mgFe^{+3} e pH igual 5,0 foi eleito para como o melhor coagulante e será utilizado nos ensaios posteriores.

4.3 - Ensaios de Eletrocoagulação

4.3.1 – Aspectos quantitativos

A eletrocoagulação apresentou características diferentes da coagulação/floculação onde a flotação durante os ensaios foi bastante significativa. A flotação gerada foi grande o que dificultou a coleta das amostras, mesmo pós o período de sedimentação. Na Figura 36 é possível visualizar esse material (H_2) sendo gerado. O tempo exato que representa a figura é de 3 minutos de experimento (corrente liberada). A flotação é devida a formação de gases durante o processo (H_2)

Figura 36 – Início do ensaio da eletrocoagulação com o eletrodo de alumínio.

A Figura 37 representa um estágio mais avança do ensaio, onde a flotação aumenta significativamente e já é superior ao da Figura 37 que é o momento inicial do ensaio. O momento da imagem é de 15 minutos e a amperagem utilizada foi 4,69 A.

Quanto maior o tempo de aplicação de corrente, maior a quantidade de alumínio liberadoin situ e consequntemente aumenta a efiência do processo.Li *et al.* (2001), concluiram que o aumento de 5 para 90 minutos aumentando o eficiêcia da remoção de DQO de 18,8 para 45% e de amônia de 9,4 para 44,1%, após esse tempo não houve uma remoção adicional.

A Figura 38 representa o final do ensaio, onde é possível visualizar a flotação gerada, esse material flotado deve ser removido, pois existe a possbilidade deste material sofre decantação, que será em mometo diferente do que está na solução e intererir no resultado das análises.

Figura 37- Eletrocoagulação com a condição de 1000mg/L com o pH5,0. Tempo: 15 minutos.

.

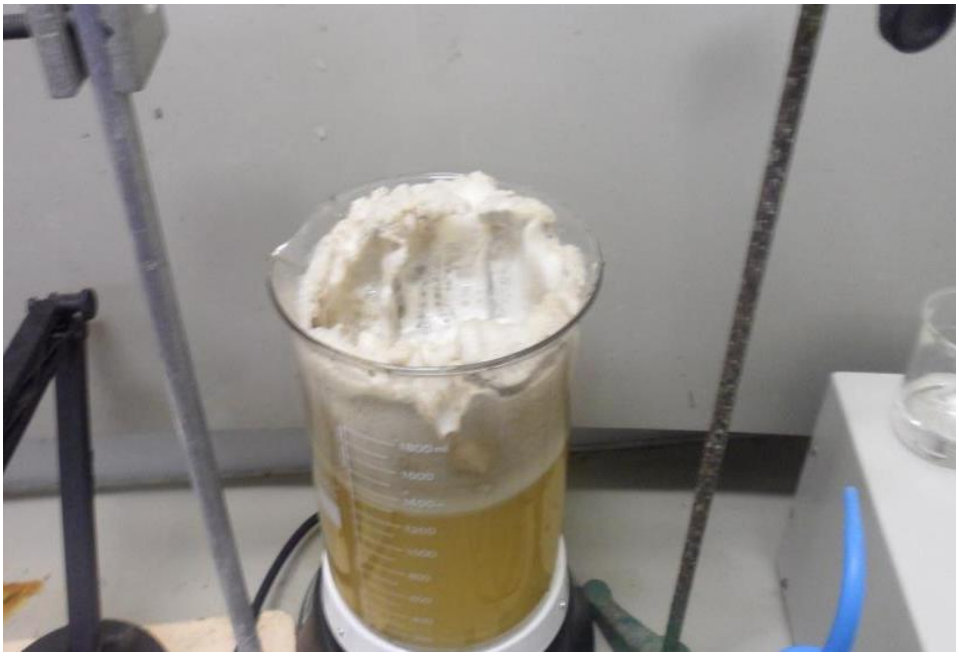


Figura 38 – Eletrocoagulação no estágio de sedimentação.

4.3.2- Ensaios utilizando placa de Alumínio

4.3.2.1 Resultado da DQO

A Figura 39 apresenta os resultados da eletrocoagulação, onde os melhores resultados foram obtidos para valores de pH igual a 4,0 e 5,0 na concentração de 1000mgAl^{+3}/L. O percentual de remoção da DQO e os valores de remoção foram de 54,9%, e 53,4% para o pH igual a 4,0 e 5,0. Para alcança este resultado foi necessário utilizar uma densidade de corrente de 116,7 A/m^2.

Li *et al.* (2011) obtiveram 20,8% de remoção de DQO nas condições de 2,98mA/cm^2 densidade da corrente, 50 minutos tempo de eletrólise e pH igual a 6,5. tratando o lixiviado de Yanqun, China.

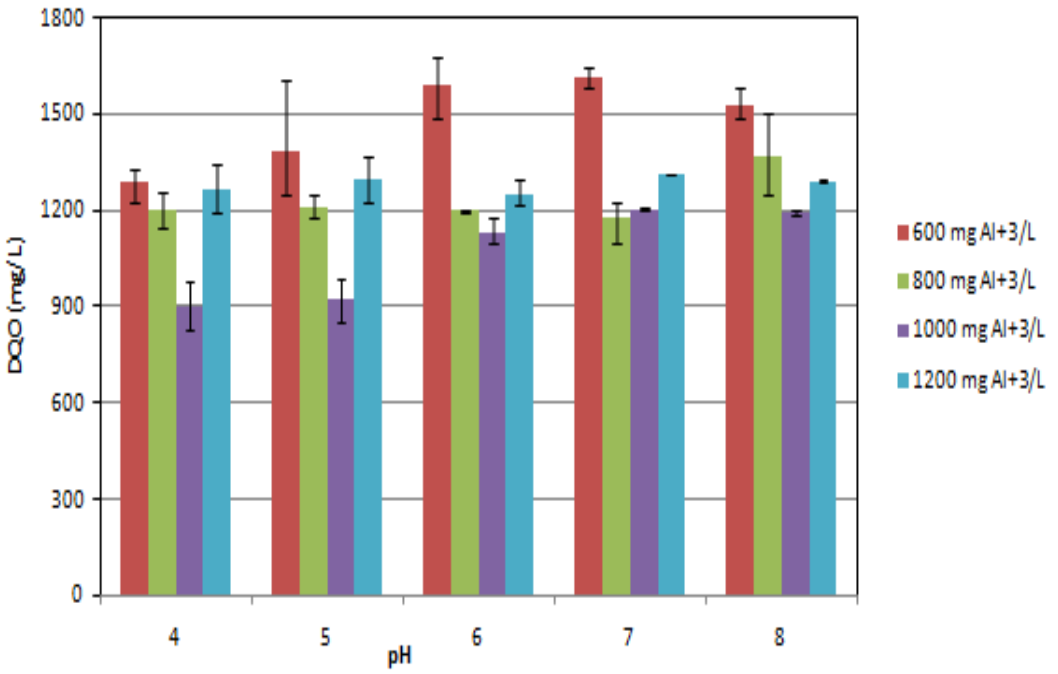


Figura 39: Resultados da DQO dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. DQO do lixiviado bruto: 1994mg/L.

Conforme Tsai et al. (1996), o melhor resultado nos ensaios foi utilizado como variável 4,58mA/cm^2 de densidade de corrente para uma redução da DQO de 32,5%. O aumento nos valores de pH é favorável para a formação de colóides para ambos Fe (III) e Al (III).

Como Ilhan*et al.* (2007), nos ensaios, utilizaram lixiviado de Istanbul na Turquia. Onde conseguiram uma remoção de 56% da DQO, com o tempo de eletrólise de 30 minutos, o pH igual a 6,2 e a densidade da corrente de 200 A/m^2.

4.3.2.2 Resultado da Turbidez

A Figura 40 apresenta os resultados com as variações de concentração e pH. O Valor da turbidez inicial foi de 15,4 NTU e após os ensaios, os resultados foram bastante satisfatórios. A concentração de 1000mg/L apresentou os melhores resultados para todas as concentrações independente do pH.Devido a flotação, a maioria das amostras se apresentaram com mais turbidez que o lixiviado bruto, exceto a concentração de 1000mgAl^{+3}/L independente do pH (94,5% e pH igual a 5,0)

Segundo Merzouk*et al.* (2009), a densidade de corrente, a distância entre os elétrodos e o tempo de retenção para o tratamento do efluente simulado está considerado 11,55mA/cm^2. Nestas condições experimentais, a eficiência de remoção de turbidez chegou a até 89% esse valor de densidade é similar dos ensaios deste trabalho.

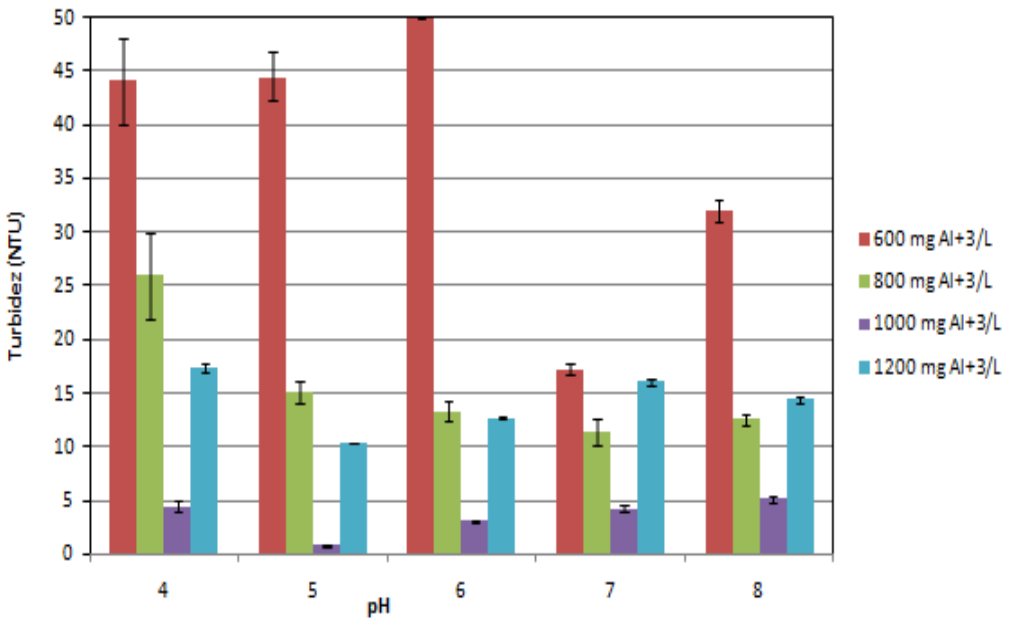


Figura 40- Resultados da Turbidez dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. Turbidez do lixiviado bruto: 15,4NTU.

4.3.2.3 Resultado da Absorbância em 254 nm.

A Figura 41 apresenta os melhores resultados de absorbância em 254nm. Os melhores resultados foram obtidos para as condições de concentração de 1000 mgAl^{+3}/L com o pH igual a 5,0 e a remoção foi de 71,4%. É possível observa que a faixa de concentração 1000mgAl^{+3}/L – 1200mgAl^{+3}/L em pH igual a 4,0 - 5,0 pode ser considerado bons padrões de remoção, pois os resultados estão na mesma faixa.

.

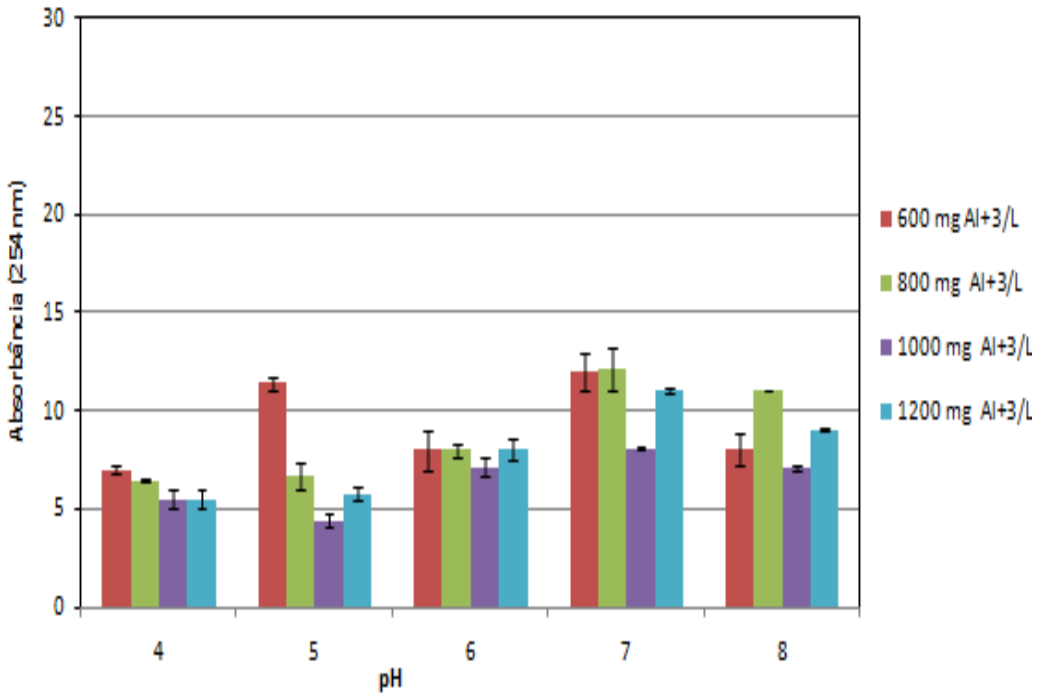


Figura 41: Resultados da remoção da Absorbância dos ensaios de eletrocoagulação. Condições de ensaio: Concentração de alumínio liberado in situ; Placa de alumínio com uma área de 100cm^2 e a espessura de 10 mm. O eletrodo com um arranjo de 8 placas. Absorbância em 254nm do lixiviado bruto: 15,2 nm.

Diante dos resultados obtidos, foi eleito o pH igual a 5,0 e a concentração de 1000mgAl^{+3} como o melhor resultado para a eletrocoagulação

4.3.3- Ensaios utilizando placa de Ferro

Os ensaios utilizando as placas de ferro foram realizados, contudo os resultados não foram positivos. As condições dos ensaios foram as mesmas das chapas de alumínio. Em todos os ensaios a turbidez e a cor aumentaram expressivamente. A DQO não apresentou remoção superior a 10% a absorbância aumentou em superior a 500%. As possíveis justificativas para os resultados não terem sido satisfatório como cita a bibliografia são: Passivação dos eletrodos, não adequação dos eletrodos ao reator e as características do lixiviado.

4.4. Caracterização Detalhada das melhores condições da CF e EC

A Tabela 13 apresenta os ensaios selecionados de coagulação/floculação e eletrocoagulação que apresentaram as melhores remoções. Na coagulação/floculação o cloreto férrico na concentração 500mgFe^{+3}/L com o pH igual a 5,0 e a eletrocoagulação foi a concentração de 1000mgAl^{+3} com o pH igual a 5,0.

Tabela 13: Os melhores resultados para a coagulação e eletrocoagulação.

	Lixiviado Bruto	Coagulação Coagulante: Cloreto férrico		Eletrocoagulação Chapa de Alumínio	
		Resultado Final	Remoção %	Resultado final	Remoção %
Concentração de coagulante		500mg/L pH 5,0		1000mg/L pH 5,0	
DBO_5 (mgO_2/L)	146,8	62,1	57,6 % remoção	109,3	25,5% remoção
DBO/DQO		0,07		0,12	
Absorbância (254nm)	19,1	5,09	73,3%	5,67	70,3%
DQO (mg/L)	2032	802	60,5%	1001	50,7%
Turbidez (NTU)	21,1	6,81	67,7%	1,09	94,8%
COT	752,3	308	59%	406	46,0%
Toxicidade Aguda	CE 50 (%) 31,25	CE 50(%) 64,16		CE 50(%) 58,06	

1- CONCLUSÕES

Na avaliação dos coagulantes e o comportamento em pH diferentes. Nenhum coagulante apresentou um desempenho de remoção eficiente para as variáveis de DQO, Absorbância e Turbidez com o mesmo pH. O cloreto férrico foi o coagulante que melhor se comportou para uma única faixa de pH e diferentes concentrações.

Avaliando os ensaios individualmente para cada coagulante: nenhum coagulante apresentou a melhor eficiência de remoção para todas as variáveis estudadas. O cloreto férrico foi o coagulante que na média das remoções se comportou melhor.

A eletrocoagulação apresentou uma eficiência associada ao aumento da concentração de alumínio liberado *in-situ*. Ficou evidente, que aumentando a corrente, maior poderá ser a eficiência do processo, o que também irá gerar um aumento no custo. As melhores remoções foram na faixa de pH igual a 5 e 6 a concentração de 1000mgAl^{+3}/L. A alta flotação pode ser considerada um fator negativo para o processo e o uso de um polieletrólito pode ser um auxiliar importante para reduzir a flotação.

Na comparação dos ensaios de coagulação/floculação e a eletrocoagulação, o ensaio da coagulação apresentou um melhor desempenho utilizando o cloreto férrico na concentração de 500mgFe^{+3}/L para o pH igual a 5,0 e também foi melhor na remoção de DQO, Absorbância, DBO e COT. A eletrocoagulação apresentou o melhor desempenho para a remoção da turbidez com a concentração de 1000mgAl^{+3}/l com o pH igual a 5,0. Comparado com todos os coagulantes em diferentes concentrações essa foi a melhor eficiência de remoção.

Avaliado a toxicidade para a bactéria *Vibriofisheri*, foi selecionado o melhor resultado da coagulação/floculação e o da eletrocoagulação para fazer ensaios de toxicidade. O cloreto férrico na concentração de 500mgFe^{+3}/L com pH igual 5,0 apresentou uma menor toxicidade que a eletrocoagulação. É importante ressaltar que ambos os ensaios foram eficiente na remoção da toxicidade.

A eletrocoagulação deve ser considerada uma técnica bastante promissora para o tratamento de lixiviado, porém o custo da operação ainda pode ser considerado um fator negativo, quando comparado com a coagulação/floculação.

.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEGRE, R. M.; DELGADILLO, S.. ***Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petroleo-parte*** *i. DEA/SABESP, 171:9{13, 1993.*

A. AMOKRANE, C. COMEL, J. VERON, ***Landfill leachate pretreatment by coagulation– flocculation,*** *Water Res. 31 (1997) 2775–2782*

AMIRTHARAJAH, A. ***The mechanisms of coagulation. In: Seminário Nacional sobre Coagulação e Filtração Direta,*** *São Carlos. Anais, 1989.*

ANDRADE, S. M. A., ***Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação-floculação dos líquidos percolados gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG.*** *Dissertação de M.Sc.2002 , FEQ/UFU, Uberlândia, MG, Brasil.*

*ANDRADE, V. T.,****Avaliação da toxicidade de água produzida tratada por processo evaporativo com a finalidade de reuso em solo.*** *Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

*ANDRÉ GRANZOTTO GEWEHR, –****Tratamento por coagulação-floculação de lixiviado bruto de aterro sanitários com e sem pré-tratamento biológico em reator seqüencial em batelata****.2012*

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

*AZIZ, A. A.; Alias S., Adlan N.; Faridah; Asaari A.H.; Zahari S. "****Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes"****. Bioresource Technology, Volume 98, Issue 1, January 2006, Pages 218-220*

BORBA, S. M. P., 2006, ***Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudo de caso****. Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

CALACE, N.; MASSIMIANI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. ***Municipal landfillleachate-soilinteractions: a kinetic approach. Chemosphere.*** *V. 44, p. 1025-1035, 2001.*

CAMPOS, S. X., DI BERNARDO, L., VIEIRA, E. M., 2005, ***Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio.*** *Engenharia Sanitária e Ambiental, 10, 3, 194-199, 2005.*

CAN, O.T; BOBIA, M; DE, MIRBAS,E; AYRAMOGLU,M., ***Treatmentofthetextilewasterwaterbycombinedeletrocoagation.****Chemosphere, n62,p. 181-187,2006*

CAÑIZARES, P.. ***Break-up of oil-in water emulsions by electro- chemical techniques****. 2007.*

CASTILHOS JR., A. B. (coord.), GOMES, L. P., LANGE, L. C., JUCÁ, J. F. T., FERNANDES E SILVA, S. M. C. P., 2006, ***Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários****, ABES/PROSAB, Rio de Janeiro.*

CASTILHOS JR., A. B. (coord.), MEDEIROS, P. A., FIRTA, I. N., LUPATINI, G., SILVA, J. D., 2003, ***Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte****. Rima ABES, Rio de Janeiro.*

CASTRILLÓN L., NAVA Y. F., ULMANU M., ANGER I., MARAÑÓN E., 2010, ***"Physicochemicalandbiologicaltreatmentof MSW landfillleachate", Waste Management,*** *v. 30, pp. 228-235.*

CATAPRETA, CÍCERO ANTONIO ANTUNES; ***Comportamento de um aterro sanitário experimental: avaliação da influência do projeto, construção e operaçã****o. 2007.*

CATAPRETA, C.A.A. ***comportamento de um aterro sanitário experimental*****: avaliação da influência do projeto, implantação e operação**. 2008. 316 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de

Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/ UFMG), Belo Horizonte, 2008.

CATAPRETA, C. A. A.; BATISTA, H. P.; SIMÕES, G.F. ***Caracterização dos líquidos lixiviados gerados em uma das células do aterro sanitário de Belo Horizonte, MG. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental****, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 2008*

CERQUEIRA, ALEXANDRE ANDRADE: ***Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis****/ Alexandre Andrade Cerqueira - 2006*

CHEN, X. , CHEN, G. , YUE, P. L. ***Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.*** *Sep. Purif. Technol., n. 19, p.65-76 , 2000.*

CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology** 38 (1) (2004) 11.

CHEN, X.; CHEN, G. ; YUE, P. L.. ***Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation.*** *Chemical Engineering Science, 57:2449{ 2455, 2002.*

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, T.H., KJELDSEN, P., 1991, ***Basic biochemical processes in landfills. Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact, Academic Pres****s.*

Christensen T. H, P.P.L. Bjerg, D.L. Jensen, A. Christensen, A. Baum, H.G. Albrechtsen, G**. Heron, Biochemistry of landfill leachate plumes,** Appl. Geochem. 16 (2001) 659–718.

CORBITT, R. A. ***Standard handbook of environmental engineering****. 2 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1998.*

COSTA, B. M. P. ***Estudo da Influência da Recirculação de Chorume na Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos. Belo Horizonte:*** *EE-UFMG, 2002. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.*

*COTMAN M., GOTVAJN A. Z., 2010, "****Comparison of different physico-chemical methods for removal of toxicants from landfill leachate", Journal of Hazardous Materials,*** *v. 178, pp. 298-305.*

CRESPILHO, F. N. , SANTANA, C. G. , REZENDE, M. O. O. ***Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.****Quím. Nova, v.27, n.3, p.387-392, 2004.*

CHRISTENSEN, T.H., KJELDSEN, P., BJERG, P.L., JENSEN, D.L., CHRISTENSEN, J.B., BAUN, A., ***Albrechtsen, H.-J., and Heron, G., Biogeochemistry of landfill leachate plumes,*** *Appl. Geochem., 2001 16, 659-718.*

CRUZ, J. G. H. ***Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial****. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.*

DELGADILLO, SERGIO ALEJANDRO MARTINEZ. ***Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo***. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 172 p. Tese (Doutorado).

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. ; KASIRI, M.. ***Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of di®erent electrode connections. journal of Hazardous Materials****., 112:55{62, 2004.*

DANESHVAR, A.R. KHATAEE, A.R. AMANI GHADIM, M.H. RASOULIFARD. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 ***solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC****). JournalofhazardousMaterials 148. (2007) 566 – 572.*

DENARO, A.R. ***Fundamentos de Eletroquímica****. Trad. J.H. Maar. São Paulo: EdgardBlücher/Edusp, 1974. p. 59.*

*DEN, W.; HUANG, C.****. Electrocoagulation for removal of silica nano- particles from chemical-mechanical-planarization wasterwater. ColloidsandSurfaces*** *A: PhysicochemicalEngineeringAspects, 254:81{89, 2005.*

DEZOTTI, M. C., 2008, ***Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos,*** *v. 5, Ed. E-papers.*

DI BERNARDO, L., 1993, ***Métodos e técnicas de tratamento de água, v. 2, ABES, Rio de Janeiro.***

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., CENTURIONE FILHO, P. L., 2002, ***Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água****. 1 ed. Rima Editora, São Carlos, SP.*

DI BERNARDO, L.;. ***Parâmetros de projeto de unidades de floculação de estações de tratamento de água a partir de ensaios em equipamentos de jarteste. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental****, Joinville, SC, 2003.*

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. ***métodos e técnicas de tratamento de água.****2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.*

EL FADEL, M., DOUSEID, E., CHAHINE, W., ALAYLIC, B., 2002, ***"Factors influencing solid waste generation and management"****, Waste Management, v. 22, pp. 269 - 276.*

ECKENFELDER. ***Industrial water Pollution Control****. 2nd Ed. - New York: McGraw-Hill, 1996.*

FATIH ILHAN, UGUR KURT, OMER APAYDIN, M. TALHA GONULLU ; ***Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes; Available online*** *18 October 2007*

FELICI, E.M. (2010) ***Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos****. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 139*

FERNANDES, F. et. al. ***Tratamento biológico de lixiviado de resíduos sólidos urbanos****. In: CASTILHOS JR, A. B. (coord). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.*

FERREIRA, LETÍCIA HENN ***Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação*** */ Letícia Henn Ferreira.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.*

GANDHI GIORDANO. ***Tratamento e controle de efluentes industriais, Departamento de Engenharia sanitária e do meio ambiente****, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.*

GOLDER, A.N. SAMANTA, S. RAY, Removal of Cr3+ by ***electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations****. JournalofHazardousMaterials, 141 (2007) 653 – 661.*

GOMES, L. P. (coord), 2009, ***Resíduos Sólidos - Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras****, ABES/PROSAB 5, Rio de Janeiro.*

*GONZALES, LORGIO G. VALDIVIEZO**. O feito de diferentes eletrodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos / Lorgio G. ValdiviezoGonzales; orientador: Mauricio Leonardo Torem.** | Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ci^encia dos Materiais*

*GUTIÉRREZ MERMA, ANTONIO - **Eletrocoagulação de soluções contendo óleo orientador**: Mauricio Leonardo Torem. – 2008.*

HENN, 2006. LETICIA HENN FERREIRA. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Dezembro 2006.

HOLT, P. **Electrocoagulation: unraveling and Systhesising the mechanisms behing a water treatment process**. Tese de Doutorado, Faculty of Engineering,the University of Sydney, 2003.

*LETICIA HENN FERREIRA. Re**moção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Dezembro 2006.*

*ILHAN, F.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M. T. **Treatment of leachate by eletrocoagulation using aluminium and iron electrodes.** Journal of Hazardous Materials, v. 154, n. 1-3, p.381-389, 2007.*

JOHSON, P. N & AMIRTHARAJAH, A. (1983) **Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. Researchand Technology**. Journal AWWA. P 232-239, Mary

*KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.*

*KJELDSEN P. I., BARLAZ, M. A., ROOKER, A. P., BAUN, A., LEDIN, A., CHRISTENSEN, T. H., 2002, "**Present and long-term composition of MSW landfill***

leachate: a review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.32, pp. 297-336.*

KOBYA, H. HIZ, E. SENTURK, C. AYDINER, E. DEMIRBAS. ***Treatment of potato chips manufacturing wasterwater by electrocoagulation. Desalination*** *190 (2006) 201-211.*

KUMAR et AL., (2004) - P. RATNA KUMAR, SANJEEV CHAUDHARI, KARTIC C. KHILAR, S.P. MAHAJAN. ***Removal of arsenic from water by electrocoagulation. Chemosphere*** *55 (2004) 1245-1252.*

*KURNIAWAN, T. A.; Lo, W.; Chan, G. Y. "****Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate****". Journal of Hazardous Materials, Volume 129, Issues 1-3, 28 February 2006, Pages 80-100*

LABANOWSKI,et al (2010) - J. Labanowski, V. Pallier, G. **Feuillade-Cathalifaud. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate**. J. Hazard. Mater 2010;179:166-172.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**.Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

Li, Xiangdong, Junke Song, JiandongGuo, Zhichao Wang, QiyanFeng : ***Landfill leachate treatment using electrocoagulation*** *, 2011*

LIBÂNEO, M. ***Fundamentos de qualidade e tratamento de água****. 2ª Ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.*

Lima, W.S. ***Avaliação do desempenho de remoção de poluentes em lixiviados: um estudo de caso para o sistema de tratamento do aterro municipal de Betim Minas Gerais, Belo Horizontes****. 2006*

MCBEAN et AL, 1995) MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A., FARQUHAR, G. J. ***Solid Waste Landfill – Engineering and Design****. Prentice Hall, Inc. p. 521, 1995*

*MARAÑÓN, E., CASTRILLÓN, L., FERNÁNDEZ-NAVA, Y., FERNÁNDEZ-MENDES, A., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A., 2008, "****Coagulation-floculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant"****, Journal of Hazardous Materials, v. 156, pp. 538-544.*

MENDES, C. G. N. ***Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com cor e turbidez variáveis,*** *Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade do Estado de São Paulo, 1989*

MERMA, 2008. Gutiérrez Merma, **Antonio Eletrocoagulação de soluções contendo óleo / Antonio Gutiérrez Merma ; orientador: Mauricio Leonardo Torem**. – 2008.

B. Merzouka, B. Gourichb, A. Sekkic, K. Madanid, M.Chibaned. **Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique** A case study. 2009

METCALF E EDDY (2003) METCALF E EDDY. ***Waste Engineering, NY****, McGraw Hill, th. ed. 1334 p., 2003.*

MICHEL VEDRENNEA, C, RUBEN VASQUEZ-MEDRANOA,∗, DORIAN PRATO-GARCIAA, BERNARDO A. ***Frontana-Uribeb, Jorge G. Ibaneza - Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment*** *(2012)*

MODIRSHAHLA, M.A. BEHNAJADY, S. KOOSHAIIAN. ***Investigation of the effect of the different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation.*** *Dyes and Pigments 74, (2007) 249 – 257.*

MOHAMMAD Y.A. MOLLAH, PAUL MORKOVSKY, JEWEL A.G.GOMES, MEHMET KESMEZ, JOSE PARGA, DAVID L. COCKE. ***Fundamentals, present and future***

perspectives of electrocoagulation. Journal of hazardous Materials *B114(2004) 199-210.*

M.Y.A. MOLLAH, R. SCHENNACH, J.R. PARGA, D.L. COCKE, ***Electrocoagulation science and applications,*** *J. Hazard. Mater. B84 (2001) 29–41.*

MOLLAH, M.; MORKOVSKY, P. ; OTHERS. ***Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.*** *journal of Hazardous Materials, 114:119{210, 2004.*

MORAES, L. C. K. ***Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímeroquitosana para a produção de água potável,*** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá. 2004.*

MORAES, P.B; BERTAZZOLI, R. ***Electrodegradation of landfill leachate in a flowelectrochemical reactor,*** *Chemosphere, v. 58, p.41–46, 2005.*

MORAIS, J. L. ***Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos de tradicionais para tratamento de chorume de aterro sanitário.*** *2005. 229 p. Tese (Doutorado) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.*

MOURA. ***Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários****/ Denise Adelina Guimarães Moura. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2008.*

NTAMPOU X., ZOUBOULIS A. I., SAMARAS P., 2006, ***"Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates"****, Chemosphere, v. 62, pp. 722-730.*

NBR 8849/1985 (ABNT, 1985) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Apresentação de Projetos de Aterros Controlados de Resíduos Sólidos Urbanos** - Classificação - NBR-8849, 1985.

O'MELIA (1970) ***Coagulation in water and wasterwatetratament. In: Water quality improvement by physical and chemical processes****. Vol III Ed Gloyna, E>F e Eckenfelder, ww. Research in qater by the university of Texas PRESS.*

O'MELIA, C. R.. ***Coagulation in wastewater treatment. In: The Scientific Basis of Coagulation****. The Netherlands: Sijthoff and Noordoff. 1978.*

Pan- Americana – www.panamericana.com.br

PAVANELLI, G. ***Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada****. 2001.232p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.*

PARGA, J.; COCKE, D. ; OTHERS. ***Arsenic removal by ec technology in the comarcalaguneraméxico.*** *Arsenic Metallurgy, 56:227{239, 2005.*

PETER K. HOLT A,, GEOFFREY W. BARTON A, CYNTHIA A. MITCHELL ***- The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology*** *- October 2004*

PETER K. HOLT, GEOFFREY W. BARTON, CYNTHIA A. MITCHELL. ***The future of Electrocoagulation as a localized water treatment technology****. Chemosphere 59(2005) 355-367.*

POHLAND, F.G., HARPER, S. R., 1986, ***Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati****, OH, U.S.A.*

QUEIROZ, M.S, Mauro, C A, Ribeiro, C. e Abreu, E.S.V. PROCESSO ELETROLÍTICO: ***Uma Nova Tecnologia para Tratamento de Efluentes da Indústria do Petróleo.*** *In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1994, Rio de Janeiro.*

REGINATO, 1998 REGINATO, V. ***Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga Scenedesmussubspicatus para o estudo de efluentes industriais****. Campinas, 1998. Tese (DoutoradoemQuímica), UNICAMP.*

R RENOU, S., GIVAUDAN, J. G., POULAIN, S., DIRASSOUYAN, F., MOULIN, P. ***Landfill leachate treatment: review and opportunity, Journal of Hazardous Materials****, v. 150, pp. 468-493, 2008.*

ROHERS, F. **Tratamento Físico-Químico de Lixiviado de Aterro Sanitário por Filtração Direta Ascendente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.site: Kurita, 2013

RUSSEL, J.B. ***Química Geral****, 2.ed.,v.2, Mc Graw-Hill, Rio de Janeiro, 1994, 892p.*

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

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. ***Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. In:*** *Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. Anais... Porto Alegre: AIDIS, 2000.*

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F. *et al*. **Lixiviado, Impactos Ambientais e Possibilidades de Tratamentos.** In: III Fórum de Estudos Contábeis, Rio Claro, 2003.

SIFUENTES, 1992 SIFUENTES, E.L.S.E. ***Estudo do Tratamento Eletrolítico das Água Residuárias de uma Indústria de Doces.****1992. 172p. Tese Doutorado (Engenharia de Alimentos): Universidade Estadual de Campinas, 1992.*

SILVA et al., 2004 SILVA A. C., DEZOTTI M., SANT'ANNA JR. G. L., 2004, ***"Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate", Chemosphere****, v. 55, pp. 207–214.*

SILVA, C. A. ***Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas.*** *Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.*

SOBRINHO e ZIMBARDI, 1987 SOBRINHO, P.A. e Zimbardi, W. ***Tratamento de Esgotos de áreas litorâneas por processo eletrolítico.*** *In: 13o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1987,São Paulo. Anais Editora ABES,Rio de Janeiro,1987, v.2, tomo I, p.136-155.*

SOUTO, G. D'A. B., POVINELLI J., 2007, ***Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil****, 24º Congresso Brasileiro de Engenhaia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

SPINELLI, V. A. ***Quitosana: polieletrólito natural para o tratamento de água potável. Dissertação*** *(Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina. 2001.*

*STROOT, P. G., MCMAHON, K. D., MACKIE, R.I., RASKIN, L., 2001a, "****Anaerobic Condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions*** *– I. Digestor Performance", Water Research, v. 35, pp. 1804 – 1816.*

STUMM, W.; O'MELIA, C. R. ***Stoichiometry of coagulation****. JAWWA, 60, 5, 514-539, 1968.*

SUN et al., 1994 SUN, B.; NIRMALAKHANDAN, N.; HALL, E.; WANG, X.H.; PRAKASH, J.; MAYNES R. ***Estimating toxicity of organic chemicals to activated-sludge microorganism.*** *Journal Environmental Engineering. V. 120, p. 1459–69, 1994.*

SVAROVSKY, L. Solid-liquid separation. 4 ed.Oxford: Butterworth-Heinemann

TANAC. Tanfloc: ***Coagulante/Floculante de origem vegetal.****Tanac S.A Montenegro/RS, 2008*

TATSI et al., 2003). TATSI, A. A., ZOUBOULIS, A. I., MATIS, K. A., SAMARAS, P., 2003, ***"Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates", Chemosphere,*** *v. 53, pp.737-744*

C. T. TSAI, S. T. LIN 2., Y. C. SHUE' and P. L. SU' ***electrolysis of soluble organic matter in leachate*** *from landfills. 1996*

UYGUR, A.; KARGV, F. ***Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor****. Journalof Environmental Management. V. 71, p. 9–14, 2004.*

VIANNA, M. R. ***Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água****. Belo Horizonte:*
Instituto de Engenharia Aplicada, 1992. 2 ed. 344 p.

VIK, E.; CARLSON, D. ; OTHERS. ***Electrocoagulation of potable water. Water Research****, 11:1355{1360, 1984. 104- WANG et al., 2002).*

WANG, Z.; Zhang Z.; Lin Y.; Deng N.; Tao T.; Zhuo K. ***"Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process".*** *Journal of Hazardous Materials, Volume 95, Issues 1-2, 11 November 2002, Pages 153-159*

Welander, U. and Herysson, T (1998) ***Physical and chemical treatment of a nitrified leachat from a municipal landfill leachate.*** *Environ Technol . 19(6),591-599*

WEINTRAMB, 1983 WEINTRAMB, M.. ***Development of electrolytic tratment of oily wsterwater. Environmental Progres****s, 2:32{37, 1983.*

Wei Li, Tao Hua, Qixing Zhou, Shuguang Zhang, Fengxiang Li - ***Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption*** *(2010)*

WIENDL, 1998 WIENDL, W.G. ***Processo Eletrolítico no Tratamento de Esgotos Sanitários.****Rio de Janeiro: ABES, 1998, 368p.*

XIAN LIU A,B, XIAO-MING LI, QI YANG A,B, XIU YUE, TING-TING SHEN, WEI ZHENG, KUN LUO, YI-HU SUN, GUANG-MING ZENG - ***Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants****: Optimization by response surface methodology*

XIANGDONG LI, JUNKE SONG, JIANDONG GUO, ZHICHAO WANG, QIYAN FENG - ***Landfill leachate treatment using electrocoagulation*** *(2011)*

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