



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

JANDIARA DAMARIS CAMPOS POZZETTI

**PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
POR COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-
SEDIMENTAÇÃO, ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
PULVERIZADO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

JANDIARA DAMARIS CAMPOS POZZETTI

**PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
POR COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-
SEDIMENTAÇÃO, ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
PULVERIZADO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda.

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca
Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P893p Pozzetti, Jandira Damaris Campos.

Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química-floculação-sedimentação, adsorção em carvão ativado pulverizado e avaliação ecotoxicológica / Jandira Damaris Campos Pozzetti. – Londrina, 2014.
107 f. : il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Lixiviação – Teses. 2. Aterro sanitário – Teses. 3. Adsorção – Teses. 4. Carvão ativado – Teses. I. Kuroda, Emília Kiyomi. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

CDU 628.4

JANDIARA DAMARIS CAMPOS POZZETTI

**PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR
COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO,
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO E AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Fernando Fernandes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Profa. Dra. Regina Teresa Rosim Monteiro
Universidade de São Paulo – USP

Prof. Dr. Luis Di Bernardo
Universidade de São Paulo – USP

Londrina, 26 de Fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me dar força, tranquilidade e coragem para concluir cada etapa da minha vida.

À minha orientadora Dra. Emília Kiyomi Kuroda por sempre estar presente e disposta a ajudar, pelos conselhos, esforço, amizade e realmente me orientar.

À minha avó Francisca (*in memoriam*) pelos ensinamentos, conselhos, broncas e companheirismo em toda a minha formação, sem a qual, eu não seria ninguém.

Ao meu pai Adauto pelo exemplo de vida, motivação e apoio para continuar e buscar o melhor sempre.

À minha mãe Luciene por sempre me apoiar em todas as decisões e me animar nos momentos difíceis.

Aos familiares que sempre me acompanham e apoiam.

Ao meu namorado, melhor amigo e companheiro para tudo... meu amor Serginho por estar sempre ao meu lado, me motivando e tornando meus dias cada vez melhores e mais felizes.

À Elene ex-gerente e grande amiga que colaborou tanto com o meu crescimento e experiência de vida.

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento pelos ensinamentos adquiridos.

À Jocélia e a Dra. Liliane, que realizaram e ensinaram a caracterização dos carvões ativados.

Ao meu “filho” Vilson companheiro de todos os experimentos que se tornou um grande amigo, sempre divertido nos finais de semana no LabSan.

Ao meu colega de trabalho e amigo Eduardo pela paciência, ensinamentos, conversas e amizade construída ao longo do nosso dia-a-dia.

Ao Marcos e a Aline por toda colaboração com as dúvidas e experimentos e momentos de distração sempre tão animados.

À Cristiane que apesar da pouca convivência no laboratório, fora dele viramos grandes amigas, uma ótima pessoa, muito animada e uma das pessoas com quem posso contar.

A todos os colegas do LabSan: Gisela, Flávia, Camila, Francine, Viviane, Marina, João Victor, Amanda, Yorgos, Daniela, Poliana, Mayara, Maiara, Henrique, Eric,

Josemarque, Laís, Leonardo, Danilo, Paulo, Rodolfo, Victor, Renan, Vitor Hugo, Guto

e ICs Júnios, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

À Profa Dra Regina Teresa Rosim Monteiro do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP por colaborar com o laboratório e ceder cepas de microrganismos para os ensaios de ecotoxicidade.

À Profa Dra Odete Rocha do Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar pela ajuda e pelas cepas dos microrganismos para os ensaios de ecotoxicidade.

À Profa Dra Elisa Yoko Hirooka pelas oportunidades e auxílio constante.

Aos professores componentes da banca de defesa pelas sugestões e dicas.

Às empresas, em especial à Alphacarbo, pelas doações de amostras de carvão ativado.

Ao Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP pelos recursos financeiros concedidos ao grupo de pesquisa.

À todos que colaboraram para a realização de mais uma etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

POZZETTI, Jandira Damaris Campos. **Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química-floculação-sedimentação, adsorção em carvão ativado pulverizado e avaliação ecotoxicológica.** 2014. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

No Brasil, a forma mais comum de disposição final dos resíduos sólidos são os aterros sanitários, onde um dos principais problemas do gerenciamento está no tratamento para disposição adequada dos lixiviados, líquido produzido a partir da decomposição da matéria orgânica dos resíduos sólidos juntamente com a percolação da água de chuva. Esse lixiviado possui composição complexa, contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica e inorgânica, compostos orgânicos de difícil degradação como as substâncias húmicas, metais e compostos tóxicos. Assim, torna-se necessária a realização de tratamentos adequados de forma a atender as legislações pertinentes e minimizar os impactos ao ambiente. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da coagulação química-floculação-sedimentação, da adsorção em carvão ativado pulverizado - CAP e da associação dessas como pós-tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário, tratado previamente por *stripping* de amônia e processos biológicos, em relação à remoção de matéria orgânica recalcitrante com avaliação ecotoxicológica. Os resultados mostraram que o Índice de Azul de Metileno foi um parâmetro adequado para estimar a capacidade adsorptiva de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira, destacando o CAP 7 importado dentre os selecionados. No experimento por associação da coagulação química-floculação-sedimentação à adsorção em CAP mostrou ser a alternativa técnica de pós-tratamento mais eficiente considerando a qualidade dos efluentes produzidos em relação à matéria orgânica recalcitrante, os custos associados aos produtos químicos e as condições de aplicação em escala real, apresentando para o CAP 7 a condição mais eficiente de: dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe associada à dosagem de 500 mg L⁻¹ de CAP, em pH 4,0, com produção de efluente com valores residuais de cor verdadeira de 16 uH (remoção de 99,5%), DQO de 183 mg L⁻¹ (remoção de 84%) e COD de 32 mg L⁻¹ (remoção de 95%). Os Ensaio de ecotoxicidade e os valores de CE5072h em *P. subcapitata*, CE5024h e CE5048h para *C. dubia* e *D. magna* e CL5024h para *A. salina*, mostraram que o lixiviado tratado biologicamente apresentou uma menor toxicidade em comparação ao lixiviado bruto, entretanto no pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação e na associação deste com adsorção em CAP, apesar da remoção significativa de compostos recalcitrantes, houve aumento da toxicidade para *P. subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna*, provavelmente devido aos residuais de metais e cloretos provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) e acidificante (ácido clorídrico) utilizados. Dentre os organismos-teste utilizados, a *A. salina* apresentou respostas atípicas tendo a toxicidade do lixiviado bruto reduzida gradativamente após cada tratamento, fato que pode estar relacionado por esse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico aos demais organismos que são de água doce.

Palavras-chave: Chorume. Adsorção. Carvão ativado pulverizado. Ecotoxicidade.

POZZETTI, Jandiara Damaris Campos. **Post-treatment of sanitary landfill leachate by chemical coagulation-flocculation-sedimentation, adsorption on powdered activated carbon and ecotoxicological assessment.** 2014. 107p. Dissertation (Masters in Engineering buildings and sanitation) – State University of Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

In Brazil, the most common form of final disposal of solid waste are landfills, where one of the main problems of management is adequate provision for the treatment of leachate, liquid produced from the decomposition of organic material in solid waste along with the percolation rainwater. This leachate has complex composition, containing high concentrations of ammonia nitrogen, organic and inorganic matter, organic compounds are difficult to degrade as humic substances, metals and toxic compounds. Thus, it becomes necessary for appropriate treatment to meet the relevant laws and minimize impacts on the environment. Thus, this study aimed to evaluate the efficiency of chemical coagulation-flocculation- sedimentation, adsorption on powdered activated carbon - PAC and the association of these as post-treatment of stabilized landfill leachate, previously treated by stripping ammonia and processes biological, for the removal of recalcitrant organic matter with ecotoxicological evaluation. The results showed that the index of Methylene Blue was adequate to estimate the adsorption capacity of recalcitrant organic matter correlated with true color parameter, highlighting the CAP 7 imported from the field. In the experiment by association of chemical coagulation-flocculation-sedimentation in the adsorption CAP proved to be the most efficient alternative technique of post-treatment considering the quality of the effluent produced in relation to recalcitrant organic matter, the costs associated with chemicals and application conditions full scale, presented to the CAP 7 the most efficient condition: dosage of 200 mg L⁻¹ of Fe associated with the dosage of 500 mg L⁻¹ of CAP, at pH 4.0 , producing effluent with residual values true color of 16 nH (99.5% removal) COD of 183 mg L⁻¹ (84% removal) COD and 32 mg L⁻¹ (95% removal). The ecotoxicity tests and values CE5072h in *P. subcapitata*, CE5024h CE5048h to *C. dubia*, *D. magna* and CL5024h to *A. saline* , showed that the biologically treated leachate showed lower toxicity compared to raw leachate, however after treatment by chemical coagulation-flocculation-sedimentation and adsorption in association with this CAP, despite the significant removal of recalcitrant compounds, an increase in toxicity to *P. subcapitata*, *C. dubia* and *D. magna*, probably due to residual metals and chlorides from the chemical coagulant (ferric chloride) and acid (hydrochloric acid) used. Among the test organisms used in *A. saline* showed atypical responses with low toxicity crude leachate gradually after each treatment, which can be referenced by this organism is of marine origin and be more resistant to chloride, can be toxic to other organisms which are freshwater agent.

Keywords: Leachate. Adsorption. Powdered activated carbon. Ecotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática do processo de remoção de nitrogênio por via curta	26
Figura 2 –	Fenômenos da coagulação química.....	27
Figura 3 -	Configuração esquemática da dupla camada elétrica	28
Figura 4 -	Diagrama típico da coagulação do sulfato de alumínio	31
Figura 5 -	Representação esquemática do método de ativação física em fornos refratários	39
Figura 6 -	Etapas do trabalho considerando a amostragem e caracterização dos carvões e os Experimentos A, B1, B2 e C	51
Figura 7 -	Foto do equipamento Jarteste com o lixiviado após tratamento biológico	53
Figura 8 -	Representação esquemática dos Experimentos A, B1, B2 e C	55
Figura 9 –	Fotos dos organismos-teste utilizados para realização dos ensaios de exotoxicidade	57
Figura 10 -	Foto das diluições das amostras, em tubos de ensaio, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i>	59
Figura 11 -	Foto dos potes de manutenção das fases de crescimento das cepas de <i>D. magna</i>	60
Figura 12 -	Foto das diluições de uma das amostras, em placas de cultivo, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em <i>D. magna</i>	61
Figura 13 -	Foto dos potes de manutenção das fases de crescimento das cepas de <i>D. dubia</i>	62
Figura 14 -	Foto das diluições de uma das amostras, em placas de cultivo, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em <i>D. dubia</i>	62
Figura 15 -	Foto dos cultivos de <i>P. subcapitata</i>	63
Figura 16 -	Foto das diluições de uma das amostras, em vials, para realização do ensaio de ecotoxicidade em <i>P. subcapitata</i>	64
Figura 17 –	Foto das amostras produzidas no pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação associado à adsorção para os CAPs 5, 7 e 9 com as condições de máxima eficiência selecionadas em destaque.....	73
Figura 18 -	Imagens superficiais dos grãos dos CAPs selecionados 5,7 e 9	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos no Brasil	18
Tabela 2 - Características dos diferentes tipos de lixiviados de aterros	22
Tabela 3 - Características dos lixiviados de aterros brasileiros.....	22
Tabela 4 - Características dos lixiviados estudados x	33
Tabela 5 - Principais características de carvões ativados	40
Tabela 6 - Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade	41
Tabela 7 - Definição de alguns termos utilizados em ensaios de ecotoxicidade	45
Tabela 8 - Métodos e equipamentos para caracterização física e química dos lixiviados	49
Tabela 9 - Parâmetros de caracterização preliminar dos carvões ativados pulverizados e metodologia empregada.....	52
Tabela 10 - Valores e parâmetros de controle operacional empregados no Experimento A.....	52
Tabela 11 - Caracterização dos lixiviados bruto e de estudo	65
Tabela 12 - Caracterização preliminar dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de lodo - NI, Índice de Fenol - IF e Índice de Azul de Metileno – IAM.....	67
Tabela 13 - Caracterização física e química dos lixiviados, após tratamento biológico (de estudo) e do obtido na condição de máxima eficiência da coagulação química (Experimento A) selecionada.....	70
Tabela 14 – Caracterização em função dos poros dos CAPs selecionados 5, 7 e 9	81
Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de cor verdadeira residual para os CAPs 5, 7 e 9 ajustados ao modelo de Freundlich	83
Tabela 16 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de COD para os CAPs 5, 7 e 9 ajustados ao modelo de Freundlich	83

Tabela 17 - Caracterização física e química dos lixiviados bruto, após tratamento biológico (de estudo) e pós-tratados para as condições de máxima eficiência selecionadas nos experimentos A, B2 e C	90
Tabela 18 – Composição do meio ASM-1	95
Tabela 19 - Solução tampão para teste de inibição com <i>P. subcapitata</i>	95
Tabela 20 - Composição da água reconstituída para <i>Ceriodaphnia dubia</i>	95
Tabela 21 - Composição da solução salina artificial para <i>Artemia salina</i>	95
Tabela 22 - Composição do meio de cultivo no Meio M4 para <i>Daphnia magna</i>	96
Tabela 23 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado bruto (LIX) após 24 e 48 h de exposição.....	97
Tabela 24 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado de estudo (BIO) após 24 e 48 h de exposição	97
Tabela 25 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação (CFS) após 24 e 48 h de exposição.....	97
Tabela 26 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção para o CAP 7 (Exp B2) após 24 e 48 h de exposição	98
Tabela 27 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado bruto (LIX) após 24 e 48 h de exposição.....	98
Tabela 28 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação (CFS) após 24 e 48 h de exposição.....	98
Tabela 29 - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção para o CAP 7 (Exp B2) após 24 e 48 h de exposição	99
Tabela 30 - Resultados dos ensaios de toxicidade em <i>A. salina</i> com os lixiviados LIX, BIO, CFS e EXP B2 após 24 de exposição.....	99

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 -	Cor verdadeira residual em relação à variação da dosagem de Fe e valores de pH de coagulação após 1 h de sedimentação	68
Gráfico 2 -	Valores de cor verdadeira residual, para os CAPs amostrados, no Experimento B1	70
Gráfico 3 -	Valores de IAM e cor verdadeira residual para os CAPs amostrados no Experimento B1	71
Gráfico 4 -	Valores residuais e % de remoção de cor verdadeira dos sobrenadantes produzidos após Experimento B2 para os CAPs selecionados 5, 7 e 9	74
Gráfico 5 -	Valores residuais e % de remoção de DQO com resultados de cor verdadeira residual abaixo de 75 uH dos CAPs selecionados 5, 7 e 9	75
Gráfico 6 -	Valores residuais e % de remoção de COD para resultados de cor verdadeira residual abaixo de 75 uH dos CAPs selecionados 5, 7 e 9	76
Gráfico 7 -	Valores residuais e % de remoção de cor verdadeira dos sobrenadantes produzidos após Experimento C para os CAPs 5, 7 e 9	78
Gráfico 8 -	Valores residuais e % de remoção de DQO e COD para as dosagens de 7 e 9 g L ⁻¹ dos CAPs 5, 7 e 9	79
Gráfico 9 -	Isotermas de adsorção de cor verdadeira residual para os CAPs 5, 7 e 9 ajustadas para o modelo de Freundlich	82
Gráfico 10 -	Isotermas de adsorção de COD para os CAPs 5, 7 e 9 ajustadas para o modelo de Freundlich	83
Gráfico 11 -	Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado bruto em diferentes organismos-teste.....	85
Gráfico 12 -	Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado após tratamento biológico (BIO) em diferentes organismos-teste	85
Gráfico 13 -	Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (CFS) em diferentes organismos-teste.....	86

Gráfico 14 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção em CAP para o CAP 7 (Exp B2) em diferentes organismos-teste	87
Gráfico 15 - Ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> com os lixiviados LIX, BIO, CFS e EXP B2	87
Gráfico 16 - Fator de toxicidade - FT dos organismos-teste para os lixiviados: bruto e tratados	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	14
2	OBJETIVO	16
2.1	Objetivos específicos.....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	17
3.2	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	21
3.3	TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	24
3.3.1	Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação	26
3.3.1.1	Coagulação química	26
3.3.1.2	Floculação	31
3.3.1.3	Sedimentação	32
3.3.2	Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado	34
3.3.2.1	Modelo de Langmuir	35
3.3.2.2	Modelo de Freundlich	36
3.3.2.3	Carvão Ativado	37
3.3.2.4	Produção do carvão ativado	38
3.3.2.5	Propriedades do carvão ativado	40
3.4	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	42
3.4.1	Organismos-teste	45
4	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1	LIXIVIADO DE ESTUDO	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS	48
4.3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DO PÓS-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ESTUDO	50
4.4	AMOSTRAGEM DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR	52
4.5	COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO	52

4.6	COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO	54
4.7	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO	55
4.8	CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS SELECIONADOS	56
4.9	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	57
4.9.1	<i>Artemia salina</i>	57
4.9.1.1	Testes preliminares para determinação das condições de ensaio em <i>A. salina</i> (PETROBRÁS N-2588/1996)	57
4.9.1.2	Ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> (PETROBRÁS N-2588/1996)	58
4.9.2	<i>Daphnia magna</i>	59
4.9.2.1	Manutenção e cultivo de <i>D. magna</i> (ABNT, 2004)	59
4.9.2.2	Ensaio de ecotoxicidade com <i>D. magna</i> (ABNT, 2004)	60
4.9.3	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	61
4.9.3.1	Manutenção e cultivo de <i>C. dubia</i> (ABNT, 2005)	61
4.9.3.2	Ensaio de ecotoxicidade em <i>C. dubia</i> (ABNT, 2005)	62
4.9.4	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	63
4.9.4.1	Manutenção e cultivo de <i>P. subcapitata</i> (BLAISE <i>et al.</i> 2000)	63
4.9.4.2	Ensaio de ecotoxicidade em <i>P. subcapitata</i> (BLAISE <i>et al.</i> 2000)	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS BRUTO E DE ESTUDO	65
5.2	AMOSTRAGEM DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR.....	67
5.3	COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO	68
5.4	COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO	70
5.5	EXPERIMENTO C - ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP	78
5.6	CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS SELECIONADOS.....	80

5.7	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	84
5.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
6	CONCLUSÕES	92
7	RECOMENDAÇÕES	94
8	ANEXO I.....	95
9	ANEXO II.....	97
10	ANEXO III.....	100
11	BIBLIOGRAFIA.....	101

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, o elevado crescimento populacional e o desenvolvimento de atividades industriais e tecnológicas criaram novas opções de consumo ao homem, acentuando os problemas para o meio ambiente, decorrentes da ampla geração de resíduos. A origem e formação desses resíduos é variável e dependem de inúmeros fatores.

A forma mais comum de disposição final dos resíduos, atualmente no Brasil é a de aterros sanitários. No entanto, essa forma de disposição, requer medidas de proteção ambiental local e de suas proximidades, tendo em vista o impacto que pode causar com a geração do biogás e produção de lixiviado.

A decomposição física, química e biológica da matéria orgânica presente nos resíduos juntamente com a percolação da água de chuva, nos aterros sanitários, geram o lixiviado, um líquido escuro de odor desagradável que apresenta elevado potencial poluidor.

A composição desse efluente é complexa, contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica e inorgânica, compostos orgânicos de difícil degradação como as substâncias húmicas e metais, além de compostos tóxicos. Assim, torna-se necessária a realização de tratamentos adequados de forma a atender as legislações pertinentes em relação ao lançamento de efluentes em corpos hídricos, a fim de minimizar impactos ao ambiente.

Os tratamentos mais utilizados são baseados em processos biológicos. No entanto, apresentam baixa remoção de compostos recalcitrantes e coloridos o que requer a adoção de tratamento complementar por processos específicos como os físico-químicos, tais como os investigados neste trabalho: coagulação química-floculação-sedimentação e adsorção em carvão ativado.

A coagulação química-floculação-sedimentação tem sido extensivamente estudada e tem-se mostrado parcialmente eficiente no tratamento de lixiviados, removendo matéria orgânica biodegradável, cor verdadeira e parte da DQO (WANG *et al.*, 2002; AZIZ *et al.*, 2007; MARANÓN *et al.*, 2008; CASTRILLÓN *et al.*, 2010; FELICI, 2010; CASTRO, 2012, KAWAHIGASHI, 2012 e MALER, 2012).

Dentre os processos de pós-tratamento, a adsorção em carvão ativado tem se mostrado promissora, uma vez que este material apresenta grande capacidade de

adsorção de matéria orgânica e metais. (ALBUQUERQUE JR, 2002; KURODA *et al.*, 2005; VASQUES, 2008 e MODIN *et al.*, 2011).

Em contrapartida, as técnicas de tratamento de efluentes, muitas vezes, não garantem a remoção de toxicidade e as análises físicas e químicas não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao ambiente. Desta forma, há necessidade de se controlar a qualidade do efluente, de forma que este não cause efeitos tóxicos de natureza aguda ou crônica à biota aquática.

Segundo Magalhães e Ferrão Filho (2008), os ensaios de ecotoxicidade permitem avaliar a contaminação ambiental por diversas fontes de poluição e tem como vantagem, abranger uma grande variedade de substâncias biologicamente disponíveis em uma amostra ambiental. Detectam a capacidade inerente de um agente tóxico ou uma mistura, em produzir efeitos deletérios aos organismos vivos e permitem avaliar em que medida essas substâncias são nocivas.

Os ensaios de ecotoxicidade tem sido incluídos nas recentes atualizações das legislações brasileiras (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011; CEMA Nº. 0070/2009; CEMA Nº. 081/2010), sendo assim, de fundamental importância a consideração da toxicidade, além dos parâmetros físicos e químicos na avaliação de desempenho dos sistemas de tratamento de lixiviados, visando a preservação do meio ambiente aquático.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência da coagulação química-floculação-sedimentação, da adsorção em carvão ativado pulverizado e da associação dessas como pós-tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário, tratado previamente por *stripping* de amônia e processos biológicos, em relação à remoção de matéria orgânica recalcitrante com avaliação ecotoxicológica.

2.1 Objetivos específicos

- Obter subsídios técnicos sobre as características em relação à porosidade dos carvões ativados pulverizados disponíveis comercialmente no mercado nacional e internacional;
- Avaliar a eficiência da coagulação química-floculação-sedimentação variando-se a dosagem de coagulante e pH.
- Avaliar a eficiência da coagulação química-floculação-sedimentação associada à adsorção em carvão ativado pulverizado variando-se as dosagens de coagulante e dos carvões.
- Avaliar a eficiência da adsorção em carvão ativado pulverizado variando-se a dosagem dos carvões.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A origem e composição dos resíduos sólidos são variáveis e complexas, dependem do número de habitantes do local, variações sazonais, condições climáticas, hábitos da população, nível educacional, poder aquisitivo, eficiência de coleta, tipo de equipamento de coleta, disciplina e controle dos pontos produtores, leis e regulamentações específicas (SCHALCH e LOPES, 2004).

De acordo com a NBR 10004/2004, determinada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, os resíduos sólidos são definidos como:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Também ficam incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos receptores de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente viáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A preferência pela utilização de aterros sanitários deve-se ao fato de atualmente ser a forma de disposição final mais viável dentro da realidade brasileira, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico. No entanto, o aterro sanitário requer medidas de proteção ambiental local e de suas proximidades, tendo em vista o impacto que este pode causar com a geração do biogás e produção de lixiviado (CASTILHOS JUNIOR; DALSSASSO; ROHERS, 2010). Ainda assim, a maioria dos resíduos sólidos domiciliares nas cidades brasileiras tem os “lixões” como destino final, conforme a mais recente Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2008).

De acordo com a Tabela 1, em 1989, aproximadamente 88% dos municípios faziam a disposição dos resíduos em lixões, porém esse quadro teve uma mudança significativa nos últimos 20 anos. Em 2008, eles representavam o destino final dos resíduos em quase 51% dos municípios. Paralelamente, houve uma expansão no

destino desses resíduos para os aterros controlados e aterros sanitários, que passou de 9,6% e 1,1%, em 1989 para 22,5% e 27,7%, em 2008, respectivamente.

Tabela 1 - Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos no Brasil

Ano	Destino final dos resíduos sólidos por unidade de destino dos resíduos (%)		
	Vazadouro a céu aberto	Aterro controlado	Aterro sanitário
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Fonte: IBGE, (2008)

Schalch e Lopes (2004), explicam essas formas de disposição final mais utilizadas no Brasil:

O lixão é considerado um método inadequado de disposição final, pois, consiste no simples depósito de resíduos no solo sem medidas de proteção ambiental ou à saúde pública, facilita a proliferação de vetores, podendo gerar odores, poluir as águas superficiais e subterrâneas pelo lixiviado e não há controle sobre os resíduos encaminhados ao local.

O aterro controlado caracteriza-se pelo simples recobrimento dos resíduos com terra. Esse método gera poluição localizada, não emprega técnicas de impermeabilização da base, nem sistemas de coleta, tratamento de chorume e dispersão dos gases gerados.

O aterro sanitário é um método adequado de disposição final de resíduos sólidos urbanos e tem como objetivo dispor os resíduos sólidos no solo, de forma segura e controlada, garantindo a preservação do ambiente, a higiene e a saúde pública.

A Resolução nº 086/2013 do CEMA estabelece diretrizes e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, projeto, implantação, operação e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais

As especificações técnicas da NBR 8419/1992 define aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos como:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e

reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho a intervalos menores se for necessário.

Pohland e Harper (1985) identificaram cinco fases de estabilização dos resíduos no aterro sanitário. Essas fases são sequenciais e se manifestam por mudanças no lixiviado e na qualidade do gás, cada uma variando em intensidade e durabilidade segundo as circunstâncias operacionais. As diferentes fases foram identificadas de acordo com os principais eventos que ocorreram durante cada uma delas e são descritas a seguir:

Fase I - Ajuste inicial

- Disposição recente de resíduos e início do acúmulo de umidade;
- Compactação e cobertura de cada área do aterro;
- Alterações ambientais dando início aos processos de estabilização;

Fase II - Transição

- Formação de lixiviado;
- Ocorre a transição do ambiente aeróbio para anaeróbio;
- Os aceptores de elétrons primários mudam de oxigênio para nitratos e sulfatos, com o deslocamento do oxigênio por dióxido de carbono no gás;
- A tendência na condição redutora é estabelecida;
- Ácidos orgânicos voláteis são detectados no final desta fase;

Fase III - Formação de ácidos

- Os ácidos orgânicos voláteis se tornam predominantes com o processo de hidrólise e fermentação dos resíduos;
- A diminuição do pH ocorre com a mobilização e complexação de espécies metálicas;
- Liberação de nutrientes como nitrogênio e fósforo, utilizados no crescimento microbiano;
- O surgimento de hidrogênio afeta a natureza dos produtos intermediários formados;

Fase IV - Fermentação metanogênica

- Conversão dos produtos intermediários formados na fase de acidificação em metano e dióxido de carbono;
- O pH retorna dos valores baixos, controlado pelos ácidos orgânicos voláteis, para valores elevados, característicos do tamponamento por bicarbonato;
- O potencial redox atinge o valor mínimo;
- Nutrientes continuam sendo consumidos;
- A complexação e precipitação de espécies metálicas continuam;
- A carga orgânica dos lixiviados é muito reduzida com o aumento da produção de gases;

Fase V - Maturação final

- Estabilização da biomassa microbiana;
- Nutrientes se tornam limitados;
- Redução e até mesmo fim da produção de gases;
- Condições ambientais naturais se restabelecem;
- Oxigênio e espécies oxidadas podem reaparecer lentamente com o aumento no potencial redox;
- Degradação lenta de substâncias recalcitrantes com possível produção de substâncias húmicas capazes de complexar e mobilizar metais pesados.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos foi aprovada e publicada em agosto de 2010 e contém as diretrizes para gestão, gerenciamento e manejo dos resíduos sólidos. Ela impõe aos municípios brasileiros um prazo até agosto de 2014 para se adaptarem à nova regulamentação, devendo entre outras medidas, eliminar os lixões a céu aberto e criar leis municipais que evitem o descarte de resíduos que possam ser reciclados ou reutilizados (BRASIL, 2010).

3.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado é gerado pelo processo de degradação dos resíduos sólidos e pela percolação de água da chuva no interior dos aterros sanitários. É um líquido escuro de odor desagradável apresentando alto teor de compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos e em suspensão com elevado potencial de poluição. Esse é um efluente complexo que apresenta variabilidade em sua composição, uma vez que cada aterro sanitário gera lixiviado com características particulares em função das características dos resíduos depositados, da precipitação e do tipo de gestão e operação do aterro. (EDUARDO, 2007).

Os compostos do lixiviado são divididos em quatro grandes categorias, visto que não é possível estabelecer uma composição fixa para este efluente (EDUARDO, 2007). As categorias são:

I - Matéria Orgânica Dissolvida: macromoléculas como os ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. A presença dessas substâncias em grandes quantidades faz com que o lixiviado apresente características bem definidas, como cor escura, tensoatividade, atividade fotoquímica e alta capacidade de tamponamento, as quais afetam o comportamento das substâncias químicas no ambiente e modificam o processo redox, solubilizando determinados metais e variando a toxicidade.

II – Compostos Orgânicos Xenobióticos: hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias tóxicas presentes em concentrações menores que os ácidos húmicos e fúlvicos, porém com toxicidade maior.

III - Macrocomponentes Inorgânicos: apresentam componentes inorgânicos essenciais em grandes quantidades, como íons sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, cloretos, sulfato e amônio. As elevadas concentrações desses compostos estão associadas à sua solubilidade em água, variando com as fases de decomposição do lixiviado.

IV - Metais Pesados: estão presentes em pequenas concentrações e diminuem ao longo dos anos com a formação de sulfeto na fase metanogênica que faz com que grande quantidade desses metais seja precipitada. Os metais tem alta afinidade com coloides e são adsorvidos na matéria orgânica dissolvida.

As características dos lixiviados variam com a idade dos aterros. Kurniawan, Lo e Chan (2006) demonstram a relação das fases dos lixiviados (em anos) de acordo com a idade do aterro, classificando-os como lixiviados jovens, os provenientes de aterros com idade inferior a 1 ano, como intermediários, os de aterros entre 1 e 5 anos e lixiviados estabilizados, dos aterros com idade superior a 5 anos (Tabela 2).

Tabela 2 - Características dos diferentes tipos de lixiviados de aterros

Tipo de lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade do aterro (ano)	<1	1–5	>5
pH	<6.5	6.5–7.5	>7.5
DBO/DQO	0.5–1.0	0.1–0.5	<0.1
DQO (g L ⁻¹)	>15	3–15	<3
NH ₃ -N (mg L ⁻¹)	<400	NA	>400
COT/DQO	<0.3	0.3–0.5	>0.5
Nitrogênio Kjeldal (g L ⁻¹)	0.1–2	NA	NA
Metais pesados (mg L ⁻¹)	>2	<2	<2

NA - Não Avaliado

Fonte: Kurniawan, Lo e Chan (2006)

Para exemplificar melhor, Souto e Povinelli (2007) coletaram informações na bibliografia sobre as características dos lixiviados de 25 aterros brasileiros, grande parte destes, com longo tempo de operação, com características de lixiviados já estabilizados. Seguem, na Tabela 3, alguns desses dados.

Tabela 3 - Características dos lixiviados de aterros brasileiros

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	750 - 11400	750 - 7100	69
Dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	95 - 3100	95 – 2100	81
Condutividade (µS cm ⁻¹)	2 950 - 25000	2 950 - 17660	77
Cloreto (mg L ⁻¹)	500 - 5200	500 - 3000	72
DBO (mg L ⁻¹)	< 20 - 30000	< 20 - 8600	75
DQO (mg L ⁻¹)	190 – 80000	190 - 22300	83
NTK (mg L ⁻¹)	80 - 3100	não há	-
N-amoniaco (mg L ⁻¹)	0,4 - 3000	0,4 - 1800	72
N-nitrito (mg L ⁻¹)	0 - 50	0 - 15	69

N-nitrato (mg L⁻¹)	0 - 11	0 – 3,5	69
Sólidos totais-ST (mg L⁻¹)	3200 - 21900	3200 a 14400	79
ST voláteis (mg L⁻¹)	630 - 20000	630 - 5000	60
ST fixos (mg L⁻¹)	2 100 - 14500	2 100 - 8300	74
ST suspensos (mg L⁻¹)	mai/00	5 - 700	68
Sólidos suspensos voláteis (mg L⁻¹)	5 - 530	5 - 200	62
Ferro (mg L⁻¹)	0,01 - 260	0,01 - 65	67
Manganês (mg L⁻¹)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79
Cobre (mg L⁻¹)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61
Níquel (mg L⁻¹)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71
Cromo (mg L⁻¹)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89
Cádmio (mg L⁻¹)	0 – 0,26	0 – 0,065	67
Chumbo (mg L⁻¹)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64
Zinco (mg L⁻¹)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70

Fonte: Souto e Povinelli (2007)

Os lixiviados estabilizados possuem algumas substâncias que os microrganismos responsáveis pelos processos de degradação são incapazes de degradar ou transformar, recebendo o termo de recalcitrantes (SILVA 2002; KAWAHIGASHI, 2012). Essas substâncias oferecem dificuldade à biodegradação em função de fatores como:

- Estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- Ação tóxica sobre a microflora ou ainda inativar enzimas responsáveis pelo metabolismo celular;
- Capacidade de complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização.

Ainda conforme Silva (2002) e Kawahigashi (2012) essa recalcitrância está associada à presença das substâncias húmicas, responsáveis pela coloração escura dos lixiviados, que são compostos de elevada massa molecular com estruturas complexas e heterogêneas, compostas de carbono, oxigênio, hidrogênio e algumas vezes pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre. As substâncias húmicas são divididas em três classes:

- **Ácido húmico** - fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido;

- **Ácido fúlvico** - solúveis tanto em meio alcalino quanto ácido;
- **Humina** - insolúvel em qualquer valor de pH, ácido ou alcalino.

O parâmetro cor verdadeira é comumente utilizado como método de análise em correlação às substâncias húmicas no lixiviado, devido a fácil visualização e simplicidade. O método de determinação é espectrofotométrico após filtração da amostra em membrana 0,45 µm e os comprimentos de onda podem variar entre 400 nm e 465 nm.

O lixiviado, antes da década de 70 era responsável pela contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, pois se infiltrava pela base dos aterros. A partir dessa época, iniciou-se a impermeabilização na base dos aterros sanitários, a fim de eliminar o risco de contaminação dos aquíferos por lixiviado. O aterro sanitário prevê um sistema de drenagem do lixiviado e devido ao seu potencial poluidor que deve ser devidamente tratado.

3.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O grande desafio no gerenciamento de aterros é a realização de tratamento desse tipo de efluente, devido a alta variabilidade de suas características e à presença de composto recalcitrantes, dificultando a escolha de um sistema eficiente para o seu tratamento.

De acordo com Pacheco e Peralta (2004), as formas mais utilizadas de tratamento de lixiviado são baseadas em processos biológicos e físico-químicos. Os biológicos podem ser aeróbios, anaeróbios e facultativos, mas apresentam baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes e coloridos. Já os tratamentos físicos e químicos, tais como coagulação química, floculação e sedimentação/flotação, adsorção, separação por membranas, oxidação avançada como os processos oxidativos avançados - POAs, baseados na formação de radicais oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e fotocatalise e precipitação química, apresentam maior eficiência na remoção dos compostos recalcitrantes, em comparação ao tratamento biológico.

A seleção das técnicas de tratamento a serem aplicadas dependem das características de cada lixiviado e da qualidade que se deseja obter dentro das condições de lançamento no meio ambiente.

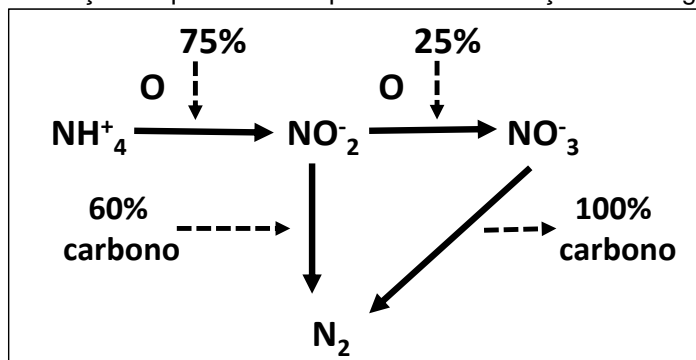
Os termos *air stripping* ou *ammonia stripping* são métodos de remoção de amônia, por arraste com ar, aeração mecânica ou volatilização desse poluente. O processo de *stripping* é baseado na transferência de massa que ocorre pela volatilização de compostos de uma fase líquida para uma fase gasosa. Para os gases amônia (NH₃), gás carbônico (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S), que sofrem ionização no meio aquoso, somente as formas não ionizadas podem ser removidas por arraste, já que as formas ionizadas são totalmente solúveis (CASTRO, 2012).

De acordo com Kawahigashi (2012), a aplicação do *stripping* de amônia como tratamento preliminar ao processo biológico em lixiviados estabilizados é uma alternativa técnica interessante pois, além de reduzir a toxicidade do lixiviado bruto, possibilitando seu tratamento por via biológica, dispensa a adição de produtos químicos para o ajuste do pH, uma vez que estes já apresentam em geral pH alcalino, o que favorece a volatilização da amônia. No entanto, deve-se considerar a liberação de amônia para a atmosfera e suas consequências sobre o meio ambiente e a saúde.

A remoção de nitrogênio através do processo biológico pode ser realizado por meio de nitrificação e desnitrificação por lodos ativados. A nitrificação ocorre com a presença das bactérias *Nitrosomonas* que oxidam a amônia, tendo como produto o nitrito. Em seguida através das bactérias *Nitrobacter*, ocorre a oxidação do nitrito à nitrato. Esse é um processo aeróbio, ou seja, só acontece na presença de oxigênio dissolvido. Na etapa de desnitrificação ocorre a redução de nitrato à nitrogênio atmosférico. Para que isso aconteça são necessárias a presença de: uma massa bacteriana facultativa, nitrato e ausência de oxigênio dissolvido, um doador de elétrons e condições adequadas para o crescimento de microrganismos (CASTRO, 2012).

Outra opção seria o processo de remoção de nitrogênio por via curta quando a oxidação do nitrito à nitrato é impedida, podendo resultar em economia de aproximadamente 25% no consumo de oxigênio, 40% na fonte de carbono externo, além de redução do volume de lodo gerado e do tempo de reação na nitrificação e desnitrificação (CASTRO, 2012). A Figura 1 mostra a rota de remoção do nitrogênio por via curta.

Figura 1 – Representação esquemática do processo de remoção de nitrogênio por via curta



Fonte: Castro (2012)

Para lixiviados de aterros jovens o tratamento biológico apresenta maior eficiência por conter grande carga de compostos biodegradáveis. No entanto, para os lixiviados de aterros antigos, onde há uma maior carga de compostos recalcitrantes, esse tratamento não é eficiente, sendo necessária a aplicação de processos específicos de tratamento para remoção da parcela recalcitrante do lixiviado tais como os físicos e químicos (KAWAHIGASHI, 2012).

3.3.1 Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação

O tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, amplamente utilizada em sistemas de abastecimento de água e no tratamento de efluentes, também tem sido estudado como alternativa para o tratamento de lixiviado de aterros sanitários (CASTILHOS JR *et al.*, 2006).

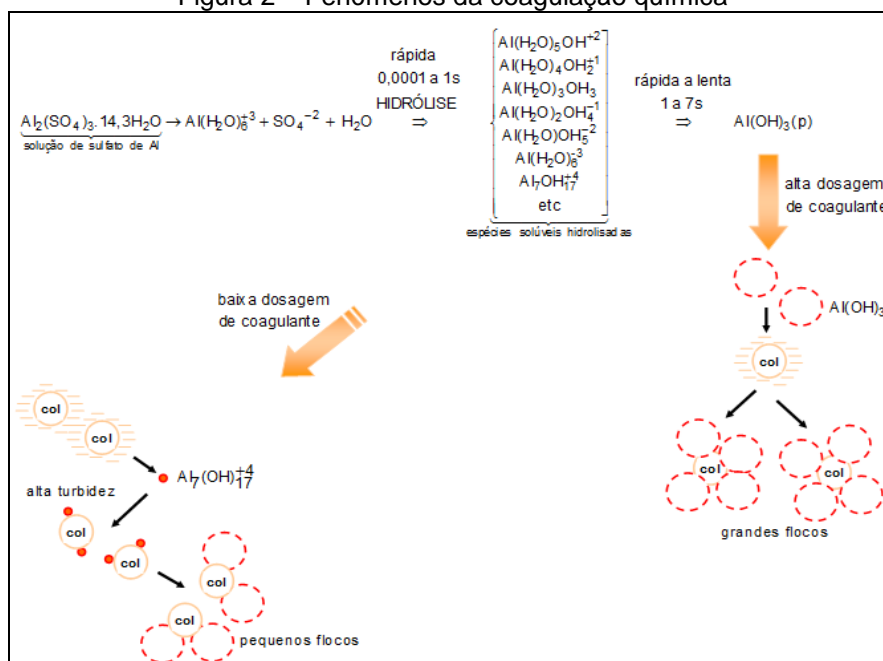
3.3.1.1 Coagulação química

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), as impurezas presentes no efluente, destacando-se partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos em geral, apresentam carga superficial negativa, conferindo estabilidade às mesmas, impedindo a aproximação entre elas. Para que ocorra a aglutinação entre as partículas, é preciso alterar suas características, por meio da coagulação química.

A coagulação química resulta de dois fenômenos (Figura 2), geralmente realizada por sais de alumínio e ferro, e consiste nas reações do coagulante com o meio e na formação de espécies hidrolizadas com carga positiva e depende da concentração do metal e pH da mistura. O primeiro fenômeno é essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolizadas com carga positiva e depende da concentração do metal e pH final da

mistura. O segundo é fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para o contato entre as impurezas presentes na água. O processo é muito rápido, variando desde décimos de segundo a cerca de 100 segundos, dependendo das demais características (pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas, etc.) e é realizado na unidade de mistura rápida (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

Figura 2 – Fenômenos da coagulação química



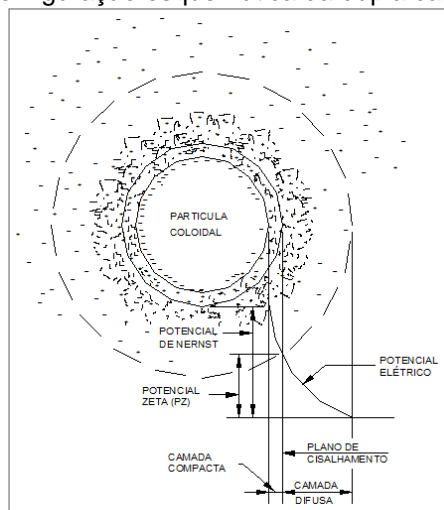
Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005)

A teoria de formação das substâncias húmicas soma uma variedade de processos químicos e microbiológicos. Estruturalmente, as três frações húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) se diferem no peso molecular e quantidade de grupos funcionais. Com isso, mesmo que as características dos meios sejam aproximadamente iguais, a coagulação de um deles pode ser conseguida enquanto a do outro não, o que pode estar relacionado ao tamanho das moléculas (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

A maior parte das partículas possui superfície carregada eletricamente, usualmente negativa. A carga superficial, juntamente com a movimentação Browniana, conduz à formação da Dupla Camada Elétrica (DCE), formada pelas cargas superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta adsorvidos na partícula, deixando o meio eletricamente neutro e mais adiante da superfície, e por co-íons (íons de mesma carga) distribuídos de maneira difusa no meio polar.

Um modelo mais realista da DCE envolve a divisão da dupla camada em Camada Compacta (CC) e Camada Difusa (CD). Como a superfície da partícula é negativa, o acúmulo de íons positivos na interface sólido-líquido, formam a CC. Íons negativos aproximam-se da CC e formam a CD, que engloba a primeira, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3 - Configuração esquemática da dupla camada elétrica



Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005)

A concentração de íons positivos próximos à superfície do coloide é denominada camada de Stern, a partir da qual se forma a camada difusa, onde a concentração de íons é menor. O potencial elétrico causado pela presença do coloide na água diminui com a distância, a partir da superfície do mesmo, onde é denominado Potencial de Nernst (PN). Há uma distância mínima entre a superfície do coloide e os íons de carga contrária, na qual o potencial elétrico decresce linearmente. Em seguida, a diminuição é exponencial, passando pela fronteira das camadas compacta e difusa, região em que o potencial elétrico, é chamado de Potencial Zeta (PZ) que está associado à aplicação da diferença de potencial em uma amostra de água contendo coloides negativos, de tal forma que certa porção do meio, em torno da partícula, caminha junto com esta ao eletrodo positivo, caracterizando o Plano de Cisalhamento (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A interação entre as forças de repulsão de origem elétrica e de atração de van der Waals e entre partículas que se movem continuamente em decorrência do movimento Browniano, contribuem para a estabilidade do sistema. Quando a força iônica é pequena, a energia resultante é de repulsão. Já quando a força iônica é grande, a energia resultante pode ser reduzida de modo que as partículas podem se

aproximar sem que haja repulsão entre elas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), é necessário alterar a força iônica do meio, realizado principalmente, pela adição de sais de alumínio ou de ferro, caracterizando o fenômeno da coagulação química, que é considerado como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos:

I. Compressão da dupla camada elétrica

A introdução de um colóide num sistema coloidal causará aumento na densidade de cargas na camada difusa e diminuirá a “esfera” de influência das partículas, ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa.

II. Adsorção e neutralização

A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente.

Di Bernardo e Dantas (2005) explicam que, no caso de espécies hidrolisadas de alumínio ou de ferro ou de polímeros sintéticos catiônicos, é comum ocorrer adsorção específica, causada pela interação entre coagulante e colóide.

Esse mecanismo é muito importante quando o tratamento é realizado por filtração direta, pois não há necessidade de produção de flocos para posterior sedimentação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular dos filtros.

III. Varredura

Dependendo da quantidade adicionada de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados. Os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas.

IV. Adsorção e formação de pontes

O mecanismo de adsorção e formação de pontes é caracterizado por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar $> 10^6$), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os diagramas de coagulação podem ser obtidos pela execução de ensaios de coagulação-floculação-sedimentação/flotação,

possibilitando a otimização da coagulação química, com considerável economia de produtos químicos.

Di Bernardo e Dantas (2005) citam vários autores quem contribuíram para uma forma mais simples de estudar a coagulação, baseada nos diagramas de solubilidade do alumínio e do ferro.

Na Figura 4 existem 4 regiões distintas, caracterizadas pelos pares de valores “dosagem de coagulante x pH da mistura”, que distinguem os diferentes mecanismos de coagulação e a reestabilização das partículas coloidais (DI BERNARDO E DANTAS, 2005). Esses pares de valores são selecionados levando em conta alguns aspectos como o uso de alcalinizantes ou acidificantes, a turbidez remanescente, os custos com produtos químicos, etc.

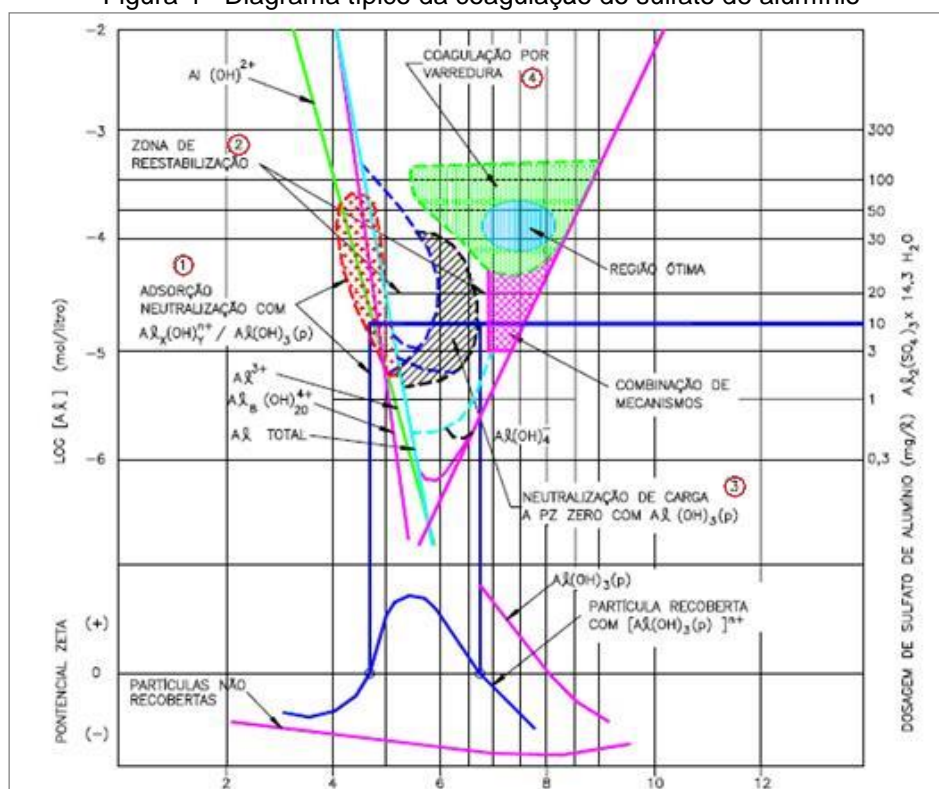
Região 1: Ocorre a neutralização de carga das partículas coloidais pelas espécies hidrolisadas positivas de alumínio, que são adsorvidas na superfície dos coloides.

Região 2: Se o pH diminuísse, as partículas recobertas apresentariam PZ (potencial zeta) negativo, permanecendo estabilizada a dispersão coloidal, mas com o aumento do pH, o PZ se torna positivo, caracterizando a reestabilização.

Região 3: Considerando, Figura 4, uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 10 mg L^{-1} , nota-se que, a partir do pH 4,8 a curva resultante da interação entre as espécies hidrolisadas positivas de alumínio e as partículas coloidais atinge um valor de PZ máximo e diminui com o aumento do pH, até que o ponto isoelétrico seja novamente atingido, em um valor de pH em torno de 6,8.

Região 4: Geralmente, para valores de pH entre 6 e 8, com dosagens superiores a cerca de 30 mg L^{-1} , tende a ocorrer a formação excessiva de precipitação, de forma que as partículas coloidais são aprisionadas nos mesmos, caracterizando o mecanismo de varredura, cuja região, delimitada pelos pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação. A coagulação nesse mecanismo é a recomendada quando se tem o tratamento em ciclo completo.

Figura 4 - Diagrama típico da coagulação do sulfato de alumínio



Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005)

Antes do uso do diagrama de coagulação, era muito difícil descobrir suas condições apropriadas. Geralmente executavam-se ensaios de coagulação que conduzia ao surgimento prematuro do transpasse na filtração, ou seja, um tempo curto de funcionamento e seus valores aumentados continuamente (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

3.3.1.2 Floculação

Na mistura rápida ocorrem interações entre o coagulante e a água, com formação de espécies hidrolisadas, e entre estas e as impurezas presentes na água, sendo necessária agitação intensa para que o processo de coagulação seja eficiente. Na floculação, as interações ocorrem entre impurezas já desestabilizadas e entre o precipitado do metal formado ou espécies hidrolisadas positivas e as partículas para formação de aglomerados que posteriormente serão removidos por sedimentação, flotação ou filtração, não havendo necessidade de agitação intensa, como na mistura rápida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Ainda de acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), estas interações decorrem da ação de três mecanismos distintos:

- **Interação pericinéctica** - decorrente da energia térmica (movimento Browniano), as moléculas de água causam movimento errático das partículas, favorecendo o encontro destas;
- **Interação ortocinéctica** - os gradientes de velocidade fornecidos são os responsáveis pelos encontros das partículas; e
- **Sedimentação diferenciada** - partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar.

Nessa etapa podem ser adicionados polieletrólitos, substâncias compostas por moléculas orgânicas de cadeia longa que facilitam a aglutinação das partículas, comumente são denominadas de floculantes ou polímeros e podem ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos, conforme a carga da cadeia polimérica. Utilizados para auxiliar na floculação com a finalidade de aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos, reduzir a ação das forças de cisalhamento, dosagem de coagulante e o volume do lodo no decantador melhorando a qualidade do efluente decantado.

3.3.1.3 Sedimentação

É um fenômeno físico no qual, em decorrência da ação da gravidade, as partículas suspensas/flocos já formados apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. Sua ocorrência propicia a clarificação do meio líquido, separando o meio em parte líquida e sólida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A partir das leis básicas da sedimentação, Di Bernardo e Dantas (2005) concluem que a velocidade de sedimentação depende das dimensões das partículas e de sua massa específica. Quando em tratamento de ciclo completo, as partículas floculadas apresentam grande variação de tamanho, forma e massa específica, dependendo principalmente da qualidade do efluente, tipo de coagulante, características da coagulação e da floculação.

A técnica de tratamento por coagulação-floculação-sedimentação têm sido estudada como pré ou pós-tratamento de lixiviados, por alguns autores, com remoções significativas da matéria orgânica recalcitrante correlacionada aos parâmetros cor e DQO.

O tratamento físico-químico seguido de oxidativo avançado foi estudado por Wang *et al.* (2002) como pós-tratamento de lixiviado, com dosagem de 207 mg Fe³⁺

L⁻¹ em pH 5,0 obtendo-se remoções de 25% de DQO e 65% de cor. Após o tratamento oxidativo avançado foram obtidas remoções globais de 64% de DQO e 90 % de cor.

Foram realizados ensaios de coagulação-floculação, para o tratamento de lixiviado proveniente de aterro com 3 anos de operação, por Aziz (2007), aplicando como condições operacionais: Tempo de mistura rápida de 1 min a 350 rpm e Tempo de mistura lenta de 19 minutos a 50 rpm, sendo os ensaios realizados em pH 4, 6 e 12. Com dosagem de 800 mg L⁻¹ de cloreto férrico, produto comercial, em pH 4 obtendo-se remoção de 94% de cor.

Castrillón (2010) estudou o tratamento do lixiviado de um aterro que está em operação desde 1986 e no ano de 2005 uma nova área começou a entrar em operação, resultando assim na produção de dois tipos de lixiviados: um novo e outro velho. Os lixiviados apresentaram características de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Características dos lixiviados estudados

Parâmetros	Lixiviado novo	Lixiviado velho
pH	8,3	8,3
Turbidez (NTU)	4000	432
Cor (uH)	2900	5537
DQO (mg L ⁻¹)	18352	4814
DBO (mg L ⁻¹)	10600	670

Fonte: Adaptado de Castrillón (2010)

O lixiviado novo após os ensaios de coagulação-floculação utilizando dosagem de 1,2 g L⁻¹ de FeCl₃ em pH 3,8 alcançou remoção de 90% de turbidez, 78% de cor e 28% de DQO. Já o lixiviado velho com a utilização da dosagem de 1,7 g L⁻¹ de FeCl₃ em pH 5,2 obteve remoções de 100% de turbidez, 97% de cor e 73% de DQO.

Após tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação em lixiviado estabilizado pré-tratado biologicamente Felici (2010) alcançou remoção de cor verdadeira de 98,1% e DQO de 80,9%, combinando dosagem de 400 mg L⁻¹ de Fe³⁺ com pH 3,0, após 6 horas de sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.

Para um lixiviado com características semelhantes, Kawahigashi (2012) obteve remoção de 96% para cor verdadeira e 85% da DQO aplicando pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação utilizando 250 mg L⁻¹ de Fe em pH 4,0.

Castro (2012) estudou o tratamento de lixiviado estabilizado por coagulação química-floculação-sedimentação com e sem adição de polieletrólitos. As maiores

remocoes de DQO e cor verdadeira, para o tratamento sem adição de polieletrolito, foram de 81,2% e 98,30%, respectivamente, empregando 400 mg L⁻¹ de Fe³⁺.

3.3.2 Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado

O fenomeno da adsorção é caracterizado quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, sendo elas compostas de adsorvato e adsorvente. A concentração do adsorvato numa fase tende a ser maior na interface, com conseqüente acumulação do mesmo sobre a superfície do adsorvente (ALBUQUERQUE JR, 2002).

A capacidade adsortiva do carvão ativado depende de fatores intrsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: distribuição de volume especifico em função do tamanho do poro, área de superfície especifica, existência de grupos funcionais de superfície, pH, entre outros. Por outro lado, as condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo (KURODA *et al.*,2005).

Podem ocorrer dois tipos de adsorção: física e química. A diferença fundamental está na força que causa a ligação adsortiva (ALBUQUERQUE JR, 2002). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação  quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada (FERNANDES, 2005).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons, com elementos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Este processo é denominado quimissorção (ALBUQUERQUE JR, 2002; BORBA, 2006).

Na adsorção química o adsorvato é fixado mais fortemente  superfície do adsorvente através de interaes, geralmente, covalentes ou inicas. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas a primeira camada. (CIOLA, 1981; RUTHVEN,

1997; BRANDÃO, 2006). Em muitos casos a adsorção é irreversível, sendo difícil separar o adsorvato do adsorvente (FOUST et al, 1982).

A capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fase, ou seja, o poder adsortivo é obtido em função da concentração do soluto na fase líquida e da quantidade da substância adsorvida no sólido. Em alguns sistemas pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção. Estas medem a eficiência da adsorção. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, determinar a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam as variáveis envolvidas no processo.

3.3.2.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção idealizada (LANGMUIR, 1918). As considerações básicas do modelo de Langmuir são:

- A superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e;
- Não existem interações ente moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (BRANDÃO, 2006).

O modelo proposto por Langmuir tem a seguinte forma geral:

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e}$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} \times \frac{1}{C_e}$$

em que:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg/g);

C_e e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg/L);

q_{max} é o parâmetro que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg/g) e

K é o coeficiente que representa o grau de afinidade (L/g).

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico. O parâmetro K representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro q_{max} representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente (BORBA, 2006).

Considera-se que o adsorvato comporta-se como um gás perfeito no modelo de Langmuir. As partículas adsorvidas são confinadas em uma camada monomolecular, todas as partes da superfície apresentam a mesma energia de adsorção. Pode-se considerar ainda que não há interação adsorvato-adsorvato e que as moléculas adsorvidas são localizadas, ou seja, possuem pontos de ligação na superfície definida.

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

3.3.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (TAVARES et al., 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada e é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990).

O modelo é dado pela expressão:

$$q_c = K \cdot C_e^{1/n}$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\log(q_c) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

em que:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg/g);

C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg/L);

K e n são coeficientes determinados empiricamente.

Onde K é a constante indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante indicadora da intensidade de adsorção, quanto menor for o valor de $1/n$, maior será a afinidade da adsorção. Quando os dados da equação são plotados como X e Y, em que $Y = \log q_e$ e $X = \log C_e$, a inclinação da curva é $1/n$ e a interceptação do eixo Y é $\log K$ (ALBUQUERQUE JR, 2002; MULLER, 2008; VASQUES, 2008).

3.3.2.3 Carvão Ativado

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos de matérias orgânicas, de origens e matérias-primas variadas com grandes propriedades adsorptivas, atribuídas principalmente a grande área superficial e aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão.

A composição típica de um carvão ativado é 88% de Carbono, 0,5% de Hidrogênio, 0,5% de Nitrogênio, 1% de Enxofre, e entre 6 e 7% de Oxigênio (BANSAL *et al.*, 1988; JANKOWSKA *et al.*, 1991).

Segundo a NBR 11834/1991, os carvões ativados são definidos como: “Carvão que possui grande área interna e é obtido a partir da carbonização e posterior ativação de matérias primas de origem carbonácea. Estas matérias-primas podem ser de origem vegetal, animal ou mineral.”

As formas mais comuns de aplicação de carvão ativado em água são na forma de filtros de carvão ativado granular - CAG, ou através da adição de suspensões de carvões ativados pulverizados - CAP. A principal vantagem da aplicação na forma granular está na possibilidade da reativação do carvão, ou seja, submeter o carvão saturado ao processo de limpeza, carbonização e ativação para poder reutilizá-lo. Entretanto, essa é uma vantagem apenas ambiental, uma vez que reduz o volume do passivo ambiental e não financeira, uma vez que o maior custo no processo produtivo

do carvão está associado ao processo de ativação. A desvantagem é a necessidade da construção do filtro de CAG, cujo custo é relativamente elevado.

Além de dispensar a construção de uma unidade para filtração/adsorção, a aplicação do CAP em suspensão apresenta a vantagem de ser flexível às mudanças da qualidade do efluente, bastando alterar ou suspender a dosagem de CAP, quando necessário. A desvantagem desse método está na impossibilidade de reativação do carvão, aumentando o lodo gerado no processo de tratamento.

3.3.2.4 Produção do carvão ativado

O carvão é preparado através da carbonização seguida da ativação de matérias-primas ricas em carbono. São geralmente de origem vegetal, podendo ser também de origem mineral ou animal. São exemplos de matérias primas: madeira, caroços de azeitona, cascas de nozes, carvões minerais, conchas marinhas, ossos animais, entre outros (JANKOWSKA *et al.*, 1991; SMISEK e CERNY, 1970). A matéria prima em si representa uma parcela pouco significativa do custo do carvão ativado, a maior parcela do custo é oriunda dos processos de carbonização e ativação.

A carbonização consiste no aquecimento da matéria prima na ausência de ar, a temperaturas altas o suficiente para secar e volatilizar substâncias do carvão. Na etapa de carbonização a maioria dos elementos não-carbonáceos, como hidrogênio e oxigênio são removidos em forma gasosa pela composição pirolítica da matéria prima, e os átomos de carbono livre são agrupados em formações cristalinas (SMISEK e CERNY, 1970). Após a carbonização, o carvão contém área superficial interna relativamente baixa para aplicações adsorptivas, sendo necessária a etapa de ativação (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

O objetivo da ativação é aumentar a área superficial interna do carvão. Para isso, remove-se o carbono, desenvolvendo uma estrutura micro porosa. Existem dois tipos de ativação: química e física. A ativação química dá origem aos carvões com poros cilíndricos ao passo que ativação física conduz a poros cônicos (BANSAL *et al.*, 1988).

A ativação química geralmente é realizada quando se utiliza madeira como matéria-prima. Nesse caso, a madeira é impregnada com uma solução concentrada do agente de ativação para degradação da celulose. Em seguida, o material é levado ao forno para calcinação na ausência de ar. Após a calcinação, o material é lavado para remover a agente de ativação, que é reciclado. Os agentes de ativação podem ser ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, de cálcio, de magnésio e férrico,

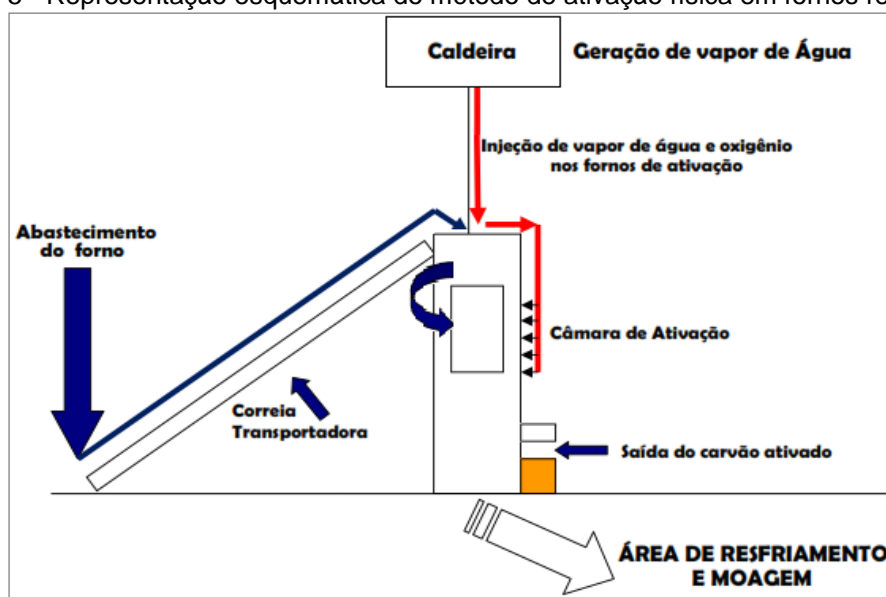
entre outros. A ativação química, convencionalmente realizada em fornos rotativos, requer menor temperatura do que a ativação física, e em geral, leva a melhor formação da estrutura porosa (BANSAL *et al.*, 1988), porém não é realizada no Brasil (LIMA, 2013).

Na ativação física, o carvão é ativado por ação de agentes oxidantes, como vapor de água, ar ou dióxido de carbono a altas temperaturas. Os gases oxidantes reagem nas regiões mais facilmente oxidáveis do carvão, resultando no desenvolvimento de uma estrutura porosa e de grande área interna (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978). De maneira simplificada, as reações podem ser descritas como:

- $H_2O + C_x \rightarrow H_2 + CO + C_{x-1}$ (entre 800-900°C)
- $CO_2 + C_x \rightarrow 2CO + C_{x-1}$ (entre 800-900°C)
- $O_2 + C_x \rightarrow 2CO + C_{x-2}$ (entre 800-900°C)
- $O_2 + C_x \rightarrow CO_2 + C_{x-1}$ (abaixo de 600°C)

A ativação física pode ser realizada em fornos refratários, rotativos ou de leito fluidizado. A Figura 5 representa esquematicamente o processo de ativação física em fornos refratários.

Figura 5 - Representação esquemática do método de ativação física em fornos refratários



Fonte: Adaptado de LIMA (2013)

As vantagens do processo de ativação química sobre a ativação física estão no baixo custo de energia, uma vez que na ativação química requer temperatura mais

baixas em relação à ativação física, além de fornecer maior rendimento do produto final (massa de carvão ativado/massa de material precursor). No entanto, o processo de ativação física pode poluir menos, pois os subprodutos da ativação são gases como CO₂ e CO em baixas concentrações (KAWAHIGASHI, 2012).

Dependendo das condições de carbonização, ativação e o material de origem para a fabricação do carvão ativado, este material possuirá diferentes características em relação à sua estrutura, textura e propriedades de superfície, parâmetros que são considerados os que mais afetam as propriedades adsorptivas do carvão ativado (ALBUQUERQUE JR, 2002).

3.3.2.5 Propriedades do carvão ativado

As principais características dos carvões ativados são a área superficial, massa específica e massa específica dos sólidos, tamanho das partículas, tamanho efetivo, além do raio médio dos poros e das propriedades adsorptivas. A Tabela 5 mostra valores usuais das principais características dos carvões ativados comerciais.

Tabela 5 - Principais características de carvões ativados

Parâmetro	Unidade	Carvão ativado					
		CAP			CAG		
Área superficial total	m ² g ⁻¹	700	-	1300	800	-	1800
Massa específica	Kg/m ²	400	-	500	360	-	740
Massa específica dos sólidos	kg/m ³	1000	-	1500	1300	-	1400
Tamanho das partículas	µm	100	-	2360	5	-	50
Tamanho efetivo	mm	0,6	-	0,9		-	
Coefficiente de uniformidade	UC	≤ 1,9			-		
Raio médio dos poros	Å	16	-	30	20	-	40
Número de lodo	Mg g ⁻¹	600	-	1100	800	-	1200
Número de abrasão	-	> 75			> 70		
Teor de cinzas	%	≤ 8			≤ 6		
Umidade	%	2	-	8	3	-	10

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2002)

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o carvão ativado possui uma rede interconectada de poros com diâmetros classificados como macroporos (maior que 50nm), mesoporos (entre 2 e 50nm) e microporos

(menores que 2 nm). A Tabela 6 mostra a classificação dos poros e suas principais funções.

Tabela 6 - Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade

Tipo de poro	Diâmetro (nm)	Principal função
Macroporos	> 50	Normalmente são considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como um meio de transporte para as moléculas gasosas.
Mesoporos	Entre 2 e 50	Adsorção de moléculas grandes como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões que são impregnados com produtos químicos
Microporos	Microporo primário: <0,8 Micropo secundário: 0,8 a 2	Proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como por exemplo, gases e solventes comuns.

Fonte: União Internacional de Química Pura e Aplicada (1985)

A habilidade do carvão em adsorver substâncias como iodo, fenol e metileno em meio aquoso são fundamentais no processo de escolha de carvões ativados. As propriedades de adsorção são geralmente estimadas através da determinação de isotermas de adsorção em fase líquida. Isso é feito submetendo o carvão ativado à adsorção de uma substância em uma solução padrão até alcançar o parâmetro de referência (concentração de equilíbrio, tempo de contato determinado, ou outro padrão de referência). Como a distribuição porosa dos carvões é muito ampla, uma única isoterma é insuficiente para caracterizar o carvão, sendo necessário comparar o resultado de algumas isotermas para se tomar decisões com relação à distribuição porosa do carvão ou a aplicabilidade deste em uma determinada matriz líquida. (JANKOWSKA *et al.*, 1991; CEFIC, 1986). Os índices mais utilizados são apresentados a seguir.

Número de Iodo - NI: É definido pela NBR 12073/1991 como a quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 2,5 g L⁻¹. O número de iodo é um indicativo da área superficial interna dos carvões ativados (CEFIC, 1986).

Índice de Fenol - IF: É definido pela NBR 12074/1991 como a quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessária para reduzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 200 a 20 mg L⁻¹. O índice de fenol é um indicativo das propriedades sortivas do carvão ativado no tratamento de águas (CEFIC, 1986).

Índice de Azul de Metileno - IAM: Segundo a norma japonesa JIS K 1474/1991 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração residual é de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$. É um indicativo do volume de poros de dimensões maiores que a molécula de azul de metileno – 1,5 nm, apresentada na Figura 6 (BANSAL *et al.*, 1988). Essas moléculas são preferencialmente adsorvidas por poros com abertura máxima próxima a 2,0 nm (WARHURST *et al.*, 1997) estando portanto mais relacionada à mesoporosidade do carvão ativado, conforme confirmado por Baçaoui *et al.* (2001) e Kuroda (2006).

Carvões ativados granulares e pulverizados são os adsorventes mais utilizados, atingindo remoções de 50 a 70% da DQO, respectivamente e do nitrogênio amoniacal de lixiviados de aterros sanitários (AMOKRANE *et al.*, 1997).

Hur e Kim (2000) realizaram o tratamento por adsorção em carvão ativado pulverizado em lixiviado de resíduos domiciliares precedido de precipitação química e como pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente proveniente de aterro de resíduos sólidos industriais. Para lixiviados domiciliares obteve-se remoção de 35% de DQO e 33% de cor com a utilização de 300 mg L^{-1} de alumínio e 200 mg L^{-1} de carvão ativado pulverizado. Já para o lixiviado industrial obteve-se remoções de 32% de DQO e 68% de cor com adição de 490 mg L^{-1} de alumínio e 1000 mg L^{-1} de carvão.

A adsorção de lixiviado estabilizado em CAG atingiu até 90% de remoção de DQO e para o emprego de dois tipos de CAP com dosagem de 6000 mg L^{-1} utilizando o mesmo lixiviado, a remoção de DQO foi de 45 e 62%. (KOUMAKI, 2011)

Wei *et al.*, (2010) realizou estudo com adsorção em lixiviado sem tratamento preliminar aplicando-se $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de CAP que resultou em remoção de apenas 7% de DQO, enquanto que a eficiência na remoção foi de 53% com o aumento da dosagem de CAP para 10 g L^{-1} .

3.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

As tecnologias utilizadas para tratamento de efluentes muitas vezes não garantem a isenção de toxicidade. Diante disso, deve-se realizar o monitoramento desses efluentes para que assim seja feito o seu lançamento nos corpos receptores, sem causar danos ao meio ambiente, preservando assim a biota aquática e a qualidade das águas (SILVA, 2002).

A aplicação desses ensaios na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção que cresce a complexidade das transformações químicas do meio ambiente. A partir disso, o potencial tóxico das substâncias químicas é colocado contra o sistema de auto-proteção dos organismos-teste, que reagem ao efeito das substâncias presentes no meio, indicando os efeitos destas, mostrando assim as informações sobre a qualidade deste meio e sobre o possível impacto que ele pode causar no meio ambiente (SAAR, 2002). Portanto, eles funcionam como instrumentos capazes de alertar os problemas ambientais causados pela introdução de substâncias tóxicas no ambiente (SANTOS NETO *et al.*, 2006).

Segundo Silva (2002), os ensaios de toxicidade são realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de amostras ou compostos específicos. Nesses ensaios, os organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostra/compostos e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados.

De acordo com Cesar, Silva, Santos (1997), um ensaio de ecotoxicidade é realizado em duas etapas: um teste preliminar e o teste definitivo. O teste preliminar é realizado nas mesmas condições que o teste definitivo, no entanto é feita com concentrações estabelecidas com limites de grande amplitude, para assim determinar o intervalo de concentrações, delimitado à concentração mais elevada na qual não é observado efeito algum e pela menor concentração que cause a imobilidade/mortalidade a 100% dos organismos. Já o teste definitivo é realizado com o intervalo de concentrações estabelecido no teste preliminar, e assim, preparada uma série de concentrações intermediárias, nas quais são expostos os organismos-teste.

Estes tipos de ensaios apresentam uma série de normas e procedimentos que devem ser seguidos para que as respostas obtidas sejam validadas. Com isso, um ensaio de ecotoxicidade é constituído por uma série de diluições, o controle negativo e o controle positivo. As séries de diluições são utilizadas para se medir em qual concentração o material a ser testado apresenta efeitos ou não sobre um determinado número de organismos, permitindo assim, uma estimativa da proximidade dos limites de tolerância de toxicidade. O controle negativo é uma população exatamente igual à que se encontra nos testes, porém sem o contaminante a ser testado, o que permite avaliar até que ponto os efeitos podem ter acontecido por outro fator qualquer. E por fim, no controle positivo é utilizado um agente tóxico de

efeito conhecido para assegurar que o organismo testado responde apropriadamente ao teste aplicado (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008).

O grau de toxicidade pode ser avaliado pelo efeito que a dose ou concentração de uma determinada substância causará a um determinado organismo em um intervalo de tempo. Os efeitos podem ser classificados em agudos e crônicos (CESAR; SILVA; SANTOS, 1997; SILVA, 2002; COSTA *et al.*, 2008). Eles diferem na duração e nas respostas finais que são medidas.

A toxicidade aguda é definida como efeito deletério causado aos organismos vivos, por agentes físicos ou químicos, usualmente letalidade ou alguma outra manifestação que a antecede, em um curto período de exposição em relação ao seu ciclo de vida e obtidos em testes de ecotoxicidade. Permite calcular a CL50 que é a concentração letal a 50% da população exposta no período de teste e também a CE50 que é concentração efetiva a 50% da população exposta (SANTOS NETO *et al.*, 2006; SILVA, 2002).

A toxicidade crônica depende diretamente do resultado do teste de toxicidade aguda, uma vez que as concentrações subletais são calculadas a partir da CL50, porém a determinação da toxicidade crônica é mais sensível em relação à variação de diluição das amostras ambientais (SANTOS NETO *et al.*, 2006; SILVA, 2002; COSTA, 2008). Refere-se ao efeito deletério causado por agentes físicos ou químicos aos organismos vivos, que afetam uma ou várias funções biológicas dos organismos, tais como a reprodução, o crescimento e o comportamento, em um período de exposição que pode abranger a totalidade de seu ciclo de vida ou parte dele.

É recomendável que o efeito tóxico de uma amostra seja avaliado para mais de uma espécie representativa da biota aquática, de preferência pertencentes a diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (COSTA *et al.*, 2008).

A toxicidade é inversamente proporcional ao valor de CL50_{48h} ou CE50_{48h}, ou seja, quanto menor o valor da CL50_{48h} ou CE50_{48h}, mais tóxica é a amostra. A Tabela 7 mostra a definição de alguns termos utilizados nos ensaios de ecotoxicidade.

Tabela 7 - Definição de alguns termos utilizados em ensaios de ecotoxicidade

Parâmetro	Definição	Tempo de exposição
DL50	Dose letal média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CL50	Concentração letal média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CE 50	Concentração efetiva média: concentração de amostra que causa efeito agudo (por ex, imobilidade) a 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 ou 48 h
CI50	Concentração de inibição média: concentração de amostra que causa inibição de 50% na reprodução ou no crescimento dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CENO	Concentração de efeito não observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias
CEO	Concentração de efeito observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias
FT	Fator de Toxicidade: adimensional, expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio	24 – 96 h

Fonte: adaptado de Costa *et al.*, (2008)

3.4.1 Organismos-teste

Diversas espécies de organismos vêm sendo empregadas em ensaios de ecotoxicidade, gerando assim subsídios importantes para uma melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos de diversos agentes tóxicos e em corpos receptores. Os principais grupos de organismos utilizados nos testes são as microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias, representando assim os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos (MAGALHÃES, FERRÃO FILHO, 2008). Sempre que possível, deve-se avaliar a toxicidade de um efluente com mais de uma espécie representativa da biota aquática, para que dessa forma seja possível estimar com maior segurança os possíveis impactos no corpo receptor.

▪ Algas

A utilização de algas como um indicador biológico é importante, pois como produtores primários, eles se situam na base da cadeia alimentar e qualquer alteração na dinâmica do seu meio, pode de alguma forma afetar os níveis tróficos seguintes. Entre as vantagens da utilização das algas pode se destacar a sua grande sensibilidade às alterações do meio ambiente e o fato do seu ciclo de vida ser curto,

o que possibilita a observação de efeitos tóxicos em várias gerações (REGINATTO, 1998).

Algumas algas que são comumente utilizadas em ensaios de ecotoxicidade devido ao seu rápido crescimento e pela facilidade de serem preparadas e cultivadas em laboratório são as algas de água doce como *Chorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus* e *Selenastrum capricornutum* (*Pseudokirchneriella subcaptata*).

▪ Crustáceos

Os crustáceos de água doce da ordem Cladocera e gênero *Daphnia* e *Ceriodaphnia* são conhecidas como pulgas d'água e medem cerca de 0,1 a 5,0 mm de comprimento e possuem carapaça transparente bivalve. Esses organismos são muito utilizados em ensaios de ecotoxicidade, pois são amplamente distribuídos nos corpos de água doce, possuem um ciclo de vida relativamente curto e são facilmente cultivados em laboratórios. Sua reprodução em condições naturais ocorre por partenogênese, ou seja, assexuadamente. Os ovos diplóides eclodem dando origem às fêmeas, podendo uma única fêmea produzir uma sucessão de gerações (CESAR; SILVA, SANTOS, 1997).

A *Daphnia magna* presente em ecossistemas de água doce é considerada como consumidor primário e se alimenta de fitoplâncton e de matéria orgânica, sendo sua principal alimentação: algas, bactérias e fungos. Este microcrustáceo constitui um importante elo entre os níveis inferiores e superiores da cadeia alimentar, exercendo um papel fundamental na comunidade zooplancônica (MENDES, 2004).

Já a *Artemia salina* é um pequeno crustáceo de água salgada e também é uma espécie bastante utilizada nos ensaios de ecotoxicidade. A utilização desta espécie apresenta a vantagem de seus ovos resistirem à secagem e estocagem por longos períodos de tempo. Os ovos podem ser adquiridos facilmente no mercado e estes eclodem em um período de 1 – 2 dias, estando prontos para a sua utilização. O uso da *Artemia salina* nos ensaios de ecotoxicidade é interessante quando se pretende avaliar a toxicidade de efluentes que apresentam alta salinidade, uma vez que este parâmetro é um fator crítico para as espécies de água doce (COSTA *et al.*, 2008).

Diante da preocupação relacionada à preservação dos mananciais e da saúde pública, os órgãos ambientais fazem uma exigência quanto ao tratamento e disposição adequada do lixiviado também com relação à ecotoxicidade.

A Resolução nº 430/2011 do CONAMA complementa a Resolução nº 357/05 estabelecendo que os ensaios para avaliação de ecotoxicidade devem ser realizados com organismos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

A Resolução nº 0070/2009 – CEMA estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais e limita o valor de FT: 8 (12,5%) em *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* para efluentes provenientes de outras atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução.

O Artigo 1º, da Resolução nº 081/2010 do CEMA fixa critérios e padrões de emissão relativos à ecotoxicidade de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas doces, salinas e salobras no estado do Paraná, para fins de licenciamento e automonitoramento exigido pelo órgão ambiental competente e instituto das águas do Paraná na outorga e cobrança sobre o lançamento de efluentes.

De acordo com o Artigo 3º da referida Resolução, regulamenta:

- Fator de toxicidade – FT: 8 para os limites máximos de emissão de toxicidade exigidos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos;
- De acordo com os Anexos I e II desta Resolução, os organismos a serem utilizados para avaliar a toxicidade de efluentes produzidos em aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos com despejo em corpos hídricos de água doce são: *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna* para ensaios agudos e *Ceriodaphnia dubia* e *Scenedesmus subpicatus* para ensaios crônicos. Para os efluentes com despejo em águas salobras e salinas são *Vibrio fischeri* ou Misidáceos (*Misidopsis juniae*/*M.gracile*) para ensaios agudos e ouriço-do-mar *Echinometra lucunter* ou *Lytechinus variegatus* e *Skeletonema costatum* para ensaios crônicos;
- A partir do quarto ano da publicação desta Resolução ao limite máximo de ecotoxicidade: FT: 4 e a partir do oitavo ano deverão atender ao limite máximo de FT: 2.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 LIXIVIADO DE ESTUDO

O lixiviado bruto foi coletado no aterro controlado de resíduos sólidos domiciliares da cidade de Londrina – PR, localizado às margens da estrada “Água do Limoeiro”, no lote 23-C da Gleba Cambé em funcionamento no período de 1974-2010 com características de lixiviado estabilizado. O lixiviado foi armazenado em um reservatório de fibra de vidro com capacidade volumétrica de 15 m³ no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL.

O lixiviado bruto foi submetido ao tratamento preliminar por *stripping* de amônia, que teve como objetivo a remoção parcial do nitrogênio amoniacal e o tratamento biológico por lodos ativados para nitrificação/desnitrificação, em instalação piloto de 1 m³ de capacidade em bateladas sequenciais, realizado segundo metodologias utilizadas por Hossaka (2008), Alvim (2010), Felici (2010), Castro (2012), Kawahigashi (2012) e Maler (2012), resultando assim no lixiviado de estudo (tratado biologicamente).

A duração de cada etapa do tratamento, por *stripping* de amônia e do tratamento biológico, foram dependentes dos processos de oxi-redução do nitrogênio amoniacal, nitritos e nitratos. Durante o período de maio - agosto de 2012 foram produzidas quatro bateladas deste tratamento, obtendo-se assim volume de aproximadamente 4 m³ de lixiviado tratado biologicamente – lixiviado de estudo, suficiente para a realização do pós-tratamento.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS

Os lixiviados bruto e de estudo foram caracterizados segundo os métodos físicos e químicos e equipamentos apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Métodos e equipamentos para caracterização física e química dos lixiviados

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2005)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	Potenciométrico 4500	Método potenciométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761
Temperatura (°C)	-	Termômetro de Hg	-
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B	Método titulométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL
Cor aparente e verdadeira (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico e para cor verdadeira filtrar em membrana 0,45 µm	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Absorvância 254-nm	5910 B	Método da absorção ultravioleta	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Série de sólidos (mg L ⁻¹)	2540 B, C,D eE	Sólidos totais secos a 103-105°C, Sólidos totais dissolvidos secos a 180°C, Sólidos totais suspensos secos a 103-105°C.	Membranas 1,2 Mufla 550° C: FORNITEC 1940 Estufa 103° C: LUFERCO
DQO (mg L ⁻¹)	5220 C e adição de padrão	Método do refluxo fechado	Bloco digestor COD Reactor HACH Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
COD (mg L ⁻¹)	5310 B	Método da combustão a alta temperatura com filtração em membrana 0,45 µm	Analizador de COT e N: Vario TOC Select / Elementar
Cloreto (mg L ⁻¹)	4500 – Cl-B	Método de Mohr	Agitador: FISATOM 761 Bureta de 25 mL
NKT (mg L ⁻¹)	4500 - Norg B e C	Micro-Kjeldhal	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL Destilador: BUCHI K-355 Bloco Digestor BUCHI K-435 Lavador de gases BUCHI B-414
N-amoniacoal (mg L ⁻¹)	4500 – NH ₃ B e C	Destilação e titulação	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL Destilador BUCHI K-355
Nitrito (mg L ⁻¹)	4500 – NO ₂ B	Método colorimétrico	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Nitrato (mg L ⁻¹)	-	Cataldo (1975)	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis

Fonte: o próprio autor

Os lixiviados produzidos no pós-tratamento foram caracterizados especialmente em relação à matéria orgânica recalcitrante utilizando-se os seguintes parâmetros: cor verdadeira, abs 254 nm, DQO e COD. Adicionalmente, foram realizados ensaios de

ecotoxicidade para os lixiviados produzidos nas condições selecionadas de máxima eficiência.

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DO PÓS-TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ESTUDO

Como pós-tratamento do lixiviado de estudo, visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante, foram investigadas as técnicas alternativas relacionadas a seguir por meio da realização dos experimentos também mostrados pela representação esquemática na Figura 8:

- **Coagulação química-floculação-sedimentação**

Experimento A: realizado para determinação da condição de máxima eficiência da coagulação química em relação à cor verdadeira;

- **Coagulação química-floculação-sedimentação associada à adsorção em carvão ativado pulverizado.**

Esses experimentos foram realizados considerando a possibilidade/necessidade de produção de efluente com melhor qualidade em relação aos padrões de lançamento e enquadramento estabelecidos pelas legislações vigentes.

Experimento B1: realizado para seleção dos carvões ativados pulverizados - CAPs mais eficientes na remoção de cor verdadeira;

Experimento B2: realizado para determinação da condição de máxima eficiência, variando-se as dosagens de coagulante e dos CAPs selecionados, em relação à cor verdadeira e DQO.

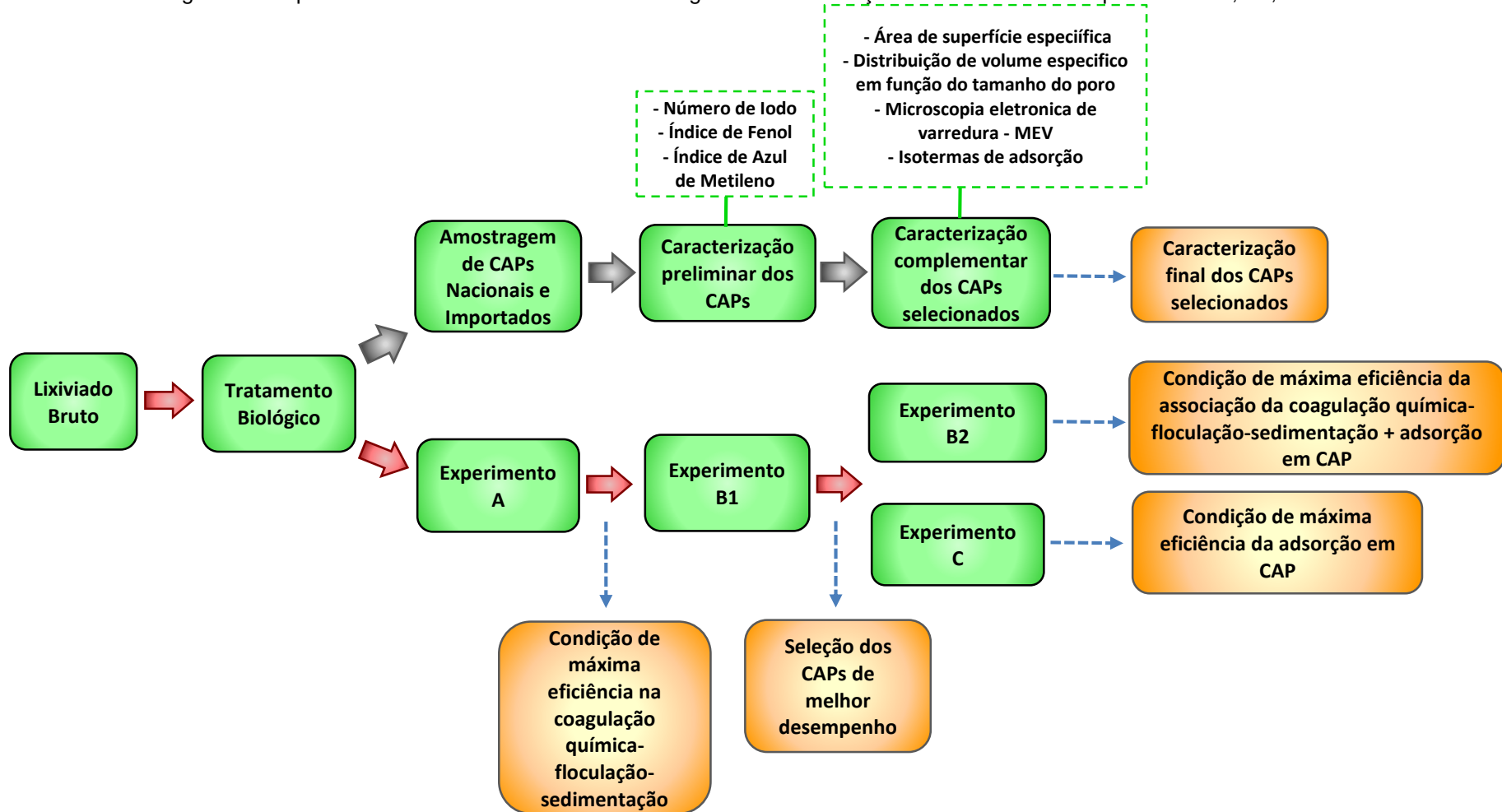
- **Adsorção em carvão ativado pulverizado**

Considerando a elevada eficiência do CAP na remoção de matéria orgânica, esse experimento foi realizado para avaliar a aplicabilidade da adsorção em substituição às alternativas técnicas de pós-tratamento anteriores

Experimento C: realizado para determinação da condição de máxima eficiência considerando a adsorção dos CAPs selecionados em relação à cor verdadeira.

Na Figura 6 são apresentadas as etapas do trabalho considerando a amostragem e caracterização dos CAPs e os Experimentos A, B1, B2 e C.

Figura 6 - Etapas do trabalho considerando a amostragem e caracterização dos carvões e os Experimentos A, B1, B2 e C



Fonte: o próprio autor

4.4 AMOSTRAGEM DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

Foram adquiridas amostras de carvões ativados pulverizados - CAPs disponíveis no mercado nacional e internacional com condições diversificadas de origem, matéria prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas.

Após amostragem os CAPs foram caracterizados preliminarmente em relação ao Número de Iodo – NI, Índice de Fenol – IF e Índice de Azul de Metileno – IAM, segundo as normas relacionadas na Tabela 9. Essas análises foram realizadas no Laboratório da Empresa AlphaCarbo em Guarapuava-PR.

Tabela 9 - Parâmetros de caracterização preliminar dos carvões ativados pulverizados e metodologia empregada

Parâmetro	Método
Número de Iodo - NI	ABNT NBR 12073/1991
Índice de Fenol - IF	ABNT NBR 12074/1991
Índice de Azul de Metileno - IAM	JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474

Fonte: o próprio autor

4.5 COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

O experimento de coagulação química-floculação-sedimentação, Experimento A, foi realizado para determinação da condição de máxima eficiência da coagulação química em relação à remoção de matéria orgânica, correlacionada à cor verdadeira residual, considerando a aplicação em um sistema de tratamento em escala real e em bateladas sequenciais. Foram adotados os valores e parâmetros de controle operacional apresentados na Tabela 10.

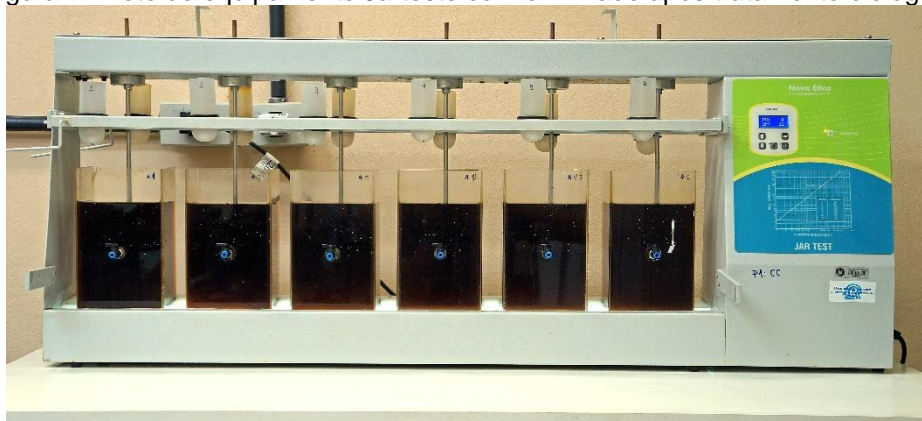
Tabela 10 - Valores e parâmetros de controle operacional empregados no Experimento A

Parâmetros de controle operacional	
Tempo médio de mistura rápida (T _{mr})	1 min
Gradiente de velocidade médio de mistura rápida (G _{mr})	600 s ⁻¹
Tempo médio de floculação (T _{floc})	20 min
Gradiente de velocidade médio de floculação (G _{floc})	20 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação (V _{sed})	0,25 cm min ⁻¹
Tempo de sedimentação (T _{sed})	60 min

Fonte: o próprio autor

O experimento foi realizado em escala de bancada com a utilização do equipamento Jarreste (Nova Ética - 218/6LDBE) (Figura 7). Este é composto de 6 jarros de acrílico transparente de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação (até 600 rpm \pm 2 %), o que confere gradiente de velocidade de até 1.200 s⁻¹, dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta de água nos 6 jarros simultaneamente.

Figura 7 - Foto do equipamento Jarreste com o lixiviado após tratamento biológico



Fonte: o próprio autor

Para realização do experimento foram utilizados os produtos químicos:

- Coagulante: Solução comercial de cloreto férrico com 39,4% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, massa específica = 1,42 kg L⁻¹ e cor amarela para preparo de solução com concentração de 80 g Fe L⁻¹.
- Acidificante: Solução comercial de ácido clorídrico com 37% em massa e massa específica = 1,187 kg L⁻¹, para preparo de solução com concentração de 150 g L⁻¹;
- Alcalinizante: Hidróxido de sódio (sólido) com massa específica = 1,013 kg L⁻¹ como alcalinizante, para preparo de solução com concentração de 80 g L⁻¹;

A construção do diagrama de coagulação química foi realizada analisando-se a cor verdadeira residual do sobrenadante, após 1 e 2 h de sedimentação, filtrado previamente em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 μm , obtido mediante variação das dosagens de coagulante químico e valores de pH.

Após seleção da condição de máxima eficiência da coagulação química seguida de floculação e sedimentação procedeu-se a caracterização física e química do efluente produzido para esta condição conforme o item 4.2.

4.6 COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO

Os experimentos foram realizados em escala de bancada e em reatores estáticos - Jarreste, seguindo os mesmos valores e parâmetros de controle operacional estabelecidos no Experimento A.

O Experimento B1 teve como objetivo selecionar, preliminarmente, os CAPs nacionais e internacionais mediante eficiência na remoção de matéria orgânica correlacionada à cor verdadeira para utilização nos experimentos de adsorção subsequentes.

Devido à elevada eficiência do tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação em relação à remoção de matéria orgânica correlacionada a cor verdadeira e testes preliminares, optou-se pela aplicação das dosagens de:

- Ferro: 100 mg L⁻¹ (dosagem de coagulante reduzida a 25% da condição de máxima eficiência obtida no Experimento A = dosagem de 400 mg L⁻¹ de Fe em pH 4,0);
- CAP: 1000 mg L⁻¹ (para cada um dos CAPs amostrados), adicionadas 1 minuto após o início da coagulação química.

O Experimento B2 foi realizado para determinação da condição de máxima eficiência considerando a coagulação química associada à adsorção dos CAPs selecionados no Experimento B1, em relação à remoção de matéria orgânica recalcitrante.

Os experimentos foram realizados combinando-se dosagens de:

- Ferro - 50, 100, 200 e 400 mg L⁻¹;
- CAP - 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg L⁻¹, adicionadas 1 minuto após o início da coagulação química.

Considerando a inespecificidade e limitações do parâmetro cor verdadeira para estimativa da matéria orgânica recalcitrante, optou-se neste trabalho pela determinação complementar dos parâmetros DQO e COD. Assim, nesse experimento foram considerados como parâmetros de desempenho: cor verdadeira, DQO e COD.

4.7 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO

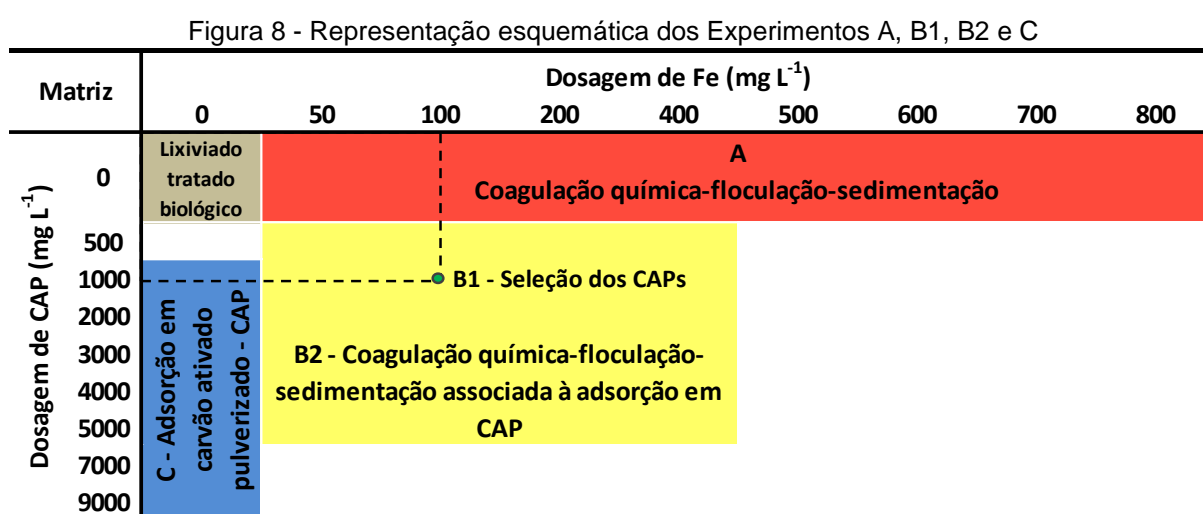
O experimento C foi realizado para determinação da condição de máxima eficiência considerando a adsorção dos CAPs selecionados no Experimento B1 em relação à remoção de matéria orgânica recalcitrante.

Os experimentos foram realizados em escala de bancada e em reatores estáticos - Jarteste, de acordo com os parâmetros de controle operacional:

- Tempo médio de mistura rápida $T_{mr} = 1 \text{ min}$;
- Gradiente de velocidade médio de mistura rápida $G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$;
- Tempo médio de mistura lenta $T_{ml} = 80 \text{ min}$;
- Gradiente de velocidade médio de mistura lenta $G_{ml} = 120 \text{ s}^{-1}$.

A adição de CAP, com dosagens de 1000, 3000, 5000, 7000 e 9000 mg L^{-1} , foi realizada no início do tempo médio de mistura rápida, mantendo-se o pH em 4,0. O $T_{ml} = 80 \text{ min}$ foi definido a fim de proporcionar o mesmo tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato estabelecido do Experimento B2 ($T_{floc} = 20 \text{ min}$ e $T_{sed} = 60 \text{ min}$). Após a realização de testes preliminares o $G_{ml} = 120 \text{ s}^{-1}$ foi estabelecido para assegurar a homogeneidade da suspensão.

Na Figura 8 são representados de forma esquemática os Experimentos A, B1, B2 e C.



Fonte: o próprio autor

4.8 CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS SELECIONADOS

Após seleção dos CAPs de maior eficiência no Experimento B1 foi realizada a caracterização complementar, no Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP em Piracicaba-SP, em função da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (equipamento Autosorb 1MP - Quantachrome). Os cálculos das áreas e dos volumes específicos de microporos e de mesoporos foram realizados utilizando os métodos gráficos α -plot e t-plot.

A avaliação da forma dos grãos dos CAPs foi realizada por microscopia eletrônica de varredura - MEV no Laboratório de Microscopia e Microanálise da UEL, utilizando um microscópio FEI (Quanta 200) que opera com resolução espacial de imagem máxima na faixa de 10 nm a 12 nm variando de medidas realizadas em alto vácuo (10 a 130 Pa) e em baixo vácuo ($<6 \times 10^{-4}$ Pa) operando com alta tensão (3 a 30 kV).

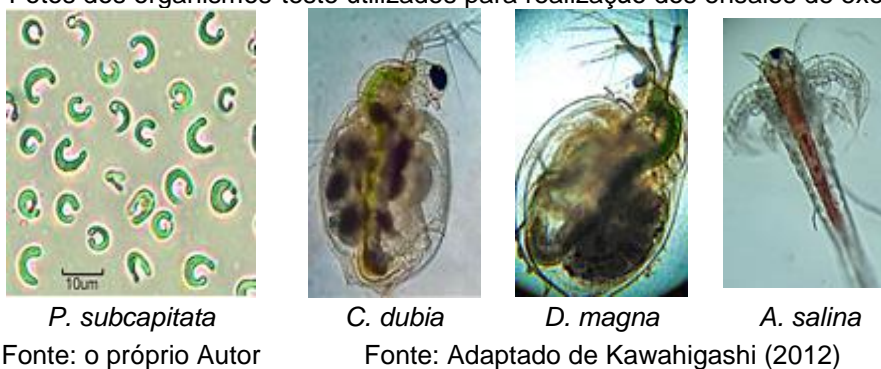
Os experimentos para a determinação das isotermas de adsorção em relação à matéria orgânica recalcitrante foram realizadas segundo a ASTM D 3860/98 com modificações. Estes foram realizados em reatores estáticos - jarreste sob agitação contínua com Gradiente de velocidade médio de mistura - $G_m = 175\text{ s}^{-1}$, à temperatura de $25,0 \pm 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, em pH 4,0. As dosagens de CAP foram variadas de 0 a 10 g L^{-1} e o tempo de equilíbrio foi definido quando a diferença entre os valores de cor verdadeira residual entre amostras de coleta sucessivas resultar inferior a 5 uH. Após atingir o tempo de equilíbrio, as amostras foram imediatamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ para obtenção das concentrações residuais de equilíbrio em relação aos parâmetros cor verdadeira correlacionada ao padrão de platina-cobalto - Pt/Co, representado por unidades Hazen (uH) e COD. Para evitar interferências relativas às diferenças no tempo de contato devido à etapa de filtração, o início de cada ensaio foi realizado de forma defasada. Finalmente, os dados foram ajustados para as isotermas de Freundlich e Langmuir para verificar o coeficiente de correlação de Pearson (R^2) e obter a capacidade de máxima adsorção de cada CAP.

4.9 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Foram realizados ensaios de ecotoxicidade crônicos de inibição de crescimento em *Pseudokirchneriella subcapitata* e ensaios agudos em *Artemia salina*, *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia*. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o lixiviado bruto, de estudo e os lixiviados produzidos em cada pós-tratamento. As amostras foram previamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 μm e mantidas a -20°C até a realização dos ensaios.

Os organismos-teste utilizados para os ensaios de ecotoxicidade foram: *Artemia salina* (Petrobrás N-2588/1996), *Daphnia magna* (ABNT, 2004), *Ceriodaphnia dubia* (ABNT, 2005) e *Pseudokirchneriella subcapitata* (Blaise *et al.* 2000) e são ilustrados na Figura 9.

Figura 9 – Fotos dos organismos-teste utilizados para realização dos ensaios de exotoxicidade



P. subcapitata
Fonte: o próprio Autor

C. dubia

D. magna

A. salina
Fonte: Adaptado de Kawahigashi (2012)

As cepas de *P. subcapitata*, *D. magna* e *C. dubia* e os protocolos para os ensaios ecotoxicológicos foram obtidas pelo Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar e pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP.

4.9.1 *Artemia salina*

4.9.1.1 Testes preliminares para determinação das condições de ensaio em *A. salina* (PETROBRÁS N-2588/1996)

Devido à inexistência de um protocolo padronizado para ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* e em função de resultados de testes preliminares, baseado na Petrobrás N-2588/1996 houve a necessidade de investigar o comportamento desse organismo

em função da variação de alguns parâmetros e condições e assim implementar um protocolo específico para o ensaio em *A. salina*. Foram realizados testes preliminares para:

- Avaliação da influência da variação do pH das amostras realizada em solução salina com valores de pH ajustados para faixa entre 3,0 – 9,0 utilizando-se soluções de HCl e NaOH.

De acordo com os resultados obtidos foi verificado que ocorreu mortalidade dos organismos para valores de pH entre 3,0 – 7,0, podendo-se estabelecer que o ensaio para este organismo deve ser realizado com o ajuste do pH da amostra para valores entre 8,0 e 9,0.

- Avaliação do efeito da % de amostra e condição de salinidade a ser mantida

De acordo com os resultados obtidos foi observado que não ocorreu mortalidade dos organismos somente nas porcentagens inferiores a 90% de água ultra pura, comprovando que os ensaios com este organismo devem ser realizados mantendo-se pelo menos 10% de solução salina - condição mínima de salinidade para que não haja comprometimento na interpretação dos resultados em relação à toxicidade da amostra testada.

4.9.1.2 Ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* (PETROBRÁS N-2588/1996)

Para a eclosão dos ovos de *A. salina* (de alta eclosão da Maramar Aquacultura Com. Imp. Exp. Ltda – ME), estes foram incubados por 48 horas em solução salina artificial com pH entre 8 e 9 e à temperatura de 27° a 30° C com iluminação constante de 60 – 100 w. Para isso, foi utilizada uma caixa plástica compartimentada por divisória contendo orifícios (da ordem de 2 mm) uniformemente distribuídos, de forma a permitir a passagem de náuplios de *A. salina*, por fototropismo, após impedimento de passagem de luz em um dos compartimentos com papel alumínio.

Os ensaios foram realizados em tubos de ensaio de 10 mL em 4 réplicas para cada uma das concentrações das amostras de lixiviado limitados a 90% com ajuste de pH entre 8,0 e 9,0, controles negativo e positivo para um volume total de 5 mL.

Após a preparação de todos os tubos com as concentrações preestabelecidas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada, colocou-se 10 náuplios de *A. salina* por tubo, e estes foram mantidos sob iluminação

à temperatura de 27° a 30° C por 24 h. O controle negativo (branco) foi realizado com a solução salina e o controle positivo, com solução de dicromato de potássio em meio salino com concentração de 0,2 g L⁻¹.

Após a exposição de 24 h, o número de organismos vivos e mortos em cada tubo era quantificado para posteriormente determinar a concentração da amostra que causou mortalidade de 50% dos organismos após exposição de 24 h – CL50_{24h} as condições do teste. A CL50_{24h} foi obtida por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95%. A Figura 10 mostra a realização dos ensaios de ecotoxicidade com *A. salina*.

Figura 10 - Foto das diluições das amostras, em tubos, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em *A. salina*



Fonte: o próprio autor

4.9.2 *Daphnia magna*

4.9.2.1 Manutenção e cultivo de *D. magna* (ABNT, 2004)

A cepa de *D. magna* foi mantida à temperatura controlada de 22° C e iluminação de 35 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ em incubadora BOD (Tecnal – TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo normas padronizadas (ABNT, 2004) em água de cultivo meio M4 com adição de soluções específicas para atender às seguintes características: pH 7,0 – 8,0 e dureza entre 175 – 225 mg CaCO₃ L⁻¹, seguida de aeração por um período de pelo menos 12 h antes da sua utilização. A renovação da água de cultivo das culturas estoque e a alimentação foi realizada 3 vezes por semana com auxílio de pipetas Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada, mantendo-se os organismos na proporção de 25 - 30 org L⁻¹.

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algal de *P. subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de 1x10⁵ cél mL⁻¹ org⁻¹ e alimento composto constituído de levedura (fermento biológico

seco dissolvido em água deionizada) e ração de peixe Tetramim fermentada (na proporção de 1:1) para uma concentração de 1 mL L^{-1} . A Figura 11 mostra a manutenção da cepa de *D. magna*.

Figura 11 - Foto dos potes de manutenção das fases de crescimento das cepas de *D. magna*



Fonte: o próprio autor

4.9.2.2 Ensaios de ecotoxicidade com *D. magna* (ABNT, 2004)

Os ensaios de ecotoxicidade com *Daphnia magna* consistiram na exposição de 5 neonatas com idade entre 2 e 26 h para diferentes diluições das amostras de lixiviados com água de cultivo (meio M4) para volume total de 10 mL em placas de cultivo celular em polipropileno (TPP). Para cada concentração da amostra e controle negativo (água de cultivo meio M4) foram feitas 3 réplicas. Os experimentos foram mantidos a temperatura controlada de 22°C , sem iluminação e sem alimentação. No início e final dos testes foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, condutividade e dureza.

Após o período de exposição foi realizada a contagem dos organismos imóveis e mortos em estereoscópio (Motic – SMZ140 FBLED) e seus resultados foram expressos como concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% da população exposta após 24 h – $\text{CE}_{50_{24\text{h}}}$ e 48 h – $\text{CE}_{50_{48\text{h}}}$ obtidas por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber com intervalo de confiança de 95% (Hamilton *et al.*, 1977). O ensaio foi validado se a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resultasse inferior a 10% (ABNT, 2004). A Figura 12 apresenta a foto do ensaio de ecotoxicidade em *D. magna*.

Figura 12 - Foto das diluições de uma das amostras, em placas de cultivo, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em *D. magna*



Fonte: o próprio autor

4.9.3 *Ceriodaphnia dubia*

4.9.3.1 Manutenção e cultivo de *C. dubia* (ABNT, 2005)

A cepa de *C. dubia* foi mantida à temperatura controlada de 22° C e iluminação de 35 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 h d^{-1} em incubadora BOD (Tecnal – TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo normas padronizadas (ABNT, 2005) em água reconstituída com adição de soluções específicas para atender às seguintes características: pH 7,0 – 7,6 e dureza entre 40 e 48 $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$, seguida de aeração por um período de pelo menos 12 h antes da sua utilização. A renovação da água de cultivo das culturas estoque e a alimentação foram realizadas 3 vezes por semana com auxílio de pipetas Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada.

Para avaliar possíveis interferências causadas por superpopulação e facilitar a manutenção dos organismos no laboratório foram realizados testes preliminares considerando a proporção recomendada (ABNT, 2005) de 70 org L^{-1} e a proporção testada de 100 org L^{-1} . Pelos resultados dos testes preliminares foi verificado que não houve diferenças significativas em relação às proporções testadas. Desta forma, optou-se pela manutenção dos organismos na proporção de 100 org L^{-1} .

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algal de *P. subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de $1 \times 10^5 \text{cél mL}^{-1} \text{org L}^{-1}$ e alimento composto constituído de levedura (fermento biológico seco dissolvido em água deionizada) e ração de peixe Tetramim fermentada (na proporção de 1:1) para uma concentração de 1 mL L^{-1} . A Figura 13 mostra a manutenção da cepa de *C. dubia*.

Figura 13 - Foto dos potes de manutenção das fases de crescimento das cepas de *C. dubia*



Fonte: o próprio autor

4.9.3.2 Ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia* (ABNT, 2005)

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *C. dubia* consistiram na exposição de 5 neonatas com idade entre 6 e 24 h para diferentes diluições das amostras de lixiviados com água reconstituída para volume total de 10 mL em placas de cultivo celular em polipropileno (TPP). Para cada concentração da amostra e controle negativo (água reconstituída) foram feitas 3 réplicas. Os experimentos foram mantidos na temperatura controlada de 22° C, sem iluminação e sem alimentação. No início e final dos testes foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, condutividade e dureza.

Após o período de exposição foi realizada a contagem dos organismos imóveis e mortos em estereoscópio (Motic - SMZ140 FBLED) e seus resultados foram expressos como concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% da população exposta após 24 h – CE50_{24h} e 48 h – CE50_{48h} obtidas por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber com intervalo de confiança de 95% (Hamilton *et al.* 1977). O ensaio foi validado se a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resultasse inferior a 10% (ABNT, 2004). A Figura 14 apresenta a foto do ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia*.

Figura 14 - Foto das diluições de uma das amostras, em placas de cultivo, para a realização do ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia*



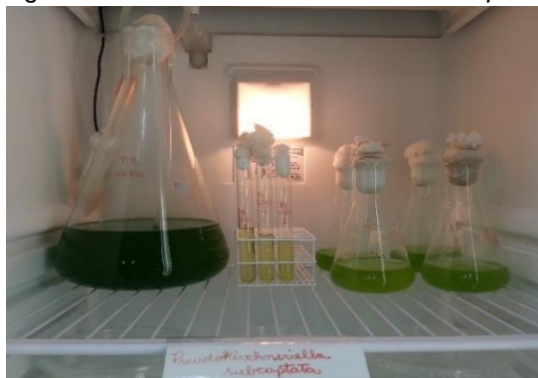
Fonte: o próprio autor

4.9.4 *Pseudokirchneriella subcapitata*

4.9.4.1 Manutenção e cultivo de *P. subcapitata* (BLAISE *et al.* 2000)

A cepa de *P. subcapitata* foi mantida por inoculações quinzenais sob o bico de Bunsen em meio ASM-1 estéril, autoclavado a 121° C durante 20 minutos. A cultura foi mantida em triplicata em tubos de ensaio de 22 mL contendo 10 mL de meio e em Erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de meio à temperatura controlada de 25° C e iluminação de 35 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ em incubadora BOD (Tecnal – TE371) e agitação diária ou aeração contínua. A Figura 15 mostra o cultivo para manutenção da cepa de *P. subcapitata*.

Figura 15 - Foto dos cultivos de *P. subcapitata*



Fonte: o próprio autor

4.9.4.2 Ensaio de ecotoxicidade em *P. subcapitata* (BLAISE *et al.* 2000)

O protocolo utilizado para a realização dos testes em *P. subcapitata* foi baseado na metodologia de Blaise *et al.*, (2000). A validade dos testes para este ensaio de ecotoxicidade foi condicionada às seguintes premissas: o coeficiente de variação de cinco amostras controle, com tempo de exposição igual a 72 horas, não pode exceder a 40%; e a densidade celular nos frascos de controle deve aumentar por um fator de no mínimo 16 ($1,16 \times 10^5$ cél mL⁻¹).

Para o ensaio, as diferentes concentrações das amostras de lixiviados diluídas com solução tampão de bicarbonato de sódio, foram preparadas em vials de 5 mL contendo 2,5 mL de volume total, onde populações estimadas de *P. subcapitata* da ordem de $1,04 \times 10^4$ cél mL⁻¹ foram expostas. Estes frascos permaneceram vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua por 72 h e a uma temperatura de 25°C sob mesa agitadora (Tecnal – TE141).

Após este período, foi avaliada a toxicidade por meio da % de inibição realizando-se a contagem das células com auxílio de microscópio óptico (Motic-BA210), em câmara de Neubauer e os resultados foram tratados no programa estatístico Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95% e expressos em $CE_{50_{72h}}$ - concentração efetiva média que causa um efeito crônico a 50% dos organismos após 72 h de exposição. A Figura 16 demonstra o ensaio de ecotoxicidade com *P. subcapitata*.

Figura 16 - Foto das diluições de uma das amostras, em vials, para realização do ensaio de ecotoxicidade em *P. subcapitata*



Fonte: o próprio autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS BRUTO E DE ESTUDO

O resultado da caracterização dos lixiviados bruto e de estudo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização dos lixiviados bruto e de estudo

Parâmetro	Unidade	Bruto	Tratamento biológico	%Remoção após tratamento biológico
pH	-	8,9	8,5	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1914	1608	16
Temperatura	°C	23,7	23,6	-
Cor aparente	uH	4031	3504	13
Cor verdadeira	uH	3598	3393	6
DQO	mg L ⁻¹	1344	1144	15
COD	mg L ⁻¹	672	672	0
NKT	mg N-NH ₃ L ⁻¹	304	67	78
N-amoniacal	mg N-NH ₃ L ⁻¹	236	5	98
Nitrito	mg N-NO ₂ L ⁻¹	105	3	97
Nitrato	mg N-NO ₃ L ⁻¹	21	3	84
Cloreto	mg L ⁻¹	1828	1935	-
ST	mg L ⁻¹	5554	6456	-
SST	mg L ⁻¹	232	73	-
SDT	mg L ⁻¹	5322	6383	-

Fonte: o próprio autor

As características do lixiviado bruto remetem a um lixiviado já estabilizado, pois este lixiviado apresentou valores elevados de pH (da ordem de 8,9) e valores residuais de 3598 uH e 1344 mg L⁻¹ de cor verdadeira e DQO, respectivamente.

Pode-se observar que o tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados apresentou elevada eficiência na remoção da série nitrogenada, com 78% para NKT, 98% para N-amoniacal, 97% para nitrito e 84% para nitrato.

O lixiviado após tratamento biológico não apresentou remoção considerável de matéria recalcitrante com valores residuais de cor verdadeira e DQO de 3393 uH (remoção de 6%) e 1144 mg L⁻¹ (remoção de 15%) respectivamente, superiores aos limites definidos nas legislações pertinentes.

Os padrões de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 da Resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece 75 uH para cor verdadeira. No entanto deve-se considerar o fator de diluição do efluente após seu lançamento no corpo hídrico.

O padrão de lançamento estabelecido pela Resolução nº 0086/2013 – CEMA, que específica, em seu anexo X, diretrizes e critérios para monitoramento de lixiviado de aterro sanitário, define como valor limite máximo permitido para DQO de saída, o correspondente a 80% de redução do valor de entrada, resultando neste caso em 269 mg L⁻¹. Vale ressaltar que a Resolução nº 0070/2009 – CEMA era mais restritiva pois limitava o valor de DQO em 200 mg L⁻¹, para efluentes provenientes de outras atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução, podendo ser mais efetiva no controle da poluição, contaminação e minimização de impactos ambientais, especialmente para efluentes com elevada carga de matéria orgânica. Além disso, nenhuma menção em relação aos ensaios de ecotoxicidade é feita na Resolução nº 0086/2013 – CEMA.

Embora o parâmetro carbono orgânico total – COT seja especificado na Resolução nº 357/2005 como padrão de enquadramento em corpos de água classes 2 e 3 somente para águas salobras e salinas (5 e 10 mg L⁻¹) para as duas classes, este é o parâmetro mais confiável para quantificação da matéria orgânica recalcitrante. Os valores residuais de COD dos lixiviados bruto e de estudo apresentaram o mesmo valor de 672 mg L⁻¹. Dados da literatura, reportam valores de COT e COD para lixiviados estabilizados como os obtidos por Amaral (2009) de 2384 mg L⁻¹ e 853 mg L⁻¹ de COT para lixiviado bruto e após tratamento biológico, respectivamente, Silva (2009) estudou o tratamento por precipitação de estruvita do lixiviado bruto com COT de 827 mg L⁻¹ e obteve um residual de 675 mg L⁻¹, Telles (2010) realizou estudos utilizando lixiviado bruto com valor médio de 1382 mg L⁻¹ de COD e Silva (2011) tratou um lixiviado bruto com valor médio de COT de 1510 mg L⁻¹, atingindo um residual de 361 mg L⁻¹ após tratamento biológico com adição de etanol.

Esses dados corroboram dados da literatura, em relação à limitada eficiência do tratamento biológico para remoção de compostos recalcitrantes e coloridos (PACHECO E PERALTA, 2004; FELICI, 2010; CASTRO, 2012; KAWAHIGASHI, 2012 e MALER, 2012), indicando a necessidade de tratamento complementar para adequar a qualidade do efluente por processos específicos de tratamento como os físicos-químicos antes do seu lançamento.

5.2 AMOSTRAGEM DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

Foram adquiridas quatorze amostras de carvões ativados pulverizados - CAPs, tratados pelos índices (1 a 14), disponíveis no mercado nacional e internacional com condições diversificadas de origem, matéria-prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas, cujas características são relacionados na Tabela 12.

Tabela 12 - Caracterização preliminar dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo - NI, Índice de Fenol - IF e Índice de Azul de Metileno - IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)	IF (g L ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Babaçu	853	75	2,1
2	Vegetal	Física	Babaçu	934	88	-
3	Vegetal	Física	Pinus	629	42	2,3
4	Vegetal	Física	Pinus	862	108	-
5	Vegetal	Física	Pinus	942	134	2,1
6(*)	Mineral	Química	Mineral betuminoso	966	142	-
7(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	1130	203	2,1
8(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	1098	199	2,2
9	Vegetal	Física	Madeira	1019	171	-
10	Vegetal	Física	Madeira	765	116	-
11	Vegetal	Física	Madeira	621	98	-
12	Animal	Física	Osso	4	16	-
13	Vegetal	Física	Madeira	465	67	-
14	Vegetal	Física	Côco	770	133	3,1

(*) CAPs importados
Fonte: o próprio autor

Com exceção do CAP 12, todos os outros carvões nacionais são de origem vegetal provenientes do babaçu, pinus, madeira e coco e ativação física, enquanto que todos os CAPs importados são de origem mineral e ativação química.

No Brasil, segundo a NBR 11834/1991 o limite mínimo do número de iodo - NI para os carvões a serem utilizados em Estações de Tratamento de Águas é de 600 mg⁻¹, o limite máximo de índice de fenol é de 2,5 g L⁻¹ e nenhuma menção é feita em relação ao IAM. Dessa forma, os CAPs 12, 13 e 14 não se enquadram nos padrões de fornecimento de carvão ativado pulverizado para aplicação no tratamento de água para abastecimento público.

O NI está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que requer poros com abertura inferior a 1 nm para ser adsorvida (EL-HENDAWY *et al.*, 2001),

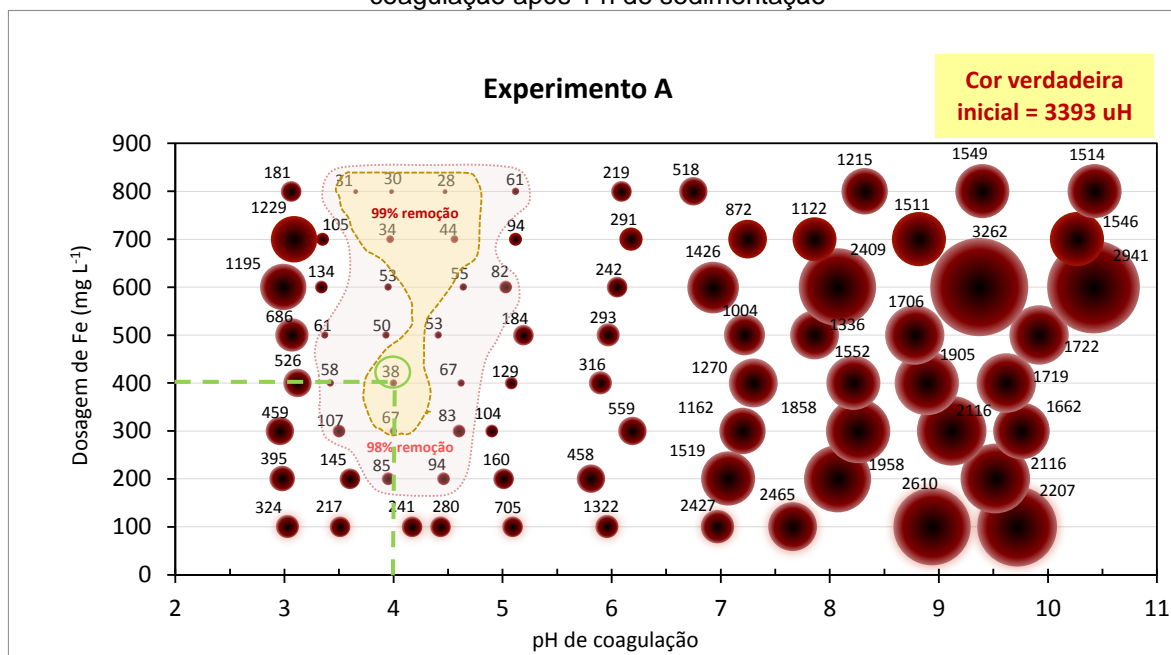
ao passo que o IAM está relacionado à mesoporosidade do carvão ativado pois requer poros com abertura próxima a 2 nm (WARHURST *et al.*, 1997).

Assim, espera-se que para lixiviados estabilizados com presença de moléculas orgânicas de elevada massa molecular, como as substâncias húmicas, os carvões de porosidade desenvolvida com predominância de mesoporos possam ser mais eficientes do que os microporosos. Diante dessa hipótese, os resultados da caracterização em função IAM indicam que os CAPs mais apropriados para essa aplicação são os CAPs: importados CAP 7 e 8 e nacionais CAP 5, 9 e 14.

5.3 COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

O Gráfico 1 ilustra os valores de cor verdadeira residual do sobrenadante após 1h de sedimentação, variando-se a dosagem de ferro e valores de pH.

Gráfico 1 - Cor verdadeira residual em relação à variação da dosagem de Fe e valores de pH de coagulação após 1 h de sedimentação



De maneira geral, as porcentagens de remoção de cor verdadeira variaram de 11 - 99%. No entanto, pode-se observar que a coagulação química foi favorecida para valores de pH entre 4,0 e 4,5 (faixa ótima de pH), independentemente da dosagem de coagulante. No entanto, dosagens acima de 300 e 400 mg L⁻¹ de Fe garantiram eficiências superiores a 98 e 99% para remoção de cor verdadeira, respectivamente.

Os resultados obtidos com os tempos de sedimentação de 1 e 2h não apresentaram diferenças consideráveis em termos de valores residuais de cor verdadeira, tendo sido observada variações máximas de 0,1% para as dosagens na faixa ótima de pH (entre 4,0 e 4,5) e de no máximo 5% para os demais valores de pH. Assim, a seleção da condição de máxima eficiência da coagulação química (Experimento A) e a caracterização física e química após tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação foi realizada utilizando-se a amostra de lixiviado decantado após 1 h de sedimentação

Visando a aplicação deste tratamento em escala piloto e real, a condição de máxima eficiência na coagulação química (Experimento A) foi selecionada considerando a relação custo-eficiência, uma vez que o dobro da dosagem de coagulante selecionada contribuiu com aumento de eficiência de apenas 0,2% para cor verdadeira. Assim, selecionou-se a condição de máxima eficiência para coagulação química (experimento A): dosagem de 400 mg L⁻¹ de Fe e pH 4, o que resultou em cor verdadeira residual de 38 uH (remoção de 99%) após 1 h de sedimentação.

Estes resultados comprovam a elevada eficiência do tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação em relação à remoção de cor verdadeira, capaz de produzir efluente com qualidade compatível às condições de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 da Resolução nº 357/2005 do CONAMA, o qual estabelece 75 uH para cor verdadeira.

Entretanto, o valor residual de DQO do lixiviado decantado, para a condição de máxima eficiência de coagulação química (experimento A), foi de 292 mg L⁻¹, o que correspondeu a 74% na remoção de DQO, em relação ao efluente da etapa anterior, podendo-se observar que o tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação não foi suficiente para a produção de efluente com qualidade compatível ao padrão de lançamento da Resolução nº 0086/2013 – CEMA que estabelece o valor de DQO de saída, neste caso em 269 mg L⁻¹, indicando a necessidade de tratamento complementar por processos específicos para esse efluente, de acordo com a Tabela 13.

O lixiviado decantado, para a condição de máxima eficiência de coagulação química (experimento A), foi complementarmente, analisado em relação ao carbono orgânico dissolvido - COD e apresentou valor residual de 23 mg L⁻¹ de COD (remoção de 97%).

Tabela 13 - Caracterização física e química dos lixiviados, após tratamento biológico (de estudo) e do obtido na condição de máxima eficiência da coagulação química (Experimento A) selecionada

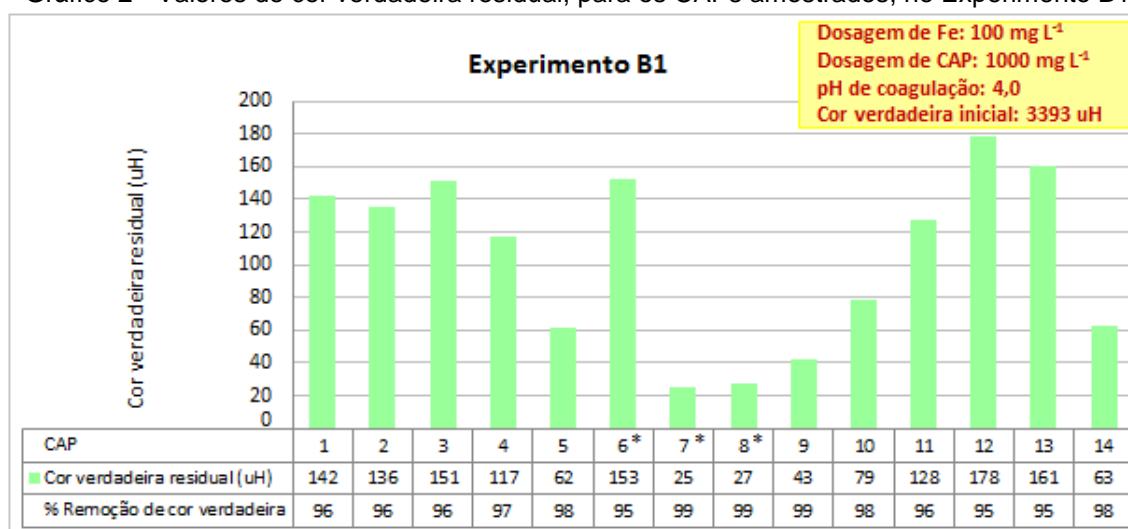
Parâmetro	Unidade	Lixiviado de estudo	Experimento A	% Remoção após Experimento A
pH	-	8,5	4,1	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1608	0	100
Temperatura	°C	23,6	23,5	-
Cor aparente	uH	3504	75	98
Cor verdadeira	uH	3393	38	99
DQO	mg L ⁻¹	1144	292	74
COD	mg L ⁻¹	672	23	97
NKT	mg N-NH ₃ L ⁻¹	67	15	78
N-amoniacal	mg N-NH ₃ L ⁻¹	5	2	60
Nitrito	mg N-NO ₂ L ⁻¹	3	0	100
Nitrato	mg N-NO ₃ L ⁻¹	3	0	100
Cloreto	mg L ⁻¹	1935	3161	-
ST	mg L ⁻¹	6456	6330	-
SST	mg L ⁻¹	73	22	-
SDT	mg L ⁻¹	6383	6308	-

Fonte: o próprio autor

5.4 COAGULAÇÃO QUÍMICA-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO ASSOCIADA À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO

Os resultados de cor verdadeira residual dos 14 CAPs amostrados utilizados no Experimento B1 para seleção dos CAPs de melhor desempenho são apresentados no Gráfico 2.

Gráfico 2 - Valores de cor verdadeira residual, para os CAPs amostrados, no Experimento B1

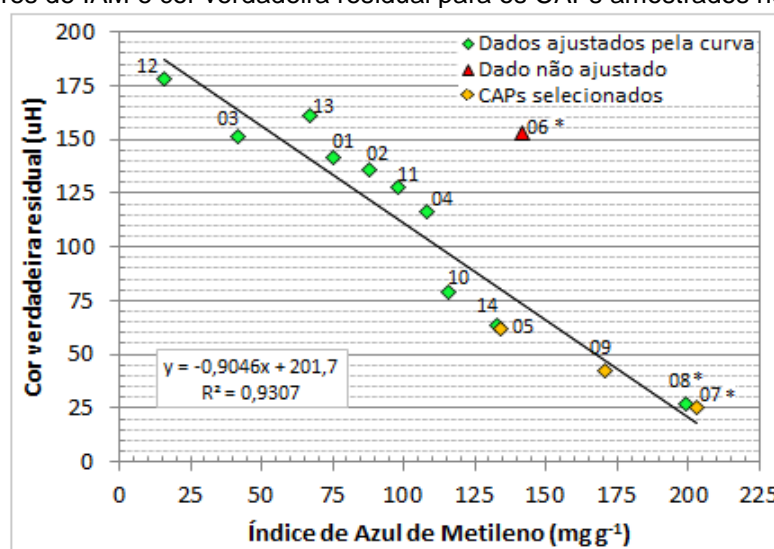


(*) CAPs importados
Fonte: o próprio autor

Os melhores resultados em relação à remoção de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira foram obtidos para os CAPs importados 7 e 8 e nacionais 5 e 9. Como os CAPs importados 7 e 8 são do mesmo fabricante, matéria-prima e método de ativação, optou-se pela seleção de apenas um carvão importado, o CAP 7.

Os resultados obtidos no experimento B1 correlacionados aos valores obtidos com os índices de adsorção na caracterização dos CAPs, indicaram que houve baixa relação entre a eficiência observada e o Número de Iodo – NI e para o Índice de Fenol - IF não apresentou relação direta para os CAPs empregados, como era esperado, tendo resultado em coeficientes de correlação de $R^2 = 0,61$ e $0,005$, respectivamente. Em contrapartida, com exceção do CAP 6, no Gráfico 3 foi possível observar estreita relação entre os valores de cor verdadeira residual e os valores de Índice de Azul de Metileno - IAM dos CAPs amostrados ($R^2 = 0,93$), sendo os CAPs mais eficientes aqueles de maior IAM, reafirmando a hipótese de que os mesoporos constituem os sítios de adsorção de moléculas orgânicas de elevada massa molecular que conferem cor ao lixiviado, como as substâncias húmicas.

Gráfico 3 - Valores de IAM e cor verdadeira residual para os CAPs amostrados no Experimento B1



(*) CAPs importados

Fonte: o próprio autor




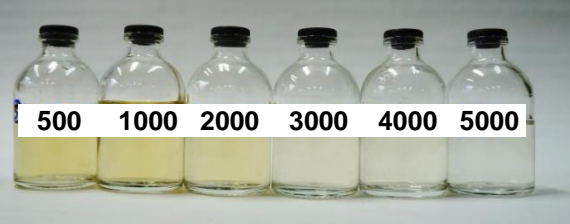
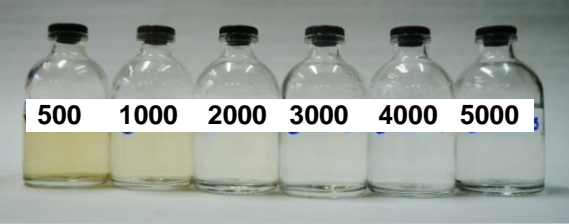
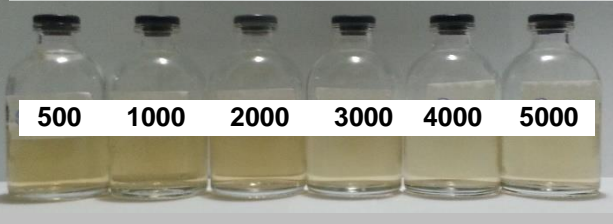
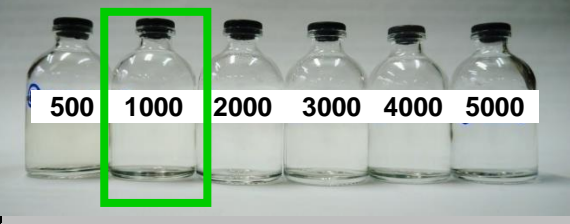

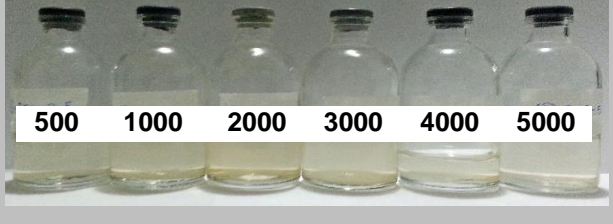
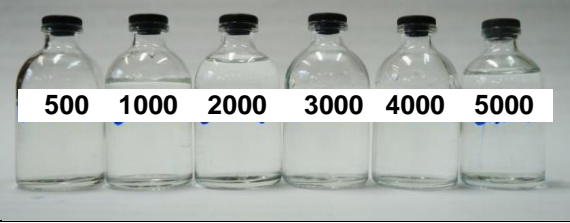
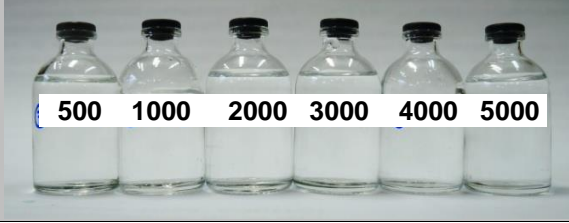
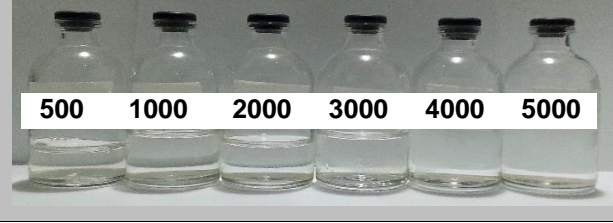
A Figura 17 mostra as fotos das amostras produzidas no pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação associado à adsorção para os CAPs 5, 7 e 9 com as condições de máxima eficiência selecionadas em destaque.

O Gráfico 4 apresenta os resultados do Experimento B2 com os valores residuais de cor verdadeira e % de remoção para os CAPs selecionados 5, 7 e 9 combinando-se as dosagens de coagulante e CAPs.

De acordo com o Gráfico 4 pode-se observar que para a dosagem de 50 mg L⁻¹ de Fe, não foi possível obter efluente com qualidade compatível aos padrões de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 da Resolução nº 357/2005 do CONAMA em relação à cor verdadeira, cujo limite estabelecido é de 75 uH, mesmo para a maior dosagem dos CAPs selecionados. No entanto essa condição de enquadramento passa a ser atendida para dosagens superiores a 100 mg L⁻¹ de Fe e 4 g L⁻¹ para o CAP 5, tendo produzido efluente com cor verdadeira residual de 63 uH (98% de remoção). Já para o CAP 7, essa condição é atendida a partir da mesma dosagem de Fe e dosagem de 2 g L⁻¹, de CAP 7, com valor de cor verdadeira residual de 40 uH (99% de remoção) e para o CAP 9, a partir da dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe e 0,5 g L⁻¹, de CAP 9, com valor de cor verdadeira residual de 62 uH (98% de remoção).

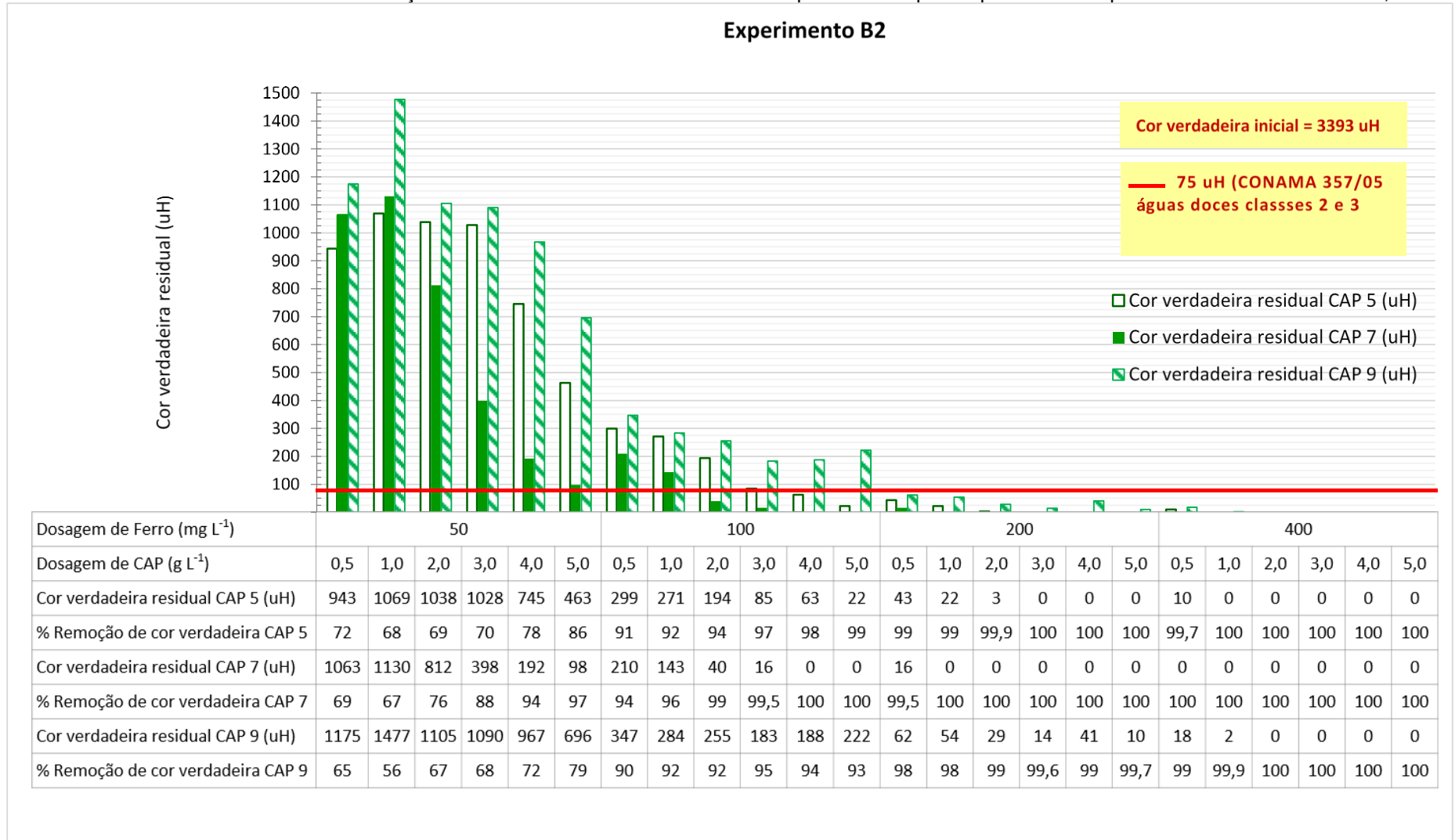
Os Gráficos 5 e 6 apresentam os resultados do Experimento B2 com os valores residuais de DQO e COD e as % de remoção para os efluentes que apresentaram valores de cor verdadeira residual inferiores a 75 uH para os CAPs selecionados 5, 7 e 9 combinando-se as dosagens de coagulante e CAPs.

Figura 17 – Foto das amostras produzidas no pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação associado à adsorção para os CAPs 5, 7 e 9 com as condições de máxima eficiência selecionadas em destaque

Dosagem de Fe (mg L ⁻¹)	Dosagem de CAP 5 (mg L ⁻¹)	Dosagem de CAP 7* (mg L ⁻¹)	Dosagem de CAP 9 (mg L ⁻¹)
50			
100			
200			
400			

Fonte: o próprio autor

Gráfico 4 - Valores residuais e % de remoção de cor verdadeira dos sobrenadantes produzidos após Experimento B2 para os CAPs selecionados 5, 7 e 9



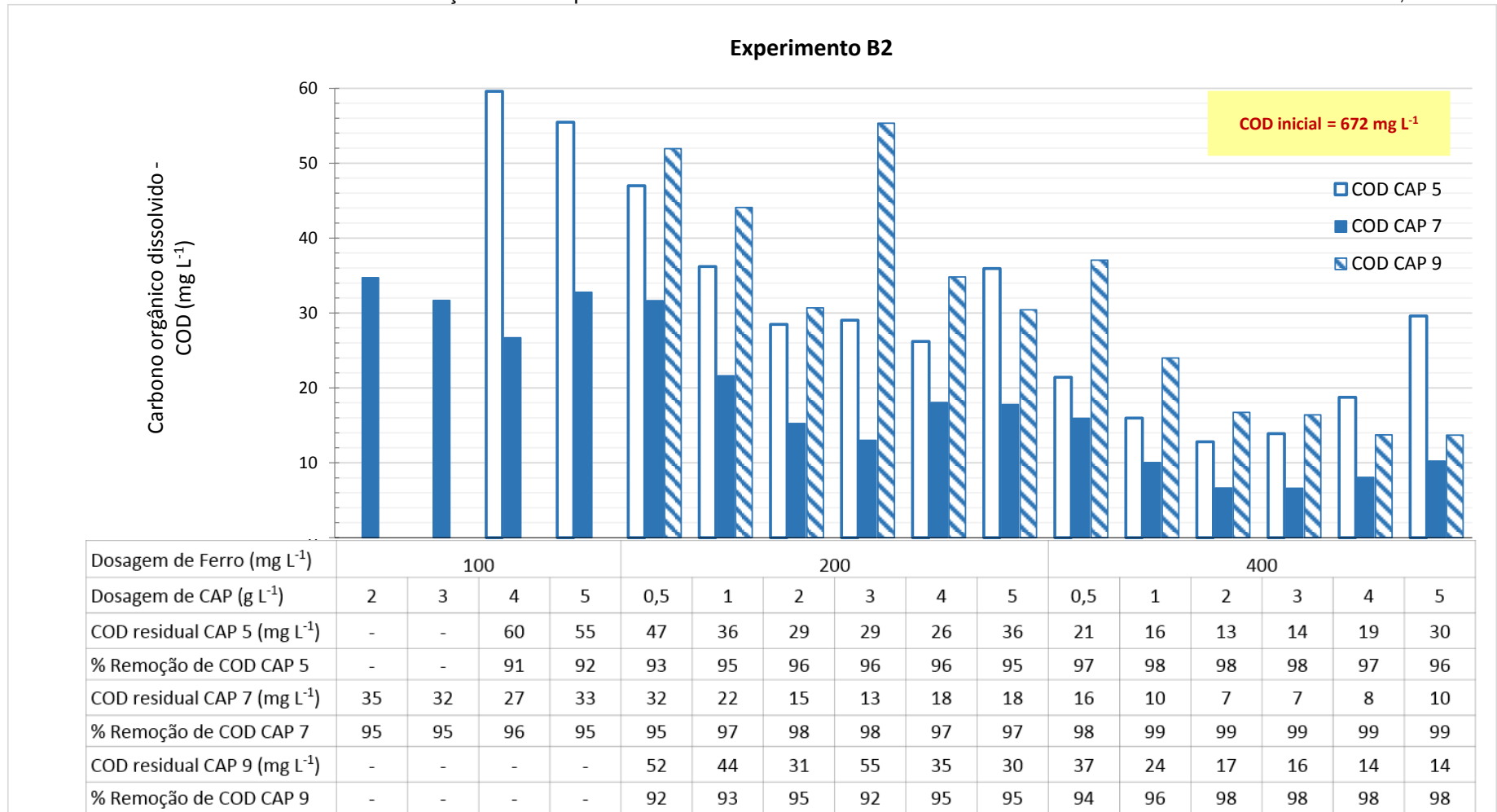
Fonte: o próprio autor

Gráfico 5 - Valores residuais e % de remoção de DQO com resultados de cor verdadeira residual abaixo de 75 uH dos CAPs selecionados 5, 7 e 9



Fonte: o próprio autor

Gráfico 6 - Valores residuais e % de remoção de COD para resultados de cor verdadeira residual abaixo de 75 uH dos CAPs selecionados 5, 7 e 9



Fonte: o próprio autor

De acordo com o Gráfico 5, as remoções de DQO variaram para:

- CAP 5: de 77 a 92% com valores residuais de 265 e 87 mg L⁻¹ respectivamente;
- CAP 7: de 75 a 90% com valores residuais de 286 e 117 mg L⁻¹ respectivamente;
- CAP 9: de 63 a 82% com valores residuais de 419 e 229 mg L⁻¹ respectivamente.

Pode-se observar que para a dosagem de 50 mg L⁻¹ de Fe, não foi possível obter efluente com qualidade compatível aos padrões de lançamento da Resolução nº 0086/2013 – CEMA que estabelece o valor de DQO de saída, neste caso em 269 mg L⁻¹. Para o CAP 5, essa condição é atendida para dosagens superiores a 100 mg L⁻¹ de Fe e 4 g L⁻¹, com produção de efluente com DQO residual de 170 mg L⁻¹ (85% de remoção). Já para o CAP 7, a Resolução nº 0086/2013 – CEMA é atendida para dosagens superiores a 100 mg L⁻¹ de Fe e 3 g L⁻¹ de CAP, com produção de efluente com DQO residual de 222 mg L⁻¹ (81% de remoção). Para o CAP 9 a condição passa a ser atendida apenas para as dosagens de 400 mg L⁻¹ de Fe e 2, 3 e 4 g L⁻¹ de CAP com produção de efluentes com DQO residual de 207 mg L⁻¹ (82% de remoção), 229 mg L⁻¹ (80% de remoção) e 229 mg L⁻¹ (80% de remoção), respectivamente.

Por outro lado, com aumento da dosagem de Fe para 200 mg L⁻¹ foi possível reduzir a dosagem dos CAPs 5 e 7 para 1000 e 500 mg L⁻¹ para produção de efluentes com qualidade compatível aos padrões de lançamento especificados, tendo resultado em valores residuais de cor verdadeira de 22 e 16 uH e remoções de 99 e 100% e de DQO de 148 e 183 mg L⁻¹ e remoções de 87 e 84%, para os CAPs 5 e 7 respectivamente. Assim, considerando-se a aplicação em escala real e custos associados aos produtos químicos selecionou-se como condições de máxima eficiência:

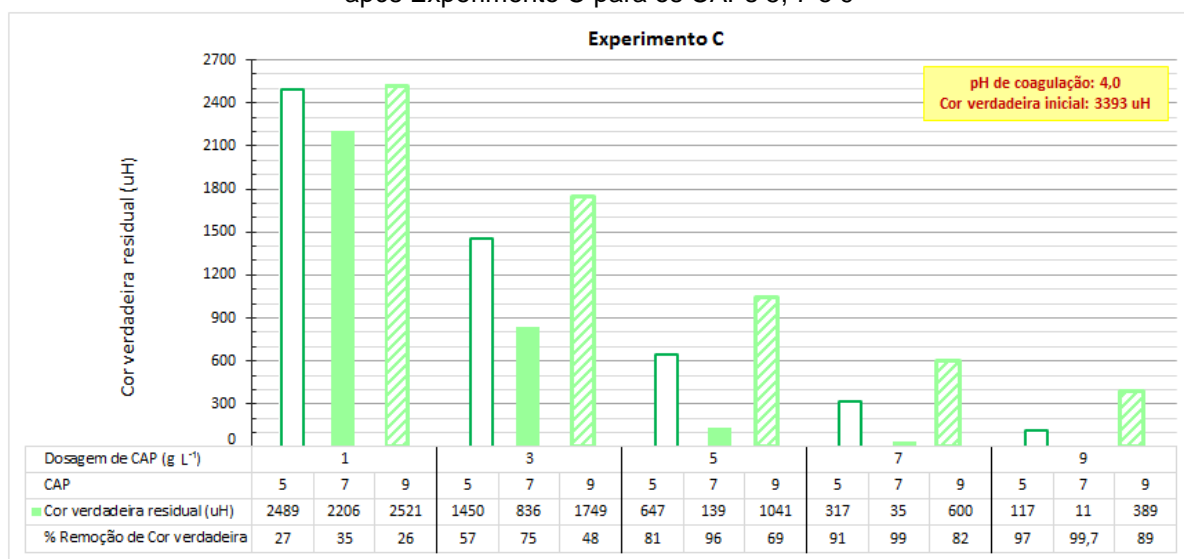
- Dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe associada à dosagem de 1000 mg L⁻¹ de CAP 5, em pH de 4,0;
- Dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe associada à dosagem de 500 mg L⁻¹ de CAP 7, em pH de 4,0.

Os efluentes caracterizados em relação à DQO foram, complementarmente, analisados em relação ao carbono orgânico dissolvido - COD e apresentaram para as condições de máxima eficiência valores residuais de 36 mg L⁻¹ de COD (remoção de 95%) e 32 mg L⁻¹ de COD (remoção de 95%), para os CAPs 5 e 7 respectivamente.

5.5 EXPERIMENTO C - ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO – CAP

Os resultados de cor verdadeira residuais e % de remoção do experimento C com variação nas dosagens dos CAPs sem o emprego de coagulante químico são apresentados no Gráfico 7.

Gráfico 7 - Valores residuais e % de remoção de cor verdadeira dos sobrenadantes produzidos após Experimento C para os CAPs 5, 7 e 9



Fonte: o próprio autor

O experimento de adsorção demonstrou eficiência limitada na adsorção de cor verdadeira do lixiviado de estudo, uma vez que para os carvões pré-selecionados, foram necessárias dosagens elevadas para atingir remoções significativas deste parâmetro. Para os CAPs 5 e 9 (nacionais), mesmo com a dosagem máxima de 9 g L⁻¹ e condições otimizadas de tratamento, não foi possível produzir efluente com qualidade compatível às condições de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 da Resolução nº 357/2005 do CONAMA, o qual estabelece 75 uH para cor verdadeira.

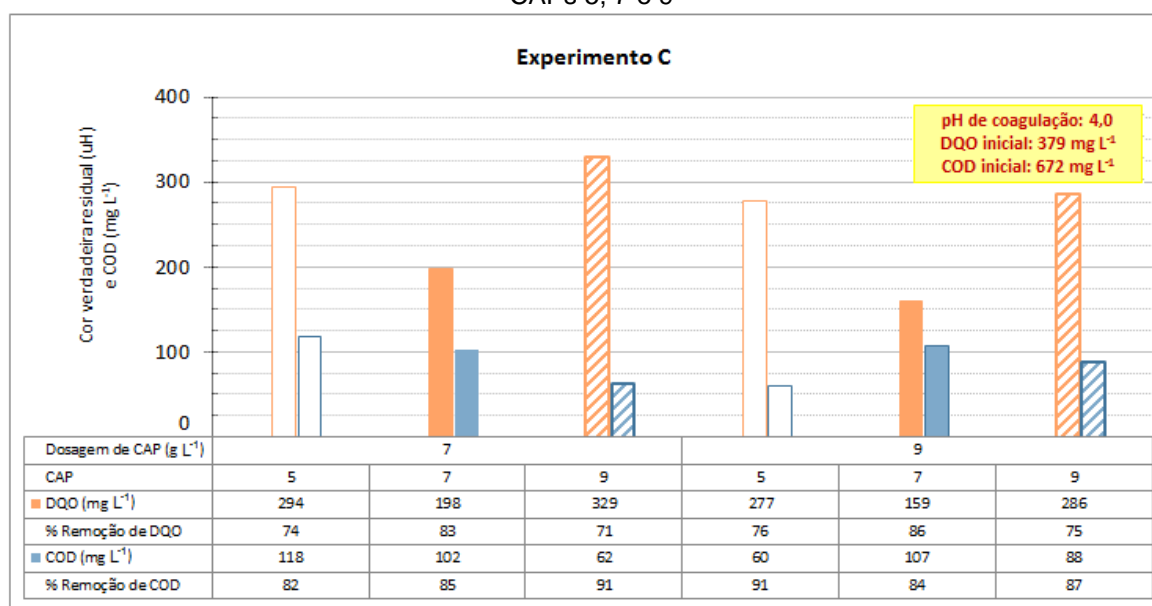
Por outro lado, de acordo com o Gráfico 7, pode-se constatar que, a eficiência de adsorção de cor verdadeira pelo CAP 7 (importado) foi mais elevada, tendo produzido efluente com cor verdadeira inferior a 75 uH já a partir da dosagem de 7 g L⁻¹ de CAP. Para as dosagens de 7 e 9 g L⁻¹ do CAP 7 os valores de cor verdadeira residual foram de 35 uH e 11 uH, o que correspondeu a 99 e 99,7% de remoção, respectivamente.

Em função da limitada eficiência observada, a determinação de DQO e COD foi realizada somente para as dosagens de 7 e 9 g L⁻¹ dos CAPs 5, 7 e 9 (Gráfico 8).

Como era esperado mesmo para essas dosagens e condições otimizadas de tratamento, não foi possível produzir efluente com qualidade compatível em relação ao valor máximo de 269 mg L^{-1} estabelecido pela Resolução nº 0086/2013 – CEMA, correspondente a 80% de redução do valor de entrada da DQO. Para o CAP 7 os valores residuais de DQO foram de 198 (remoção de 83%) e 159 mg L^{-1} (remoção de 86%) respectivamente, atendendo à referida Resolução. Essas remoções de DQO foram superiores às encontradas por Koumaki (2011) que realizou tratamento de lixiviado estabilizado com dois CAPs, obtendo 45 e 62% de remoção com dosagem de 6000 mg L^{-1} de CAP.

Para as mesmas condições foram obtidos os valores residuais de 62 mg L^{-1} (remoção de 95%) e 60 mg L^{-1} de COD (remoção de 95%), para as dosagens de 7 e 9 g L^{-1} do CAP 7 respectivamente, de acordo com o Gráfico 8.

Gráfico 8 – Valores residuais e % de remoção de DQO e COD para as dosagens de 7 e 9 g L^{-1} dos CAPs 5, 7 e 9



Fonte: o próprio autor

Assim, pode-se verificar que a adsorção em CAP apresentou eficiência limitada na remoção de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira e DQO uma vez que as condições de qualidade estabelecidas pelas legislações vigentes foram atendidas somente para dosagens excessivas, podendo dificultar sua aplicação, considerando os custos associados e condições de aplicação em um sistema de tratamento em escala real.

5.6 CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES ATIVADOS PULVERIZADOS SELECIONADOS

Em relação às análises das áreas de superfícies específicas (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro para os CAPs selecionados 5, 7 e 9 (Tabela 14), pôde-se constatar que:

- O CAP 5 apresentou área de superfície específica (BET) total de $874,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $609,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (70%). Do volume específico total de poros de $0,547 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 46% ($0,250 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), sendo $0,109 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos primários (<0,8 nm) e $0,141 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $267,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (30%) e o volume específico de poros de $0,297 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (54%).
- O CAP 7 área de superfície específica (BET) total de $1074 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $642,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (60%). Do volume total de poros de $0,844 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 30% ($0,249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), sendo $0,056 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos primários (<0,8 nm) e $0,193 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $431,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (40%) e o volume específico de poros de $0,595 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (70%).
- CAP 9 apresentou área de superfície específica (BET) total de $1171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os microporos contribuíram com uma área de $920,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (79%). Do volume total de poros de $0,650 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, os microporos contribuíram com aproximadamente 42% ($0,272 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), havendo predominância da presença de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm), sem quantidades significativas de microporos primários na estrutura. Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de $250,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (21%) e o volume específico de poros de $0,378 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (58%).

Tabela 14 – Caracterização em função dos poros dos CAPs selecionados 5, 7 e 9

Parâmetros da caracterização dos poros		CAP		
		5	7	9
Área de superfície específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Microporo	609,9 (70%)	642,5 (60%)	920,6 (79%)
	Mesoporo	267,8 (30%)	431,5 (40%)	250,4 (21%)
	Total	874,7	1074	1171
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo Primário (<0,8 nm)	0,109 (20%)	0,056 (6%)	-
	Microporo secundário (0,8 a 2 nm)	0,141 (26%)	0,193 (23%)	0,272 (42%)
	Mesoporo (2 a 50 nm)	0,297 (54%)	0,595 (70%)	0,378 (58%)
	Total	0,547	0,844	0,650

Fonte: o próprio autor

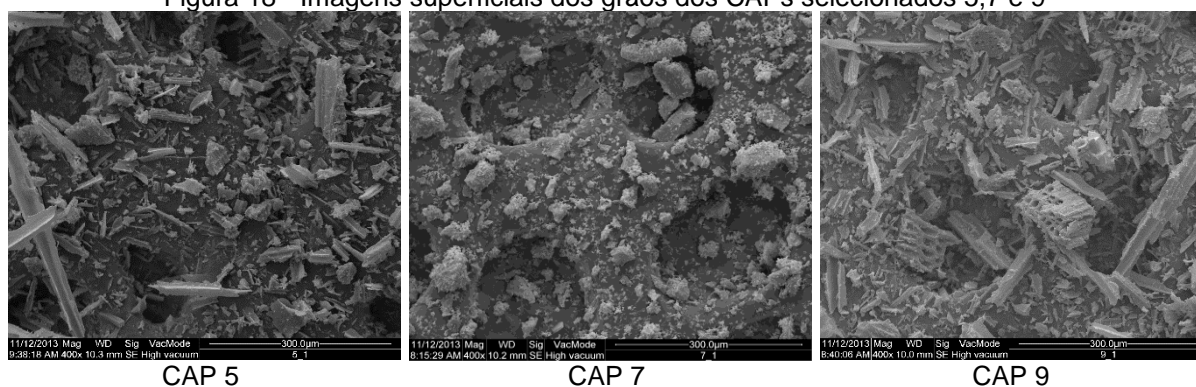
Analisando os dados da Tabela 14, pode-se observar que os carvões selecionados apresentam mesoporosidade bem desenvolvida com volume específico de poros que variaram entre 0,297 e 0,595 cm³ g⁻¹, comparados aos resultados do volume de mesoporos do CAP nacional selecionado por Kuroda *et al.*, 2005, que apresentou volume de mesoporos de 0,09 cm³ g⁻¹.

Comparando-se os valores dos volumes específicos de mesoporos dos CAPs 5, 7 e 9 pode-se comprovar a hipótese de que os CAPs de maior IAM, correspondem aos de maior volume específico de mesoporos que constituem os sítios de adsorção de moléculas orgânicas de elevada massa molecular responsáveis por conferir cor ao lixiviado, como as substâncias húmicas.

A Figura 18 representa o resultado da microscopia eletrônica de varredura - MEV. Apesar da resolução do MEV ser insuficiente para a visualização dos poros e análise qualitativa da capacidade adsorptiva dos CAPs, a imagem permite avaliar os macro cristais dos carvões. Nas imagens A e C, referentes aos CAPs 5 e 9, pode-se verificar a presença de cristais irregulares em forma de fibras, conforme esperado uma vez que esses são de origem vegetal, proveniente de madeira com tecido fibroso. Em contrapartida, na imagem B é possível perceber uma estrutura mais suave, sem a presença de fibras ou cristais angulares, provavelmente pelo fato do CAP 7 ser de origem mineral e/ou de ativação química.

Embora a irregularidade dos cristais observados no CAP 5 e 9 possam favorecer a adsorção, a ativação química do CAP 7 com a presença de grupos funcionais específicos bem como a forma dos poros, que está intrinsecamente relacionada ao material de partida, podem ser predominantes no processo.

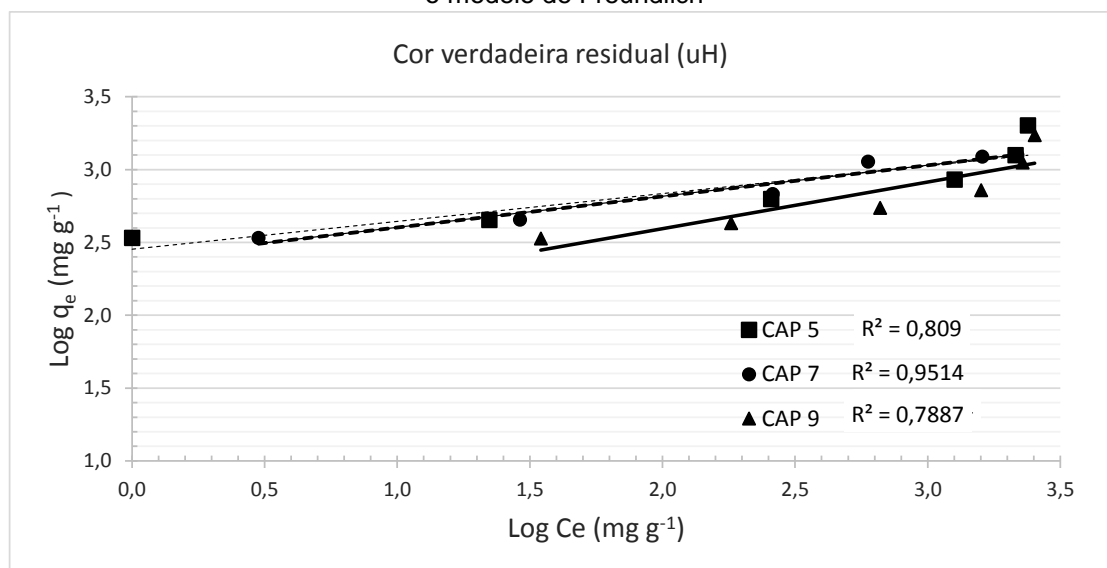
Figura 18 - Imagens superficiais dos grãos dos CAPs selecionados 5,7 e 9



Fonte: o próprio autor

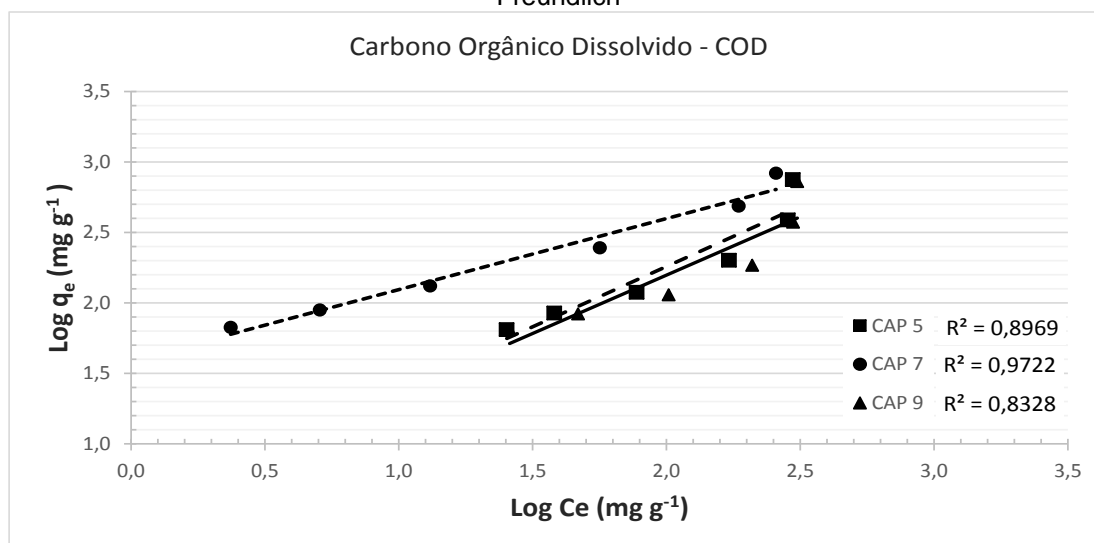
Em relação à determinação das isotermas de adsorção, as concentrações residuais de equilíbrio para os parâmetros cor verdadeira foram ajustadas aos modelos propostos e apresentaram boa correlação apenas ao modelo de Freundlich, (Gráfico 9) com valores de correlação de Pearson (R^2) para cor verdadeira de 0,809 para o CAP 5, 0,951 para o CAP 7 e 0,789 para o CAP 9 (Tabela 15). O Gráfico 10 apresenta as isotermas de adsorção para COD com valores de correlação de Pearson (R^2) de 0,897 para o CAP 5, 0,972 para o CAP 7 e 0,833 para o CAP 9 (Tabela 16).

Gráfico 9 - Isotermas de adsorção de cor verdadeira residual para os CAPs 5, 7 e 9 ajustadas para o modelo de Freundlich



Fonte: o próprio autor

Gráfico 10 - Isotermas de adsorção de COD para os CAPs 5, 7 e 9 ajustadas para o modelo de Freundlich



Fonte: o próprio autor

Após construção das isotermas de adsorção para os CAPs 5, 7 e 9 obteve-se os valores de capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) para cor verdadeira de 1343, 1391 e 1218 mg g^{-1} e para COD de 921; 1039 e 759 mg g^{-1} , respectivamente, confirmando a maior eficiência do CAP 7, quando comparados aos CAPs 5 e 9, como era esperado em função dos resultados de caracterização e de experimentos.

As Tabela 15 e Tabela 16 apresentam os parâmetros obtidos para as isotermas de adsorção de cor verdadeira e COD, respectivamente, para os CAPs 5, 7 e 9 ajustados ao modelo de Freundlich.

Tabela 15 - Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de cor verdadeira residual para os CAPs 5, 7 e 9 ajustados ao modelo de Freundlich

CAP	Isotermas de Freundlich para Cor verdadeira (Pt/Co)			
	K	1/n	R ²	Q _{máx} (mg g ⁻¹)
5	284	0,1912	0,809	1343
7	245	0,2136	0,951	1391
9	90	0,3208	0,789	1218

Fonte: o próprio autor

Tabela 16 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de COD para os CAPs 5, 7 e 9 ajustados ao modelo de Freundlich

CAP	Isotermas de Freundlich para Carbono Orgânico Dissolvido - COD			
	K	1/n	R ²	Q _{máx} (mg g ⁻¹)
5	4	0,854	0,897	921
7	39	0,505	0,972	1039
9	4	0,827	0,833	759

Fonte: o próprio autor

Na equação de Freundlich, observa-se que, fixando-se os valores de C_e e $1/n$ quanto maior for o valor de K , maior é a capacidade de adsorção do carvão. Os resultados obtidos para cor verdadeira e COD confirmam o modelo uma vez que os valores máximos de K (Tabela 15 e Tabela 16) foram obtidos para o CAP 7.

Fixando-se C_e e K , quanto menor for o valor de $1/n$, mais forte resulta a ligação entre o adsorvente e o adsorvato, e a isoterma apresentará uma menor inclinação com a horizontal, de forma que o valor de C_e exerça pequena influência no processo. Os resultados obtidos para COD indicam que, além da maior capacidade de adsorção, o CAP 7 possui maior força de ligação, por apresentar o valor mínimo de $1/n$ (Tabela 16) e a menor inclinação (Gráfico 10) da reta ajustada. Por outro lado, os resultados de cor verdadeira, indicam que, contraditoriamente, as forças de ligação dos CAPs 5 e 7 são de intensidade aproximadas.

5.7 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Nos Gráficos 11, 12, 13 e 14 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de ecotoxicidade expressos em $Cl_{50_{72h}}$ para *P.subcapitata*, $CE_{50_{24h}}$ e $CE_{50_{48h}}$ para *C. dubia* e *D. magna* e $CL_{50_{24h}}$ para *A. salina* em relação às amostras de lixiviado bruto (LIX), lixiviado após tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados (BIO), lixiviado pós-tratado por coagulação química-floculação-sedimentação (CFS) e lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção em CAP para o CAP 7 (Exp B2), respectivamente.

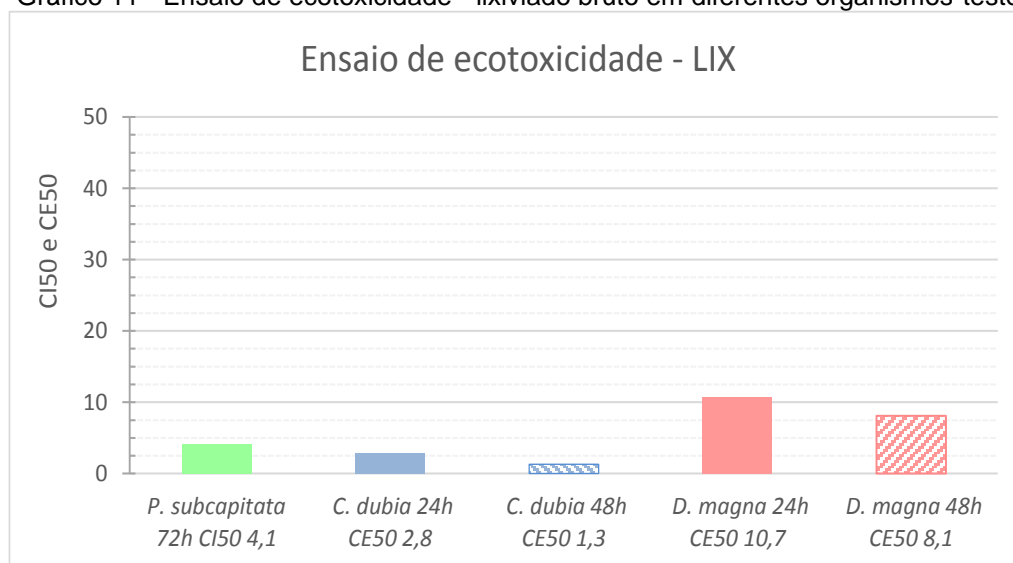
Considerando-se os resultados obtidos de $Cl_{50_{72h}}$ em *P.subcapitata* e $CE_{50_{48h}}$ em *C. dubia* do lixiviado bruto e após tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados, pode-se observar que a toxicidade foi reduzida de valores entre 4,1 a 24,5 para *P.subcapitata* e de valores entre 1,3 a 13,0 para *C. dubia* (Gráficos Gráfico 11 e Gráfico 12).

Os valores obtidos de $CE_{50_{24h}}$ e $CE_{50_{48h}}$ em *D. magna* para o lixiviado bruto foram 10,7 e 8,1, respectivamente (Gráfico 11). Já para o lixiviado após tratamento biológico, não apresentou toxicidade assim não foi possível determinar a $CE_{50_{24h}}$ e $CE_{50_{48h}}$ em *D. magna* (Gráfico 12). Estes fatos podem estar relacionado à presença de nitrogênio na forma de amônia, tóxica aos organismos e presente em concentrações de 236 mg L^{-1} no lixiviado bruto, e de sua remoção no lixiviado após

tratamento biológico de 98%, comprovando assim a eficiência desse tipo de tratamento.

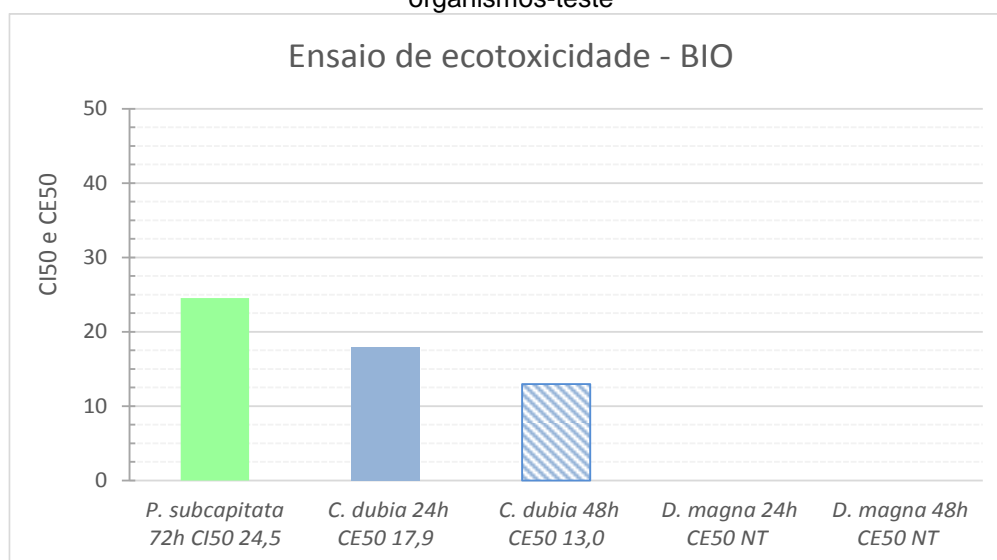
Resultados similares foram encontrados por Kawahigashi (2012), em que a toxicidade do lixiviado bruto foi reduzida de valores entre 0,9 e 4,7 para valores entre 20,6 e 30,1 após tratamento biológico. Gotvan *et al.*, (2009) obtiveram valores de CE50_{24h}: 3,7 e CE50_{48h}: 3,2, para lixiviado bruto em *D. magna*. Valores semelhantes também foram reportados por Martins *et al.*, (2010) com valores de CE50_{48h} entre 2,28 - 3,12 em *D. magna*.

Gráfico 11 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado bruto em diferentes organismos-teste



Fonte: o próprio autor

Gráfico 12 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado após tratamento biológico (BIO) em diferentes organismos-teste



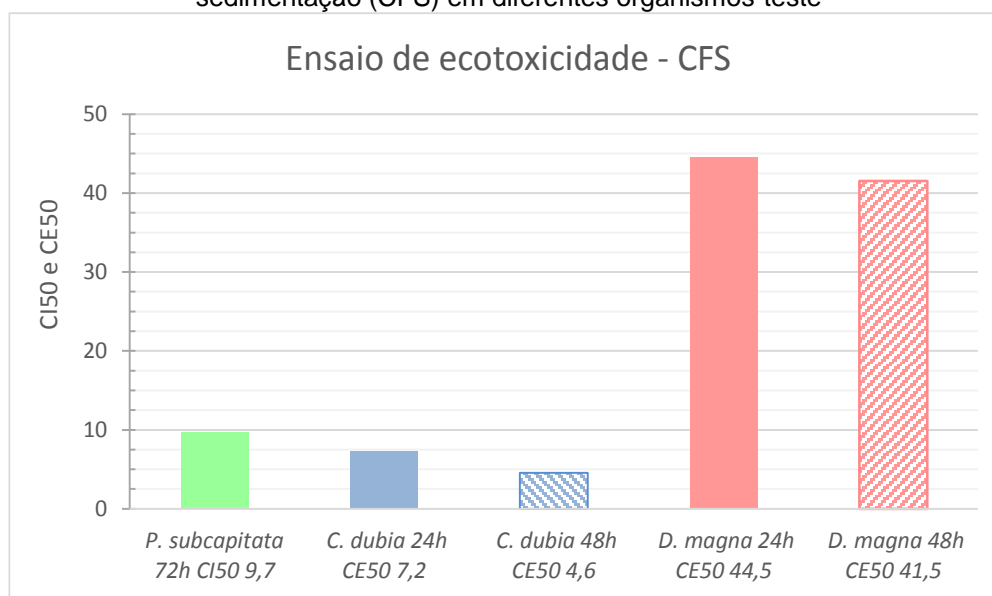
NT= Não tóxico

Fonte: o próprio autor

Apesar da eficiência dos pós-tratamentos por CFS e Experimento B2 em relação à remoção de cor aparente e verdadeira e DQO (Tabela 17), a toxicidade do lixiviado foi aumentada. Para o organismo *D. magna*, no qual não foram observados efeitos de imobilidade e/ou letalidade após o tratamento biológico, foram obtidos valores de CE50_{48h} de 41,5 e 43,8 respectivamente. Comportamento análogo foi observado em relação aos valores de CI50_{72h} em *P.subcapitata* de 9,7 e 13,6 e CE50_{48h} em *C. dubia* de 4,6 e 4,8 respectivamente.

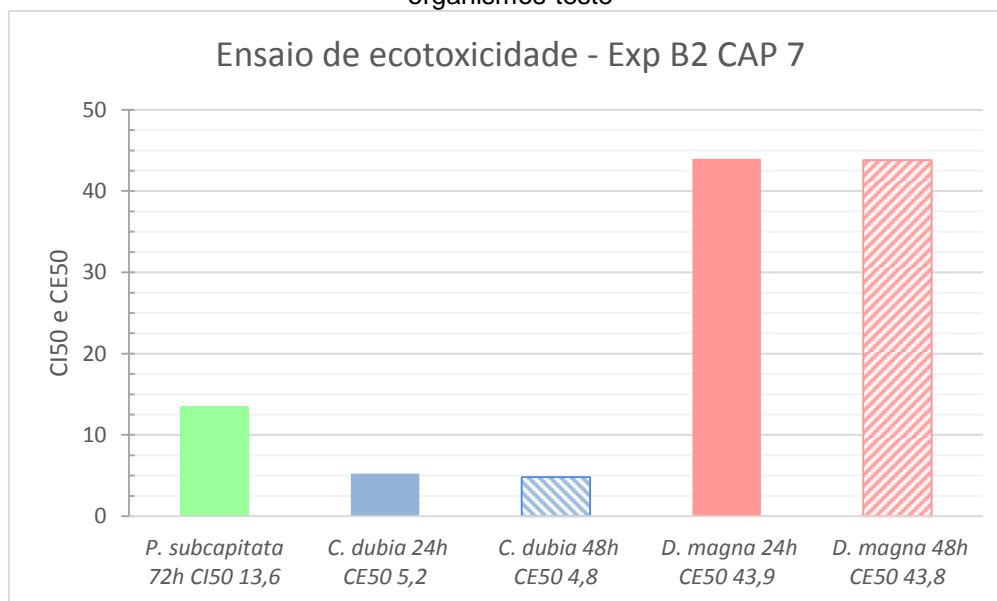
Assim como argumentado por Kawahigashi (2012), este aumento de toxicidade pode estar associado aos produtos químicos empregados na coagulação química e aos residuais de metais como Fe entre outros e cloretos provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) e acidificante (ácido clorídrico) utilizado durante o pós-tratamento.

Gráfico 13 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (CFS) em diferentes organismos-teste



Fonte: o próprio autor

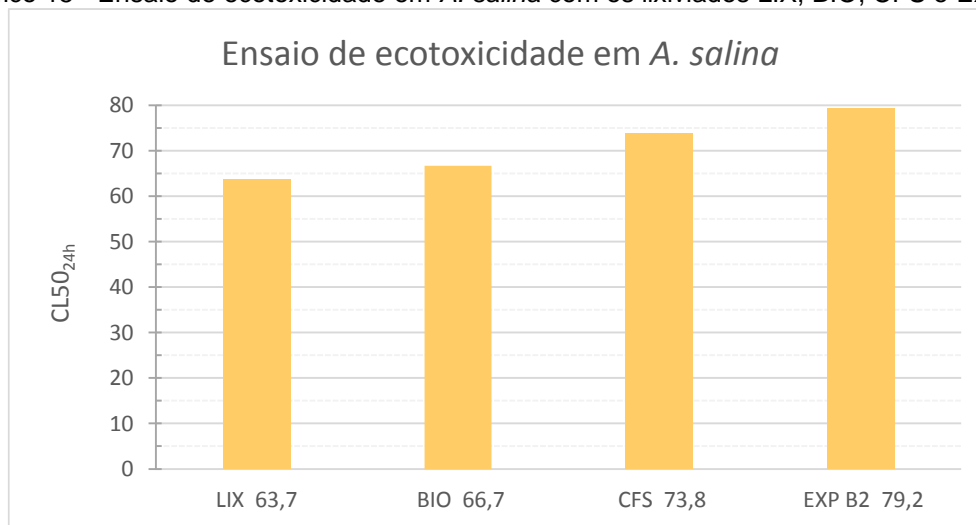
Gráfico 14 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção em CAP para o CAP 7 (Exp B2) em diferentes organismos-teste



Fonte: o próprio autor

Contrariando as respostas obtidas pelos demais organismos-teste utilizados, pode-se verificar, no Gráfico 15, que a toxicidade do lixiviado bruto para *Artemia salina* foi reduzida gradativamente após cada tratamento apresentando valores de $CL_{50_{24h}}$ iguais a 63,7; 66,7; 73,8 e 79,2 para o lixiviado bruto (LIX), após tratamento biológico (BIO), pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (CFS) e lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção em CAP para o CAP 7 (EXP B2), respectivamente.

Gráfico 15 - Ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* com os lixiviados LIX, BIO, CFS e EXP B2



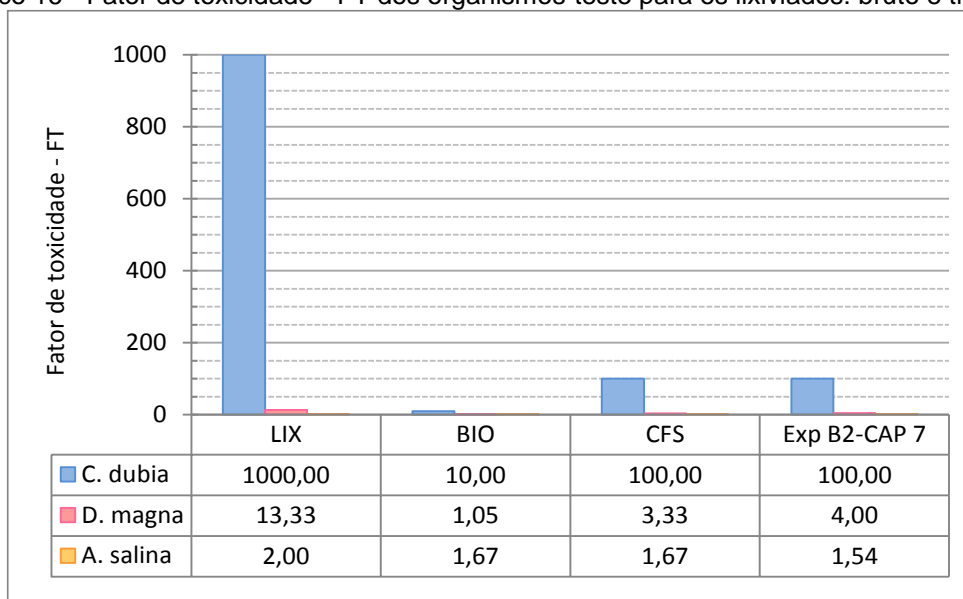
Fonte: o próprio autor

Esses resultados inferem que a sensibilidade da *A. salina* difere dos demais, fato que pode estar relacionado por esse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico à *D. magna* e *C. dubia* que são organismos de água doce, tornando assim, a *A. salina* o organismo mais indicado para realização dos ensaios de ecotoxicidade uma vez que o cloreto presente no lixiviado não interfere nos resultados para esse organismo.

O Gráfico 16 apresenta os valores obtidos de fatores de toxicidade - FT, ou seja, a menor diluição da amostra na qual não se observa o efeito deletério sobre os organismos-teste: *C. dubia*, *D. magna* e *A. salina*. A Resolução nº 081/2010 do CEMA dispõe critérios e padrões de toxicidade aguda para o controle de efluentes líquidos lançados em águas superficiais e limita o valor de FT de 8 (12,5%) em *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* para efluentes com despejo em corpos hídricos de água doce. Além disso, estabelece em seu Artigo 3º o limite máximo de FT igual a 4 a partir do quarto ano de sua publicação e FT igual a 2 a partir do oitavo ano.

Considerando-se os resultados obtidos de FT em *D. magna*, pode-se observar que o fator foi superior a 8 para o lixiviado bruto. No entanto, para o lixiviado após tratamento biológico o valor de FT foi de 1,05 apresentando-se dentro dos limites estabelecidos mesmo considerando as metas progressivas mais restritivas, ou seja, para oito anos visando reduzir a ecotoxicidade aguda para melhoria da qualidade dos corpos hídricos. Já para o lixiviado após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, o FT de 3,33, atende ao limite para meta progressiva estabelecida a partir do quarto ano de sua publicação.

Gráfico 16 - Fator de toxicidade - FT dos organismos-teste para os lixiviados: bruto e tratados



Fonte: o próprio autor

As respostas de sensibilidade dos organismos-teste utilizados nos ensaios de ecotoxicidade foram diferenciadas em relação aos compostos presentes nos lixiviados. Isso ocorre devido as suas características morfológicas e também pelo habitat em que vivem. Diante deste fato, para a avaliação do efeito tóxico de uma amostra é recomendável que os ensaios de ecotoxicidade sejam realizados com organismos pertencentes a diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar tais como, microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias, abrangendo assim os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos.

5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na Tabela 17 são apresentados os resultados da caracterização física e química dos lixiviados bruto, tratado biologicamente e pós-tratados para as condições de máxima eficiência selecionadas nos experimentos A, B2 e C.

Tabela 17 - Caracterização física e química dos lixiviados bruto, após tratamento biológico (de estudo) e pós-tratados para as condições de máxima eficiência selecionadas nos experimentos A, B2 e C

Parâmetro	Unidade	Bruto	Lixiviado de estudo	A	B2 CAP5	B2 CAP7	C (7/7)
pH	-	8,9	8,5	4,1	4,1	4,1	4,1
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1914	1608	0	-	-	-
Temperatura	°C	23,7	23,6	23,5	23,5	23,5	23,5
Cor aparente	uH	4031	3504 (13%)	75 (98%)	-	-	-
Cor verdadeira	uH	3598	3393 (6%)	38 (99%)	22 (99%)	16 (99,5%)	35 (99%)
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	1344	1144 (15%)	292 (74%)	148 (88%)	183 (84%)	198 (83%)
COD	mg C L ⁻¹	685	672 (0%)	23 (97%)	36 (95%)	32 (95%)	62 (91%)
NKT	mg N-NH ₃ L ⁻¹	304	67 (78%)	15 (78%)	-	-	-
N-amoniacal	mg N-NH ₃ L ⁻¹	236	5 (98%)	2 (60%)	-	-	-
Nitrito	mg N-NO ₂ L ⁻¹	105	3 (97%)	0 (100%)	-	-	-
Nitrato	mg N-NO ₃ L ⁻¹	21	3 (86%)	0 (100%)	-	-	-
Cloreto	mg L ⁻¹	1828	1935	3161	3111	3111	3111
ST	mg L ⁻¹	5554	6456	6330	-	-	-
SST	mg L ⁻¹	232	73	22	-	-	-
SDT	mg L ⁻¹	5322	6383	6308	-	-	-

Fonte: o próprio autor

A associação da coagulação química-floculação-sedimentação à adsorção em carvão ativado pulverizado mostrou ser a alternativa técnica de pós-tratamento mais eficiente considerando a qualidade dos efluentes produzidos em relação à matéria orgânica recalcitrante, os custos associados aos produtos químicos e as condições de aplicação em escala real.

No pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação – Experimento A a condição mais eficiente para coagulação química correspondeu à dosagem de 400 mg L⁻¹ de Fe em pH 4, o que resultou na produção de lixiviado decantado após 1 h de sedimentação com cor verdadeira residual de 38 uH (remoção de 99%), DQO de 292 mg L⁻¹ (remoção de 74%) e COD de 23 mg L⁻¹ (remoção de 97%). No entanto, percebe-se pelos dados da Tabela 17, que em relação às legislações vigentes, este efluente apresentou qualidade compatível em relação à cor verdadeira, mas não em relação à DQO, o que indica a necessidade de tratamento complementar por processos específicos para remoção de matéria orgânica recalcitrante.

No pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação associada à adsorção em carvão ativado pulverizado - Experimento B2:

- Para o CAP 5 nacional selecionado, a condição mais eficiente correspondeu à dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe associada à dosagem de 1000 mg L⁻¹ de CAP, em pH 4,0, produzindo efluentes com valores residuais para cor verdadeira de 22 uH (remoção de 99%), DQO de 148 mg L⁻¹ (remoção de 87%) e COD de 36 mg L⁻¹ (remoção de 95%).
- Para o CAP 7 importado selecionado, a condição mais eficiente correspondeu à dosagem de 200 mg L⁻¹ de Fe associada à dosagem de 500 mg L⁻¹ de CAP, em pH inicial de 4,0, produzindo efluentes com valores residuais para cor verdadeira de 16 uH (remoção de 99,5%), DQO de 183 mg L⁻¹ (remoção de 84%) e COD de 32 mg L⁻¹ (remoção de 95%).

O pós-tratamento por adsorção em carvão ativado pulverizado - Experimento C, apresentou eficiência limitada na remoção de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira, DQO e COD, uma vez que as condições de qualidade estabelecidas pelas legislações vigentes foram atendidas somente para dosagens excessivas (a partir de 7000 mg L⁻¹), resultando em efluentes com valores residuais de cor verdadeira de 35 uH, DQO de 198 mg L⁻¹ e COD de 62 mg L⁻¹.

6 CONCLUSÕES

Para o lixiviado após o tratamento biológico e condições aplicadas nos experimentos A, B2 e C pode-se concluir que:

- Em relação às legislações vigentes, o pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação foi capaz de produzir efluente de lixiviado com qualidade compatível em relação à cor verdadeira, mas não em relação à DQO, o que indica a necessidade de tratamento complementar por processos específicos para remoção de matéria orgânica recalcitrante.
- A associação da coagulação química-floculação-sedimentação à adsorção em carvão ativado pulverizado mostrou ser a alternativa técnica de pós-tratamento mais eficiente considerando a qualidade dos efluentes produzidos em relação à matéria orgânica recalcitrante, os custos associados aos produtos químicos e as condições de aplicação em escala real.
- A adsorção em CAP apresentou eficiência limitada na remoção de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira e DQO uma vez que as condições de qualidade estabelecidas pelas legislações vigentes foram atendidas somente para dosagens excessivas, podendo dificultar sua aplicação, considerando os custos associados e condições de aplicação em um sistema de tratamento em escala real.
- Para os carvões ativados pulverizados amostrados, o Índice de Azul de Metileno mostrou ser um parâmetro adequado para estimar a capacidade adsortiva de matéria orgânica recalcitrante correlacionada à cor verdadeira.
- As capacidades adsortivas dos carvões disponíveis comercialmente amostrados apresentaram grande variabilidade, não sendo possível correlacionar as eficiências de adsorção, em relação à matéria orgânica recalcitrante, às condições diversificadas de origem, matéria prima e método de ativação.
- A construção das isotermas de adsorção para os CAPs 5, 7 e 9 apresentou os valores de capacidade máxima de adsorção para cor verdadeira e para COD que confirmaram a maior eficiência do CAP 7, quando comparados aos CAPs 5 e 9, como era esperado em função dos resultados de caracterização e de experimentos.

- Os Ensaio de ecotoxicidade e os valores de CE5072h em *P. subcapitata*, CE5024h e CE5048h para *C. dubia* e *D. magna* e CL5024h para *A. salina*, mostraram que o lixiviado tratado biologicamente apresentou uma menor toxicidade frente aos organismos testados em comparação com o lixiviado bruto, o que demonstra a eficiência do tratamento biológico precedido de *stripping* de amônia empregado para a remoção da carga de contaminantes que causam toxicidade.
- No pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, apesar da remoção significativa de compostos recalcitrantes, houve aumento da toxicidade para *P. subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna*, provavelmente devido aos residuais de metais e cloretos provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) e acidificante (ácido clorídrico) utilizados durante este pós-tratamento.
- Dentre os organismos-teste utilizados, a *A. salina* apresentou respostas atípicas em relação aos demais organismos e a toxicidade do lixiviado bruto foi reduzida gradativamente após cada tratamento, fato que pode estar relacionado por esse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico à *P. subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna* que são organismos de água doce, tornando assim, a *A. salina* o organismo mais indicado para realização dos ensaios de ecotoxicidade uma vez que o cloreto presente no lixiviado não interfere nos resultados para esse organismo.

7 RECOMENDAÇÕES

- Ensaios com a utilização de técnicas alternativas para o tratamento de lixiviados tais como: oxidação avançada, filtração, membranas, entre outros;
- Ensaios de ecotoxicidade para avaliação de efeito crônico;
- Ensaios de ecotoxicidade com uma diversidade maior de organismos tais como, microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias, abrangendo assim os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos.

8 ANEXO I

Tabela 18 – Composição do meio ASM-1

Solução estoque	Produto químico	Peso (g) para 100 L
A Vol completo = 2000 mL	NaNO ₃	17
	MgCl ₂ .6H ₂ O	4,1
	MgSO ₄ .7H ₂ O	4,9
	CaCl ₂ .2H ₂ O	2,9
B Vol completo = 200 mL	K ₂ HPO ₄ ou	1,74
	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	2,28
	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O ou	3,56
	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	2,66
C Vol completo = 10 mL	H ₃ BO ₃	0,248
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,139
	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,108
	ZnCl ₂	0,0335
	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0019
	CuCl ou	0,00014
	CuCl.2H ₂ O	0,00013
D Vol completo = 40 mL	EDTA.Na ₂	0,744

Para 1 L de ASM-1: 20 mL de A + 2 mL de B + 0,1 mL de C + 0,4 mL D

Tabela 19 - Solução tampão para teste de inibição com *P. subcapitata*

Produto Químico	Concentração (g.L ⁻¹)
NaHCO ₃	15

Para 1 L de solução tampão adicionar 1 mL da solução de NaHCO₃

Tabela 20 - Composição da água reconstituída para *Ceriodaphnia dubia*

Solução estoque	Constituinte	Concentração (g.L ⁻¹)
A	CaSO ₄	1,5
B	KCl	0,2
	NaHCO ₃	4,8
	MgSO ₄ .7H ₂ O	6,1

Para 1 L de água reconstituída: 20 mL de A + 10 mL B

Tabela 21 - Composição da solução salina artificial para *Artemia salina*

Produto químico	Concentração (g.L ⁻¹)
NaCl	24,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,5
KBr	0,1
KCl	0,7
Na ₂ SO ₄	4,0
NaHCO ₃	0,2
MgCl ₂ .6H ₂ O	11,0

Tabela 22 - Composição do meio de cultivo no Meio M4 para *Daphnia magna*

Solução estoque	Produto químico	Concentração (g.L ⁻¹)
A	CaCl ₂ .2H ₂ O	73,52
B	MgSO ₄ .7H ₂ O	123,3
C	KCl	5,8
D	NaHCO ₃	64,8
E	MnCl ₂ .4H ₂ O	7,21
	LiCl	6,12
	RbCl	1,42
	SrCl ₂ .6H ₂ O	3,04
	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,335
	ZnCl ₂	0,260
	CoCl ₂ .2H ₂ O	0,2
F	H ₃ BO ₃	5,719
	NaBr	0,032
	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,126
	KI	0,0065
	Na ₂ SeO ₃	0,00438
	NH ₄ VO ₃	0,00115
	NaNO ₃	0,548
G*	Na ₂ SiO ₃	0,021465
H*	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,1991
	Na ₂ EDTA.2H ₂ O	0,500
I	KH ₂ PO ₄ .4H ₂ O	0,286
	K ₂ HPO ₄	0,368
J*	Hidrocloreto de tiamina	0,750
	Cianocobalamina (B12)	0,01
	Biotina	0,075

Para 1 L de meio de cultura: 4 mL de A + 1 mL de B + 1 mL de C + 1 mL de D + 0,1 mL de E + 0,5 mL de F + 0,2 mL de G + 5 mL de H + 0,5 mL de I + 0,1 mL de J

*Especificidades do preparo para as soluções G,H e J:

- Solução G: dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada, deixando em agitação até o clareamento da solução.
- Solução H: preparar as soluções separadamente, cada uma em balão volumétrico de 500 mL de água destilada. Misturar as duas soluções e autoclavar a 121° C por 15 minutos.
- Solução J: dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada. Armazenar em frasco em geladeira para usar no preparo do meio de cultivo. Congelar o restante em frascos para ir descongelando aos poucos.

9 ANEXO II

Tabela 23 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado bruto (LIX) após 24 e 48 h de exposição

(LIX)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
Branco	0	0	0	0	0	1	0	0	7,53	7,71	0,19	0,199	45,84	3,64	3,91
0,05	1	0	0	0	1	1	1	1	7,54	8,12	0,273	0,245	46,76	3,67	4,18
0,1	1	0	0	0	1	2	2	2	7,61	7,98	0,204	0,196	45,96	3,6	4
0,5	5	5	5	5	5	5	5	5	7,9	7,9	0,245	0,226	49,64	4	3,54
1	5	5	5	5	5	5	5	5	8,21	7,91	0,272	0,277	50,76	4,28	3,72
5	5	5	5	5	5	5	5	5	8,7	8,24	0,656	0,605	56,53	3,86	3,44
10	5	5	5	5	5	5	5	5	8,78	8,42	1,099	1,175	>	4,08	3,81
25	5	5	5	5	5	5	5	5	8,83	8,63	2,27	2,61	>	3,69	3,79

Fonte: o próprio autor

Tabela 24 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado de estudo (BIO) após 24 e 48 h de exposição

(BIO)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
Branco	0	0	0	0	0	1	0	0	7,53	7,71	0,19	0,199	45,84	3,64	3,91
0,05	0	0	0	0	0	0	1	0	7,76	7,82	0,197	0,198	48,2	3,74	4,21
0,5	0	0	0	0	1	0	0	0	7,99	7,82	0,203	0,209	45,64	3,34	3,68
1	0	0	0	0	0	0	1	0	8,38	7,96	0,242	0,259	46,6	3,67	3,88
10	0	0	0	0	0	1	1	1	9,16	8,4	1,05	1,015	49,16	3,79	4
25	3	5	3	4	3	5	3	4	9,2	8,76	1,9	3,46	52,85	3,17	4,08
35	5	5	5	5	5	5	5	5	9,19	8,91	1,93	1,84	61,82	3,35	3,83
50	5	5	5	5	5	5	5	5	9,18	9,06	2,74	2,64		3,01	3,46

Fonte: o próprio autor

Tabela 25 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação (CFS) após 24 e 48 h de exposição

(CFS)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
Branco	0	0	0	0	0	1	0	0	7,53	7,71	0,19	0,199	45,84	3,64	3,91
0,005	0	0	0	0	0	1	0	0	8,48	7,79	0,261	0,205	40,04	4,44	3,71
0,05	0	0	0	0	0	1	0	0	7,97	7,84	0,185	0,189	44,04	4,08	3,75
1	1	0	0	0	1	1	1	1	7,79	7,78	0,279	0,281	47,4	3,74	3,72
5	2	2	1	2	2	2	1	2	7,46	7,68	0,66	0,641	60,06	4,02	3,72
10	1	2	2	2	1	2	2	2	7,2	7,62	1,147	1,189	88,08	4	3,57
25	5	5	5	5	5	5	5	5	6,81	7,47	1,88	2	112,1	3,62	3,75
50	5	5	5	5	5	5	5	5	6,07	7,03	3,11	2,6		3,61	3,62

Fonte: o próprio autor

Tabela 26 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção para o CAP 7 (Exp B2) após 24 e 48 h de exposição

(EXP B2)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
Branco	1	1	0	1	1	1	0	1	7,53	7,71	0,19	0,199	45,84	3,64	3,91
0,5	0	0	0	0	1	1	1	1	7,04	6,91	0,25	0,215	45,94	4,98	4,3
1	1	0	1	1	1	1	1	1	7,09	6,97	0,309	0,258	-	-	-
5	1	1	1	1	2	2	2	2	7,05	7,01	0,743	0,422	-	-	-
10	4	4	4	4	4	4	4	4	7,02	7,02	1,276	0,634	-	-	-
25	5	5	5	5	5	5	5	5	6,9	7	2	1,116	183,045	5,01	3,94

Fonte: o próprio autor

Tabela 27 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado bruto (LIX) após 24 e 48 h de exposição

(LIX)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
branco	0	0	0	0	0	0	0	0	7,98	7,86	0,59	0,613	220	3,82	3,69
				0				0							
2,5	0	0	0	0	0	0	0	0	8,41	7,93	0,988	0,966	240,21	3,98	3,75
5	0	0	0	0	0	1	0	0	8,64	8,23	1,174	1,195	255,75	3,63	4,08
7,5	0	0	0	0	1	0	1	1	8,61	8,33	1,352	1,34	241,82	3,52	4,09
10	1	2	2	2	5	4	5	5	8,67	8,42	1,56	1,57	250,3	3,43	4,05
15	5	5	5	5	5	5	5	5	8,71	8,51	1,964	1,953	256,23	3,7	3,93
20	5	5	5	5	5	5	5	5	8,7	8,63	2,31	2	260,63	4,3	4,05
25	5	5	5	5	5	5	5	5	8,72	8,7	2,35	2,06		3,74	3,96

Fonte: o próprio autor

Tabela 28 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação química-floculação-sedimentação (CFS) após 24 e 48 h de exposição

(CFS)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final
	1	2	3		1	2	3								
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M							
branco	0	0	0	0	0	0	0	0	7,98	7,86	0,59	0,613	220	3,82	3,69
10	0	0	0	0	0	0	0	0	7,47	7,69	1,57	1,647	267,28	3,51	3,99
20	0	0	0	0	2	0	0	1	7,15	7,61	1,9	2	301,23	3,98	3,89
30	1	1	0	1	1	1	0	1	6,95	7,5	2,05	2,03	336,62	4,09	3,95
40	3	4	1	3	3	4	3	3	6,64		2,65		384,99	4	
50	1	4	2	2	3	4	3	3	6,34	7,22	3,5	3,22	421,98	3,48	4,72
60	3	4	3	3	3	4	3	3	5,99	6,9	3,83	3,85	460,414	3,62	3,67
70	2	5	4	4	5	5	5	5	5,58	6,46	4,33	4,58	494,36	3,66	4,17
80	5	5	5	5	5	5	5	5	5,11	6,13	5,05	4,98	531,68	3,98	3,5

Fonte: o próprio autor

Tabela 29 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado da condição de máxima eficiência selecionada no pós-tratamento por CFS associado à adsorção para o CAP 7 (Exp B2) após 24 e 48 h de exposição

(EXP B2)									PH		condutividade (mS cm ⁻¹)		dureza (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)		
Diluição	24h			média	48h			média	inicial	final	inicial	final	inicial	inicial	final	
	1	2	3		1	2	3									
Mortos	M	M	M	M	M	M	M	M								
Branco	1	1	0	1	1	1	0	1	7,98	7,86	0,59	0,613	220	3,82	3,69	
20	0	0	0	0	0	0	0	0	6,72	5,88	1,95	1,950	293	6,38	4,88	
25	0	1	1	1	0	1	1	1	6,74	7,23	1,92	2,000	332,29	5,65	4,67	
40	3	2	2	2	3	2	2	2	6,65	6,99	2,53	2,420	-	-	-	
50	2	4	3	3	2	4	3	3	6,59	7,30	3,44	2,960	-	-	-	
60	2	4	3	3	2	4	3	3	6,61	7,07	3,56	3,340	-	-	-	
70	3	3	4	3	3	3	4	3	6,31	7,32	4,63	4,240	-	-	-	
80	3	2	3	3	3	2	3	3	6,13	7,33	5,33	4,800	-	-	-	
90	3	5	4	4	5	5	5	5	5,94	7,33	6,02	5,350	607,11	5,23	4,43	

Fonte: o próprio autor

Tabela 30 - Resultados dos ensaios de toxicidade em *A. salina* com os lixiviados LIX, BIO, CFS e EXP B2 após 24 de exposição

(LIX)					(BIO)				
Diluição (%)	24h			média	Diluição (%)	24h			média
	1	2	3			1	2	3	
Mortos	M	M	M	M	Mortos	M	M	M	M
Branco	0	0	0	0	Branco	0	0	0	0
5	0	0	0	0	5	0	0	0	0
25	0	0	0	0	25	0	0	0	0
50	0	0	0	0	50	0	0	0	0
60	1	1	0	1	60	1	1	0	1
70	10	9	10	10	70	6	8	9	8
80	10	10	10	10	80	10	10	10	10
90	10	10	10	10	90	10	10	10	10

(CFS)					(EXP B2)				
Diluição (%)	24h			média	Diluição (%)	24h			média
	1	2	3			1	2	3	
Mortos	M	M	M	M	Mortos	M	M	M	M
Branco	0	0	0	0	Branco	0	0	0	0
5	0	0	0	0	50	0	1	0	0
25	0	0	0	0	60	0	0	0	0
50	0	0	0	0	65	0	0	0	0
60	0	0	0	0	70	0	1	1	1
70	2	1	1	1	75	1	0	2	1
80	10	10	10	10	80	9	5	4	6
90	10	10	10	10	90	10	10	10	10

Fonte: o próprio autor

10 ANEXO III

As vidrarias utilizadas para realização de todos os experimentos e ensaios de ecotoxicidade foram tratadas segundo um protocolo específico do laboratório. Foram preparados tanques de tratamento com soluções específicas. O procedimento utilizado para a limpeza das vidrarias e materiais foram realizados da seguinte forma:

- Primeiramente, descartar o material e enxaguar as vidrarias/materiais em água corrente;
- Colocar o material por um período de 6h no tanque de tratamento com solução de hipoclorito 5%;
- Enxaguar o material em água corrente e transferir para a próximo tanque de tratamento contendo solução de NaOH 5% por um período de 6h;
- Enxaguar o material em água corrente e transferir para o tanque contendo solução de HCl 5% por mais 6 h;
- Finalmente, enxaguar o material em água corrente por 10 vezes e em seguida com água deionizada por mais 3 vezes;
- Após seco, tampar com filme de PVC/ papel alumínio.

11 BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE JR. E.C. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol Black B.** Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

ALVIM, C.A.N. **Influências do pré-tratamento por stripping na desnitrificação convencional e pela via curta, em RBS aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio.** 2009 Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. **Landfill leachate pre-treatment by coagulation–flocculation.** Water Resources, v. 31, n. 11, p. 2775–2782, 1997.

APHA, AWWA, WEF. **Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater**, 21^o ed. Washington. D.C., 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, **Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133.** Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.004 – Resíduos sólidos - Classificação**, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8419 - Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos**, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. NBR 8419.** São Paulo, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). NBR 12713.** São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). NBR 13373.** São Paulo, 2005.

AZIZ, H.A.; ALIAS, S.; NORDIN ADLAN, M.N.; FARIDAH, N.A.; ASAARI, A.H.; ZAHARI, M.S. **Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes.** Bioewaouece Technology, v. 98, p.218-220, 2007.

BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; AYELE, J.; MAZET, M. **Activated carbon production from Moroccan olive wastes – influence of some factors**. Environmental technology, v. 19, p. 1203-1212, 1998.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. **Active Carbon**. Marcol Dekker, Inc, New York and Basel, 1988.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. 89 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. **Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay**. Journal of Environmental Toxicology. New York, v. 15, p. 352-359, 2000. Special Issue: Watertox Bioassays.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2006. 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2006. 147 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005, Brasília, 2011.

BRASIL. **Lei Nº 12.305** – Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, de 2 de agosto de 2010.

CASTILHOS JUNIOR, A. B.; LANGE, L. C.; COSTA, R. H. R.; MÁXIMO, V. A.; RODRIGUES, M. C.; ALVES, J. F. **Principais Processos Físico-químicos Utilizados no Tratamento de Lixiviados de Aterro Sanitário**. In CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

CASTILHOS JUNIOR, A.B., DALSSASSO, R. L.; ROHERS, F. **Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado**. Engenharia. Sanitária e Ambiental, v.15, n.4, p 385-392, 2010.

CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MANAÑÓN, E. **Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate**. Waste Management, v.30, p.228-235, 2010.

CASTRO, A. P. **Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando á remoção de carga orgânica recalcitrante.** Dissertação apresentada ao programa de pós - graduação em Engenharia de Edificacoes e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.

CESAR, A.; SILVA, S.L.R.; SANTOS, A.R. **Testes de toxicidade aquática no controle da poluição.** Universidade Santa Cecília – UNISANTA – Santos, São Paulo, 1997.

CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook: Chapter 7: Adsorption mechanisms: The chemistry of organic adsorption on activated carbon.** Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1978. 241-279 p.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** Química. Nova, v.31, n.07, 2008.

DI BERNARDO, L. & DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água – 2ª edição.** Volume 1. São Carlos: RiMa, 2005.

EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ - Brasil).** Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

EL-HENDAWY, A.N.A.; SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S. **Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. colloids and surfaces A: physicochemical and engeneergins aspects,** vol. 180, p.209-221, 2001.

FELICI, E.M. **Coagulação-floculação-sedimentação como Pós-tratamento de Efluente de Sistema Biológico em Batelada Aplicado a Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa.** Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias.** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.

GOTVAN, A.Z.; TISLER, T.; KANCAN, J.Z. **Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate.** Journal of hazardous materials, v.162, p. 1446-1456, 2009.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. (1977). **Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentration in Toxicity Bioassays**. Environmental Science & Technology, Easton, v.11, n.7, p.714-719.

HOSSAKA, A. L. **Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por *stripping***. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento . Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2008.

HUR, J.M.; KIM, S.H. **Combined adsorption and chemical precipitation process for pretreatment or post-treatment of landfill leachate**. Korean J. Chem. Eng, v. 17, n.4, p. 433 – 437, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Apresentada em 2008. Disponível em: www.ibge.gov.br.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**. Ellis Horwood, 1991.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. **Test Methods for activated carbon**. Japanese Standards Association, Tokyo, 1991.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KURNIAWAN, T. A., LO, W. H., CHAN, G. Y. S. **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate**. Journal of Hazardous Materials, v. B129, 2006.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. 2006. Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

KURODA, E. K.; JÚNIOR, E. C. A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

LIMA, L. S. **Sorção de íons metálicos em carvões ativado pulverizados preparados a partir de diferentes resíduos de materiais vegetais**. 2013. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro Oeste. Guarapuava, 2013.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos**. Oecol. Bras. 12(3), p. 355-381, 2008.

MALER, C. L. **Aplicação do processo Fenton a diferentes etapas do tratamento de lixiviados de aterro sanitário** 2013. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; NAVA, Y.F.; MÉNDEZ, A.F.; SÁNCHEZ, A.F. **Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-desnitrification plant**. Journal of Hazardous Materials, v. 156, p, 538-544, 2008.

MARTINS, C. L.; CASTILHOS JR, A.B.; COSTA, R.H.R.; **Desempenho de sistema de tratamento do aterro sanitário com recirculação do efluente**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n.4, -p.401-410, 2010.

MENDES, J.C. **Caracterização dos efluentes líquidos, em termo de ecotoxicidade, gerados na disposição de RSU nos aterros do entorno de Criciúma – SC**. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2004.

MODIN, H.; PERSSON, K. M.; ANDERSSON, A.; VAN., P. M. Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 749-754, Mai. 2011.

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P.G. **Integração de processos físicoquímicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)**. Rev Bras Eng Sanit Amb, v.9, n.4, p. 306-311, 2004.

PARANÁ, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 0070/2009 – CEMA**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Curitiba, 2009.

PARANÁ, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 081/2010 – CEMA**. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Curitiba, 2010.

PARANÁ, Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução no 0086/2013 – CEMA**. Estabelece diretrizes e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, projeto, implantação, operação e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e dá outras providências., Curitiba, 2013.

PETROBRÁS N-2588: **Determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação à *Artemia sp***. CONTEC - Comissão de normas técnicas, 1996.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R.; **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. Atlanta: Georgia Institute of Technology, School of Civil Engineering, 1985.

REGINATTO, V. **Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmun subspicatus* para o estudo de efluentes industriais**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94-126, New York: John Wiley & Sons, 1997.

SAAR, J.H. **Biotestes para efluentes industriais – Ameaça ou solução?** Umwelt – Assessoria ambiental. Artigo técnico, 2002.

SANTOS NETO, P.M.; KOIDE, S.; MATIAS, W.G.; ZANTA, V.M.; CASTILHOS JR, A.B.; FIRTA, I.N.; MAY, M. S. S. **Monitoramento da contaminação provocada por lixiviados de aterros sanitários**. 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.

SCHALCH, V., LOPES, A. A. **Gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos e minimização dos impactos ambientais**, ICTR - Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina 2004.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação de Engenharia da Universidade do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

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

SILVA, R. C. A. **Pós-tratamento de reator biológico aeróbio em batelada de lixiviado de aterro sanitário por processo físico-químico**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

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

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1990. 278 p.

TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. **Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta**. In: Encontro Brasileiro de Adsorção, 4, 2003, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro, 2003 p. 24-31.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (mestrado) – UFRJ Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação

de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

WANG, Z.P.; ZHANG, Z.; LIN, Y.J.; DENG, N.S.; TAO, T.; ZHUO, L. **Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process.** Journal of Hazardous Materials, v.B95, p.153-159, 2002.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. **Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by syngle-step steam pirolysis.** Water Research, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WEI, L.; TAO, H.; QIXING, Z.; SHUGUANG, Z.; FENGXIANG, L. Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalination**, v. 264, n. 1, p. 56-62, Ago. 2010