



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

FLÁVIA KAWAHIGASHI

**APLICABILIDADE DO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO  
DE ATERRO SANITÁRIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO GRANULAR E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

FLÁVIA KAWAHIGASHI

**APLICABILIDADE DO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO  
DE ATERRO SANITÁRIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO GRANULAR 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  
2012

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

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

K22a Kawahigashi, Flávia.

Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica / Flávia Kawahigashi. – Londrina, 2012.  
154 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, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos sólidos – Teses. 2. Chorume – Teses. 3. Aterro sanitário – Lixiviação – Teses. 4. Engenharia sanitária – 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

FLÁVIA KAWAHIGASHI

**APLICABILIDADE DO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO  
GRANULAR 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

---

Profa. Dra Odete Rocha  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

---

Profa. Dra Celia Regina Granhen Tavares  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr Fernando Fernandes  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 24 de setembro de 2012.

*Dedico este trabalho aos meus pais  
que sempre me incentivaram, apoiaram  
nas minhas decisões e que  
trabalharam muito para a realização  
dos meus sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que sempre me guiou e iluminou em todos os momentos da minha vida.

À minha orientadora Profa Dra Emília Kiyomi Kuroda pela amizade, oportunidades e por toda atenção durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais Yoshimi e Irene por tudo que me proporcionaram para o meu crescimento, pelos ensinamentos de valores como respeito e humildade e por todo incentivo.

Ao meu irmão Élio e à minha cunhada Junko que mesmo pela pouca convivência e distância sempre me apoiaram e comemoraram minhas conquistas.

À Camila Maler com quem tive o prazer de trabalhar durante os experimentos da instalação piloto. Pela amizade e pelas valiosas palavras de apoio e incentivo durante os momentos difíceis.

Ao Marcos Mendes sempre prestativo e que me auxiliou muito durante os experimentos. Pelos momentos de descontração e pela sua alegria que com certeza amenizaram as etapas difíceis.

À Anelise Castro pela paciência, dicas e ajuda durante as primeiras análises e nos planejamentos de experimentos.

Aos estagiários Aline, Lais, Lucas, Luiza, Marina, Renan, Vilson e Vitor Hugo pela ajuda quando necessária durante os experimentos.

As ICs Jrs Amanda e Ester que auxiliaram nos cuidados, tratamentos e armazenamento de vidrarias.

Aos técnicos do laboratório André e Carlos sempre muito prestativos e que deram aquela “forcinha”.

Ao amigos do Laboratório de Hidráulica e Saneamento que passaram, entraram recentemente e que ainda permanecem: Amanda, Caio, Cristiane, Eduardo, Francine, Gisela, Jandiara, Leonardo, Rodrigo, Sheedy, Simone, Thais, Victor e Viviane pelos bons momentos e pela amizade que continua.

Ao Departamento de Construção Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo e aos docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina pela oportunidade da realização deste trabalho e por todo aprendizado que colaboraram para minha formação científica e pessoal.

À Profa Dra Odete Rocha e à doutoranda Laira Oliveira do Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar pela ajuda, treinamento e pelas cepas dos microrganismos para a realização dos ensaios de ecotoxicidade.

À Profa Dra Regina Teresa Rosim Monteiro e à doutoranda Tâmara Messias do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP pelos treinamentos para os ensaios de ecotoxicidade e pelas cepas de microrganismos.

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

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

À Prof Dra Liséte Celina Lange da Universidade Federal de Minas Gerais pela realização das análises de carbono.

Às empresas Rio Deserto, Carbomafra, Bonechar, Pelegrini, Bahiacarbon e em especial à Alphacarbo pelas doações de amostras de carvão ativado granular, parceria, colaboração e disponibilização da caracterização do material granular.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

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

E a todos que me ajudaram e apoiaram para a realização de mais uma etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

*"Para mim, metas são o meu mapa  
para a vida que eu quero. Elas tem  
me ajudado a realizar coisas que  
uma vez pensei que eram  
impossíveis"*

*Catherine Pulsifer*

KAWAHIGASHI, Flávia. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica.** 2012. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## RESUMO

O produto da decomposição física, química e biológica da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos resulta na produção de um líquido de coloração escura e altamente poluidor denominado de chorume ou lixiviado/percolado de aterro sanitário. Este lixiviado apresenta uma grande heterogeneidade na sua composição e pode ter como características elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica, compostos de difícil degradação e eventualmente metais. Devido as suas características, este requer um tratamento adequado para que os valores de seus parâmetros físicos, químicos e biológicos atendam aos limites estabelecidos pela legislação vigente e que não cause impactos ao meio ambiente. Dessa forma, este trabalho avaliou a aplicabilidade do pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular – CAG em lixiviado tratado previamente por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados e pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com a utilização do cloreto férrico como coagulante químico. Os ensaios em CAG foram divididos em duas fases. A fase A para a seleção do CAG de maior eficiência dentre os 6 CAGs amostrados; e a fase B para avaliação da eficiência ao longo de sucessivas carreiras de adsorção/filtração com o CAG selecionado na fase A. Os parâmetros monitorados para avaliar a eficiência dos tratamentos foram cor aparente, cor verdadeira, DQO, COT e cloretos. Além disso, foram realizados ensaios de ecotoxicidade com os organismos testes *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia salina* para o lixiviado bruto e os lixiviados produzidos após cada tratamento. Para os lixiviados produzidos após o pós-tratamento por coagulação química foi adicionada uma solução de ácido etilenodiaminotetracético – EDTA para complexação de metais para concentração de até 30 mg.L<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que durante o ensaio de adsorção para a escolha do CAG de maior eficiência, o carvão do filtro 5 – FCAG5 foi o que apresentou o melhor desempenho. Durante a fase B, pode-se constatar a perda de eficiência ao longo dos 4 sucessivos ensaios de adsorção resultando em duração total de 431 h. O lixiviado produzido ao longo desses ensaios evidenciou elevada eficiência do filtro de CAG5 com remoções variando entre 94 e 100% para a cor verdadeira com valor máximo de 8 uH, entre 45 a 76% para a DQO com valor máximo de 167 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e 68% para o COT com valor de 39 mg.L<sup>-1</sup>. Em relação aos ensaios de ecotoxicidade, as respostas de sensibilidade dos organismos-teste utilizados foram diferenciadas em relação aos compostos presentes nos lixiviados, especialmente aos produzidos após coagulação-floculação-sedimentação e adsorção em CAG. Em relação ao fator de toxicidade – FT em *D. magna*, o FT: 200 obtido foi bem superior ao limite estabelecido pela Resolução N<sup>o</sup>. 0070/2009 – CEMA mesmo após adsorção em CAG e adição de EDTA, podendo-se constatar a elevada toxicidade do lixiviado em questão.

**Palavras-chave:** Chorume. Processo adsortivo. Organismo-teste. Ecotoxicidade.

KAWAHIGASHI, Flávia. **Applicability of post-treatment of sanitary landfill leachate by adsorption on granular activated carbon and ecotoxicological assessment.** 154 pages. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## ABSTRACT

The product of physical, chemical and biological decomposing of organic matter in the solid waste results in the production of a liquid dark colored and highly pollutant called landfill leachate. This leachate has a great heterogeneity in its composition and characteristics as high concentrations of ammoniacal nitrogen, organic compounds of difficult degradation and possibly metals. Due to its characteristics, the leachate requires an appropriate treatment for the values of their physical, chemical and biological parameters attend to limits established by environment regulatory agencies and not cause impacts to the environment. Thus, this study evaluated the applicability of post-treatment by adsorption on granular activated carbon – GAC in leachate pretreated by ammonium *stripping* followed by biological treatment and post-treatment by coagulation-flocculation-sedimentation using the ferric chloride as coagulant chemical. Adsorption tests on GAC were divided in two phases. The phase A for the selection of higher efficiency GAC among the six sampled GACs, and phase B to evaluate the efficiency of successive adsorption / filtration tests with the GAC selected in phase A. The parameters monitored to evaluate the efficiency of treatments were true color, apparent color, COD, TOC and chloride. To evaluate the effectiveness of treatments ecotoxicity tests were performed with the test organisms *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Artemia salina* for raw leachate and leachate produced after each treatment. For leachate produced after the post-treatment by chemical coagulation was added a solution of ethylenediaminetetraacetic acid - EDTA for complexation of metals for the concentration of 30 mg.L<sup>-1</sup>. The carbon of filter 5 - FCAG5 showed the best performance in relation to the removal of the apparent color as clogging of the granular media. During 4 successive adsorption experiments of phase B occurred gradual loss of efficiency, resulting in the total duration of 431 hours. The leachate produced showed high efficiency of FCAG5 with removals ranging from 94 to 100% for true color (maximum of 8 uH), between 45 - 76% for COD (maximum of 167 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>) and 68% for TOC (39 mg.L<sup>-1</sup>). About ecotoxicity tests, the responses of sensitivity of test organisms used were different in relation to compounds present in the leachate, especially those produced after coagulation-flocculation-sedimentation and adsorption on GAC. Regarding toxicity factors - FT, in *D. magna*, the FT: 200 obtained was well above the threshold level even after adsorption on GAC and addition of EDTA, that improve the high toxicity of the leachate.

**Keywords:** Adsorptive process. Test-organism. Ecotoxicity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura proposta para o ácido húmico .....	34
<b>Figura 2</b> – Estrutura proposta para o ácido fúlvico.....	35
<b>Figura 3</b> – Foto do reservatório de armazenamento e acondicionamento do lixiviado de estudo com capacidade volumétrica de 5 m <sup>3</sup> .....	
<b>Figura 4</b> - Foto dos reservatórios de <i>stripping</i> de amônia com capacidade volumétrica de 1 m <sup>3</sup> cada .....	78
<b>Figura 5</b> – Foto do reservatório do tratamento biológico na fase aeróbia com capacidade volumétrica de 1 m <sup>3</sup> .....	79
<b>Figura 6</b> – Foto do equipamento Jarteste com o lixiviado após tratamento biológico .....	80
<b>Figura 7</b> - Esquema do sistema de adsorção com escoamento contínuo e escala de bancada .....	84
<b>Figura 8</b> – Fotos de <i>P. subcapitata</i> (a) <i>C. dubia</i> (b), <i>D. magna</i> (c) e <i>A. salina</i> (d) .....	86
<b>Figura 9</b> – Foto dos cultivos de <i>P. subcapitata</i> .....	87
<b>Figura 10</b> – Foto das amostras diluídas (a) e do ensaio em <i>P. subcapitata</i> (b).....	88
<b>Figura 11</b> – Foto das culturas de <i>C. dubia</i> .....	89
<b>Figura 12</b> – Foto da preparação de diluições (a) e amostras em placas de cultivo (b) para a realização do ensaio.....	90
<b>Figura 13</b> – Foto de ovos e náuplios de <i>Artemia salina</i> e do ensaio de ecotoxicidade com <i>A. salina</i> .....	93
<b>Figura 14</b> – Foto do ensaio 20 com dosagem de 250 mg Fe <sup>3+</sup> em pH 4 após 2,5 h de sedimentação .....	100
<b>Figura 15</b> – Foto do lixiviado bruto (a) após tratamento preliminar por <i>stripping</i> de amônica seguido de tratamento biológico (b) e após o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (c) (ponto ótimo – Ensaio 20) .....	101
<b>Figura 16</b> – Foto da coleta das amostras (a) e sistema de filtros de carvão ativado granular (b) .....	102
<b>Figura 17</b> – Foto das amostras compostas dos lixiviados produzidos nos 4 ensaios de adsorção/filtração.....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos no Brasil .....	26
<b>Tabela 2</b> - Sistemas e procedimentos de proteção ambiental e impactos mitigados.....	27
<b>Tabela 3</b> – Características de diferentes tipos de lixiviados .....	31
<b>Tabela 4</b> – Característica físicas e químicas dos lixiviados estudados no Prosab 5 (GOMES <i>et al.</i> , 2006) com valores médios (mín – máx) .....	32
<b>Tabela 5</b> – Quantificação de substâncias húmicas de diversos lixiviados .....	35
<b>Tabela 6</b> – Resumo das eficiências de remoção e valor residual após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação de lixiviados.....	46
<b>Tabela 7</b> – Matérias-primas para a produção de carvão ativado em escala industrial e a quantidade de produção/ano .....	53
<b>Tabela 8</b> – Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade .....	53
<b>Tabela 9</b> - Definição de alguns termos utilizados em ensaios de ecotoxicidade .....	62
<b>Tabela 10</b> - Resumo dos valores de CL50, CE50 e FT obtidos nos ensaios de ecotoxicidade .....	65
<b>Tabela 11</b> - Valores máximos de lançamento permitidos para alguns compostos de acordo com CONAMA 430/2011.....	70
<b>Tabela 12</b> – Valores limites permitidos para corpo receptor Classe 2 .....	71
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros e metodologias utilizadas.....	75
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros de controle operacionais para os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em Jarteste.....	80
<b>Tabela 15</b> - Variáveis e níveis definidos para os planejamento 1 e 2 para as condições de coagulação química .....	81
<b>Tabela 16</b> – Condições de coagulação química dos ensaios 1 - 18 .....	81
<b>Tabela 17</b> – Condições de coagulação química dos ensaios 19 - 22 .....	82
<b>Tabela 18</b> - Códigos das amostras utilizadas nos ensaios de ecotoxicidade .....	85

<b>Tabela 19</b> – Caracterização físico-química do lixiviado bruto .....	94
<b>Tabela 20</b> - Caracterização físico-química dos lixiviados de estudo e após tratamento preliminar por stripping de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados .....	97
<b>Tabela 21</b> - Número de iodo e azul de metileno dos CAGs utilizados nos ensaios de adsorção .....	104
<b>Tabela 22</b> – Valores máximos permitidos segundo o CONAMA 430/2011 para padrões de lançamento de efluentes e quantificação de metais dos lixiviados produzidos após os tratamentos.....	110
<b>Tabela 23</b> – Composição do meio ASM-1 .....	122
<b>Tabela 24</b> - Solução tampão para teste de inibição com <i>P. subcapitata</i> .....	122
<b>Tabela 25</b> - Composição da água reconstituída para <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....	122
<b>Tabela 26</b> - Composição do meio de cultivo no Meio M4 para <i>Daphnia magna</i> .....	123
<b>Tabela 27</b> - Composição da solução salina artificila para <i>Artemia salina</i> .....	124
<b>Tabela 28</b> - Teste populacional em <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....	124
<b>Tabela 29</b> – Teste de variação do pH para <i>Artemia salina</i> .....	125
<b>Tabela 30</b> – Teste da diluição para <i>Artemia salina</i> .....	125
<b>Tabela 31</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado bruto após 24 e 48 h de exposição .....	128
<b>Tabela 32</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado prétratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 e 48 h de Exposição .....	129
<b>Tabela 33</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 e 48 h de exposição .....	130
<b>Tabela 34</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 e 48 h de exposição .....	131
<b>Tabela 35</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 e 48 h de exposição .....	132

<b>Tabela 36</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>C. dubia</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 e 48 h de exposição .....	133
<b>Tabela 37</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado bruto após 24 e 48 h de exposição .....	134
<b>Tabela 38</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado prétratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 e 48 h de exposição .....	135
<b>Tabela 39</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 e 48 h de exposição .....	136
<b>Tabela 40</b> - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 e 48 h de exposição .....	137
<b>Tabela 41</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 e 48 h de exposição .....	138
<b>Tabela 42</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>D. magna</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 e 48 h de exposição .....	139
<b>Tabela 43</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado bruto após 24 h de exposição .....	140
<b>Tabela 44</b> – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado prétratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 h de exposição .....	140
<b>Tabela 45</b> – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 h de exposição .....	140
<b>Tabela 46</b> – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 h de exposição .....	141
<b>Tabela 47</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 h de exposição .....	141

<b>Tabela 48</b> - Resultados do ensaio de toxicidade em <i>A. salina</i> do lixiviado após póstratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 h de exposição .....	142
<b>Tabela 49</b> - Especificações técnicas do carvão selecionado durante a fase A.....	143
<b>Tabela 50</b> – Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio .....	143

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1 -</b>	Influência das condições de mistura rápida na sedimentação .....	43
<b>Gráfico 2 –</b>	Valores de NKT, N-amoniacoal e alcalinidade em função do tempo / Tratamento preliminar por <i>stripping</i> de amônia – Batelada 2.....	95
<b>Gráfico 3 -</b>	Valores de NKT, N-amoniacoal, nitrito, nitrato e DQO em função do tempo/Tratamento biológico por lodos ativados – Batelada 2.....	96
<b>Gráfico 4 –</b>	Valores de cor verdadeira residual (uH) dos ensaios 1 – 22 em ensaios de Jarteste.....	98
<b>Gráfico 5 -</b>	Valores de DQO residual (mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> ) dos ensaios 1 – 22 em ensaios de Jarteste.....	99
<b>Gráfico 6 –</b>	Valores de cor aparente e verdadeira, DQO e cloretos do lixiviado bruto e após os tratamentos realizados e suas respectivas % de remoção.....	101
<b>Gráfico 7 -</b>	Perda de carga dos FCAGs 1 - 6 ao longo de 120 h de experimento .....	103
<b>Gráfico 8 –</b>	Valores de cor aparente residual (uH) para os FCAGs 1-6 em função do tempo .....	103
<b>Gráfico 9 -</b>	Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio I .....	105
<b>Gráfico 10 -</b>	Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio II .....	106
<b>Gráfico 11 -</b>	Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio III .....	106
<b>Gráfico 12 -</b>	Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio IV .....	106
<b>Gráfico 13 –</b>	Valores de cor aparente e verdadeira, DQO, COT e cloretos do lixiviado bruto e após os tratamentos realizados e suas respectivas % de remoção.....	109
<b>Gráfico 14 –</b>	Valoers da concentração efetiva mediana dos diferenes lixiviados que causaram inibição de 50% ao crescimento da alga clorofícea <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .....	111

<b>Gráfico 15 -</b>	Valoers da concentração efetiva mediana dos diferenes lixiviados que causaram mortalidade/imobiliadade de 50% ao organismo <i>Ceriodaphnia dúbia</i> .....	112
<b>Gráfico 16 -</b>	Valoers da concentração efetiva mediana dos diferenes lixiviados que causaram mortalidade/imobiliadade de 50% ao organismo <i>Daphnia magna</i> .....	112
<b>Gráfico 17 -</b>	Valoers da concentração letal mediana dos diferenes lixiviados que causaram mortalidade de 50% ao organismo <i>Artemia salina</i> .....	115
<b>Gráfico 18 -</b>	Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado bruto em diferentes organismos-teste .....	115
<b>Gráfico 19 -</b>	Ensaio de ecotoxicidade – Lixiviado após tratamento preliminar por stripping de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados em diferentes organismos-teste.....	116
<b>Gráfico 20 -</b>	Ensaio de ecotoxicidade – lixiviado após tratamento por coagulaçãfloculação-sedimentação com adição de EDTA em diferentes organismos-teste.....	116
<b>Gráfico 21 -</b>	Ensaio de ecotoxicidade – lixiviado após pós-tratamento por adsorção em CAG com adição de EDTA em diferentes organismos-teste .....	116
<b>Gráfico 22 –</b>	Fator de toxicidade – FT dos organismos-teste no lixiviado bruto e lixiviados produzidos após várias etapas do tratamento.....	118
<b>Gráfico 23 –</b>	Teste populacional em <i>Ceriodaphnia dubia</i> – interferência do no de adultos na reprodução .....	124
<b>Gráfico 24 –</b>	Teste de variação do pH em <i>Artemia salina</i> .....	125
<b>Gráfico 25 –</b>	Teste da diluição em <i>Artemia salina</i> .....	126
<b>Gráfico 26 –</b>	Teste do cloreto em <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....	126
<b>Gráfico 27 –</b>	Teste do cloreto em <i>Daphnia magna</i> .....	126
<b>Gráfico 28 –</b>	Teste do cloreto em <i>Artemia salina</i> .....	127

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	37
Equação 2 .....	39
Equação 3 .....	39
Equação 4 .....	39
Equação 5 .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BIO	Lixiviado pré-tratado por <i>stripping</i> seguido de tratamento biológico
CAG	Em ensaios de adsorção _ Carvão ativado granular
CAG	Em ensaios de ecotoxicidade _ Amostra composta do lixiviado pós-tratado por adsorção em CAG no Ensaio I sem EDTA
CAGE	Amostra composta do lixiviado pós-tratado por adsorção em CAG
no	Ensaio I com EDTA
CFS	Lixiviado pós-tratado por coagulação-floculação-sedimentação
CFSE	Lixiviado pós-tratado por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA
CL50	Concentração letal mediana
CE50	Concentração efetiva mediana
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CTR	Central de tratamento de resíduos
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
ENGES	Engenharia de edificações e saneamento
FCAG	Filtro de carvão ativado granular
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloreto férrico hexahidratado
FT	Fator de toxicidade
Gfloc	Gradiente médio de velocidade de floculação
Gmr	Gradiente médio de velocidade de mistura rápida
HCl	Ácido clorídrico
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry
LIX	Lixiviado bruto

NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NI	Número de iodo
NKT	Nitrogênio Kjeldahl Total
OD	Oxigênio dissolvido
Org	Organismos
PAC	Hidróxi-cloreto de poli alumínio
pH	Potencial hidrogeniônico
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
RPM	Rotações por minuto
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente
SUDERSHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
SF	Sólidos fixos
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
Tfloc	Tempo médio de floculação
Tmr	Tempo médio de mistura rápida
uH	Unidade de Hazen
VS	Velocidade de sedimentação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3</b>	<b>COMPOSTOS RECALCITRANTES</b> .....	<b>33</b>
<b>3.4</b>	<b>TRATAMENTO DO LIXIVIADO</b> .....	<b>36</b>
<b>3.4.1</b>	<i>Stripping</i> de amônia .....	<b>36</b>
<b>3.4.2</b>	Tratamento biológico .....	<b>38</b>
<b>3.4.3</b>	Tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação .....	<b>40</b>
<b>3.4.4</b>	Trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa da UEL .....	<b>47</b>
<b>3.5</b>	<b>ADSORÇÃO</b> .....	<b>49</b>
<b>3.5.1</b>	<b>CARVÃO ATIVADO</b> .....	<b>50</b>
<b>3.5.2</b>	Propriedades do carvão ativado .....	<b>52</b>
<b>3.5.3</b>	Produção do carvão ativado .....	<b>54</b>
<b>3.5.4</b>	Aplicação do carvão ativado no tratamento de lixiviados .....	<b>57</b>
<b>3.6</b>	<b>ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE</b> .....	<b>59</b>
<b>3.6.1</b>	Organismos utilizados em ensaios de ecotoxicidade .....	<b>67</b>
<b>3.7</b>	<b>ASPECTOS LEGAIS EM RELAÇÃO AO LIXIVIADO</b> .....	<b>69</b>
<b>3.8</b>	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>73</b>
<b>4.1</b>	<b>LIXIVIADO DE ESTUDO</b> .....	<b>73</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICA e QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO e DO LIXIVIADO TRATADO</b> .....	<b>74</b>
<b>4.3</b>	<b>AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO LIXIVIADO BRUTO E APÓS TRATAMENTO</b> .....	<b>76</b>

4.4	TRATAMENTO PRELIMINAR POR <i>STRIPPING</i> DE AMÔNIA SEGUIDO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODOS ATIVADOS.....	77
4.5	TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO.....	79
4.6	PÓS-TRATAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG .....	82
4.6.1	Fase A: Seleção do carvão ativado granular – CAG.....	82
4.6.2	Fase B: Avaliação da eficiência da adsorção no CAG selecionado após sucessivas carreiras de adsorção/filtração .....	84
4.7	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE.....	85
4.7.1	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .....	86
4.7.2	<i>Ceriodaphnia dubia</i> .....	88
4.7.3	<i>Daphnia magna</i> .....	90
4.7.4	<i>Artemia salina</i> .....	91
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	94
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO .....	94
5.2	TRATAMENTO PRELIMINAR POR <i>STRIPPING</i> DE AMÔNIA SEGUIDO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODOS ATIVADOS.....	94
5.3	TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO.....	98
5.4	PÓS-TRATAMENTO POR ASORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR - CAG .....	102
5.4.1	Fase A: Seleção do carvão ativado granular – CAG.....	102
5.4.2	Fase B: Avaliação da eficiência da adsorção no CAG selecionado após sucessivas carreiras de adsorção/filtração .....	105
5.5	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE.....	111
6	CONCLUSÕES .....	119
7	RECOMENDAÇÕES .....	121

<b>ANEXO 1</b> .....	122
<b>ANEXO 2</b> .....	124
<b>ANEXO 3</b> .....	143
<b>ANEXO 4</b> .....	143
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	144

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O crescimento da população juntamente com uma maior demanda de consumo de produtos, em virtude da mudança de hábitos da sociedade pelo desenvolvimento de novas tecnologias e também pelo caráter consumista do mundo moderno tem contribuído para o aumento da geração de resíduos sólidos.

Segundo a mais recente Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (IBGE, 2008), o Brasil produz diariamente cerca de 260 mil toneladas de resíduos por dia, sendo que estes são dispostos no solo na forma de aterros sanitários, aterros controlados e lixões.

No Brasil, a disposição final desses resíduos em aterros sanitários apresenta-se como a forma mais viável, principalmente devido ao baixo custo. Porém o problema mais grave relacionado à poluição do meio ambiente refere-se ao manejo e tratamento do produto da decomposição física, química e biológica da matéria orgânica presente nesses resíduos, o qual devido a própria umidade e a água da chuva que percola o meio sólido, resulta na produção de um líquido de coloração escura e altamente poluidor denominado de chorume ou lixiviado/percolado de aterro sanitário.

Este lixiviado apresenta uma grande heterogeneidade na sua composição e pode ter como características elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, cloretos, matéria orgânica, compostos orgânicos de difícil degradação, tais como as substâncias húmicas e metais. Devido as suas características, este requer tratamento adequado para que os valores dos seus parâmetros físicos, químicos e biológicos atendam aos limites estabelecidos pela legislação vigente e não cause impactos ao meio ambiente.

No Brasil, a forma de tratamento mais comum desses lixiviados é de natureza biológica, porém os processos biológicos não são eficientes no tratamento de parte dos lixiviados de aterros que apresentam grande quantidade de compostos recalcitrantes/refratários (KURNIAWAN *et al.*, 2006; AMOKRANE *et al.*, 1997; MARAÑÓN *et al.*, 2007; RIVAS *et al.*, 2004; WISZNIOWSKI *et al.*, 2006) e/ou de compostos tóxicos aos microrganismos o que demanda assim a associação de processos complementares de tratamento para esse tipo de efluente.

Nesta perspectiva, o emprego adicional de processos físicos e químicos a exemplo dos que compõe a técnica de tratamento por coagulação-floculação-sedimentação em lixiviados tratados previamente por *stripping* de amônia e lodos ativados 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). No entanto, esse sistema de tratamento ainda não é capaz de remover a cor verdadeira e a DQO recalcitrante presente no lixiviado aos níveis exigidos pela legislação vigente ou adequá-lo de forma que não cause impactos ao meio ambiente, considerando as condições de enquadramento para classificação de corpos de água doce. Assim, faz-se necessária a investigação de técnicas ou processos alternativos para pós-tratamento desses lixiviados como a adsorção em carvão ativado granular.

Por outro lado, sabe-se que as análises físicas e químicas não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao meio ambiente. No capítulo IV da Resolução nº 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA referente às condições e padrões de lançamento de efluentes, é estabelecido nos § 1 e 2 do Artigo 34 que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente e que os critérios de toxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados utilizando organismos aquáticos.

Nesse contexto, é importante que a avaliação dos sistemas de tratamento seja feita em função da caracterização física, química e microbiológica e de toxicidade dos efluentes de forma a assegurar a sua qualidade mantendo-se o equilíbrio do meio ambiente e preservando a vida aquática.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a eficiência da adsorção em carvão ativado granular em relação à remoção de cor verdadeira, DQO, COT e toxicidade como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário tratado previamente por *stripping* de amônia, seguido de tratamento biológico por lodos ativados em bateladas sequenciais e pós-tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar o carvão ativado granular - CAG e avaliar a eficiência da adsorção após sucessivas carreiras de adsorção/filtração;
- Avaliar a toxicidade do lixiviado bruto e dos lixiviados produzidos após cada tratamento com a utilização dos organismos-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Cariodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia salina*.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES

Dentre vários fatores, o crescimento da população aliado ao seu processo de desenvolvimento, ao aumento do poder aquisitivo e à elevação dos patamares de consumo movidos pela busca de um maior conforto, tem contribuído para a crescente geração dos resíduos sólidos. As características físicas, químicas e biológicas desses resíduos variam de acordo com a sua fonte ou atividade geradora e os fatores econômicos e sociais refletem na qualidade e também na quantidade da geração desses resíduos.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, por meio da norma NBR 10.004 (2004) define os resíduos sólidos como sendo *“os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades 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 classificação dos resíduos sólidos de acordo com a NBR 10.004 (2004) baseia-se na identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e também de suas características e constituintes, cujo impacto à saúde e ao meio ambiente são conhecidos. De acordo com essa norma, os resíduos são classificados em:

- **Resíduos Classe I – Perigosos:** são os resíduos que apresentam periculosidade, ou seja, característica apresentada por um resíduo que em função de suas propriedades pode apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente ou que apresentam algumas das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.
- **Resíduos Classe II – Não perigosos:** nessa classe de resíduos se enquadram os restos de alimentos, resíduos de madeira, materiais têxteis, sucata de metais, papel, papelão.

- **Resíduos Classe II A – Não inertes:** são os resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I – Perigosos ou de Classe II B – Inertes. Podem apresentar propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- **Resíduos Classe II B – Inertes:** são os resíduos que quando amostrados e submetidos a um contato dinâmico e estático em água destilada ou deionizada não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto os aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor.

Segundo a mais recente Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2008), os vazadouros a céu aberto conhecido como “lixões” ainda são o destino final da maioria dos resíduos sólidos domiciliares nas cidades brasileiras. 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: Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 1989/2008, IBGE

Em agosto de 2010 foi aprovada e publicada a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Esse documento contém as diretrizes para a gestão, gerenciamento e manejo dos resíduos sólidos. Ela impõe que os municípios brasileiros têm 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).

A NBR 8419 (1992) define o aterro sanitário como sendo uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. O aterro sanitário utiliza princípios de Engenharia para confinar os resíduos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra após a conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, quando necessário.

A preferência pela utilização de aterros sanitários deve-se ao fato de serem hoje, a forma de disposição final mais viável dentro da realidade brasileira, tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista 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).

Alguns dos principais aspectos para a concepção de um aterro sanitário e os impactos mitigados por esta técnica são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Sistemas e procedimentos de proteção ambiental e impactos mitigados

Sistemas e procedimentos de proteção ambiental	Impactos mitigados
Seleção de áreas de implantação do empreendimento adequadas que respeitem condicionantes ambientais para a preservação do meio físico, biológico e antrópico	Riscos de poluição e contaminação do meio ambiente e prejuízos à saúde pública
Deposição planejada, ordenada e controlada de resíduos sólidos	Redução do impacto visual e dispersão de resíduos e partículas pela ação do vento
Execução de barreiras no entorno da massa de resíduos sólidos confinada visando à redução da geração de lixiviado e a sua contenção	Redução da taxa de geração de lixiviado e liberação de gases
Confinamento dos resíduos em células sanitárias por meio da compactação dos resíduos e sua cobertura diária com solo ou outro material alternativo	Redução da proliferação de macro vetores como moscas, mosquitos e roedores
Execução de sistemas de drenagem e tratamento de emissões gasosas e do lixiviado gerado	Redução de riscos de contaminação química e biológica do solo, águas e ar
Isolamento da área e controle da entrada de pessoas	Redução de riscos de acidentes e de contaminação direta de pessoas estranhas a operação do aterro sanitário
Execução de sistemas de drenagem de águas pluviais, temporário e definitivo	Redução da infiltração de águas de chuva e de erosão da superfície e taludes do aterro
Sistemas de monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas	Controle do risco de contaminação possibilitando a adoção imediata de plano de remediação caso seja necessário

Fonte: Zanta *et al.* (2006)

Segundo Castilhos Jr *et al.* (2003), o processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos é um fenômeno constituído por fatores físicos,

químicos e biológicos que são catalisados pela água, que está presente nos próprios resíduos e pela água das precipitações que ocorrem quando estes são dispostos em aterros sanitários. A degradação dos resíduos sólidos urbanos em um aterro sanitário causa:

- Fenômenos de dissolução dos elementos minerais presentes nos resíduos;
- Bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas;
- Carreamento pela água de percolação de partículas finas e do material solúvel.

No que diz respeito à legislação em torno da implantação de aterros sanitários no Paraná, a Resolução conjunta nº 01/2006 do CEMA/IAP/SUDERSHSA estabelece requisitos, critérios técnicos e procedimentos para a impermeabilização de áreas destinadas a implantação de aterros sanitários, visando a proteção e a conservação dos solos e das águas subterrâneas.

De acordo com essa resolução, para a implantação de aterros sanitários deverão ser submetidos ao processo de licenciamento ambiental, nos termos da referida resolução e dos demais dispositivos legais cabíveis. Os requisitos mínimos que devem ser atendidos para a implantação de um aterro sanitário dependem, por exemplo, do tipo de solo e também de acordo com o número de habitantes do município para a implantação do modelo do aterro, no caso de valas pequenas, trincheiras ou células.

De acordo com o Artigo 4º, todos os aterros sanitários deverão ser projetados para uma vida útil de no mínimo dez anos, devendo-se paralelamente viabilizar o programa de coleta seletiva municipal, visando assim o aumento da vida útil do aterro, bem como o incentivo de parcerias com associações ou cooperativas de agentes ambientais de coleta seletiva, focando sua inserção social através de projetos sócio-econômico.

Em aterros de valas destinadas às pequenas cidades, por exemplo, após a conclusão da sua vida útil, os aterros deverão ser adequados para operarem em sistemas de células, na mesma área, minimizando o custo de aquisição de nova área, eliminando os impactos ambientais em outras áreas. Já em relação ao efluente final gerado (lixiviado) deverá ser adotado, independentemente do sistema de tratamento proposto, processo de recirculação de 100% do efluente gerado para a massa do resíduo já existente, mantendo-se um sistema de tratamento em circuito fechado.

### 3.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Os resíduos sólidos acumulados em aterros sanitários sob a influência de agentes como a chuva e microrganismos é objeto de reações complexas, constituídas por várias reações físicas, químicas e biológicas. Além da dissolução dos elementos minerais e do carreamento pela água de percolação das finas partículas e do material solúvel, ocorre também a degradação dos resíduos sólidos pela bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas. O conjunto desses fenômenos conduz à geração de metabólitos gasosos e ao carreamento pela água de diversos tipos de moléculas, as quais originam os vetores da poluição dos aterros sanitários: o biogás e o lixiviado (CASTILHOS JR *et al.*, 2003).

O lixiviado é um líquido de coloração escura que também é denominado de percolado ou chorume. Esse líquido pode apresentar como características altas concentrações de nitrogênio amoniacal, cloretos, matéria orgânica, compostos orgânicos de difícil degradação, como por exemplo, as substâncias húmicas e eventualmente metais.

Após os resíduos serem depositados em aterros é iniciado o processo de decomposição. De acordo com Pohland e Harper (1985), a degradação dos resíduos sólidos é composta por cinco fases distintas e sequenciais em função do tempo.

- Fase I: Ajustamento inicial. Esta fase está associada à disposição recente de resíduos e pelo acúmulo de umidade no aterro. Os componentes orgânicos biodegradáveis dos resíduos começam a sofrer a decomposição microbiana em condições aeróbias;
- Fase II: Transição. Ocorre a transição da fase aeróbia para a fase anaeróbia. Uma tendência para condições redutoras é estabelecida, de acordo com a mudança dos aceptores de elétrons de oxigênio para nitratos e sulfatos e substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono. No final dessa fase, as concentrações de DQO e ácidos orgânicos voláteis aparecem pela primeira vez no lixiviado;
- Fase III: Formação de ácidos. A hidrólise dos resíduos depositados, seguida pela conversão microbiológica dos compostos orgânicos biodegradáveis, resulta na produção dos ácidos graxos voláteis. É observado também uma redução do valor

do pH. Há o consumo de nutrientes, como o nitrogênio e fósforo, em função do crescimento dos microrganismos associados à produção de ácidos;

- Fase IV: Fermentação metanogênica. Os produtos intermediários formados durante a formação dos ácidos são convertidos em metano e dióxido de carbono. O valor do pH é elevado sendo controlado pela capacidade tampão do sistema bicarbonato, que conseqüentemente suporta o crescimento das bactérias metanogênicas. O potencial de óxido-redução do sistema encontra-se em valores baixos e há um importante consumo de nutrientes. Os sulfatos e nitratos são reduzidos a sulfito e amônia, respectivamente. Os metais são removidos do lixiviado por complexação e precipitação;
- Fase V: Maturação final. A concentração de substrato e nutrientes disponíveis torna-se limitante e a atividade microbiológica atinge um relativo adormecimento. A produção de gases diminui e o lixiviado apresenta baixa carga orgânica. O oxigênio e espécies oxidadas podem aparecer lentamente, observando-se um aumento no potencial redox. Pode ocorrer a degradação da matéria orgânica resistente à biodegradação e pode haver a possível formação de ácidos húmicos.

A duração das fases descritas depende de diversos fatores, como por exemplo, o tamanho do aterro, a forma de gerenciamento, os tipos de resíduos que são depositados e o clima.

O lixiviado pode conter matéria orgânica dissolvida ou solubilizada, nutrientes, produtos da digestão anaeróbia dos resíduos, metais pesados além de microrganismos. De acordo com Crhistensen *et al.* (2001) o lixiviado pode conter os seguintes grupos de poluentes:

- Matéria orgânica dissolvida representada pela Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO, Demanda Química de Oxigênio – DQO, Carbono orgânico total – COT, incluindo também os ácidos fúlvicos e húmicos;
- Macropoluentes inorgânicos como:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ ;
- Metais pesados como: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn;
- Compostos xenobióticos provenientes de residências e indústrias químicas e que estão presentes em baixas concentrações (geralmente em concentrações menores que  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Esses compostos incluem hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados;

- Outros compostos que podem ser encontrados nos lixiviados são: boro, arsênio, bário, lítio que são geralmente encontradas em baixíssimas concentrações.

Os principais parâmetros utilizados para a caracterização do lixiviado são: Carbono Orgânico Total – COT, Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO, Demanda Química de Oxigênio – DQO, Nitrogênio Kjeldahl Total – NKT, Nitrogênio amoniacal, ácidos orgânicos voláteis, pH, alcalinidade, série de sólidos, cloretos e metais pesados.

A DBO é a medida da quantidade de oxigênio consumida na oxidação biológica da matéria orgânica. Já na DQO mede-se o consumo de oxigênio para a oxidação da matéria orgânica por meio de um agente químico (GOMES *et al.*, 2006). A relação DBO/DQO tem sido utilizada como um indicador de biodegradabilidade do lixiviado. Para aterros jovens, os valores dessa razão variam entre 0,5 – 0,8, pois uma fração considerável de DQO corresponde aos ácidos graxos voláteis. Já para os aterros antigos esses valores diminuem para uma razão de 0,04 – 0,08, pois a maior parte dos compostos biodegradáveis já foi degradada, resultando em predominância de compostos recalcitrantes que são as substâncias de difícil degradação (LANGE, AMARAL, 2009). Portanto, a biodegradabilidade diminui à medida que a idade do aterro aumenta.

A Tabela 3 mostra as características de lixiviados de aterros de diferentes estágios de acordo com Kurniawan *et al.* (2006).

Tabela 3 – Características de diferentes tipos de lixiviados

Tipo de lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade (anos)	< 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 <sup>-1</sup> )	> 15	3- 15	< 3
N-NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	< 400	NA	> 400
COT/DQO	< 0,3	0,3 – 0,5	> 0,5
Nitrogênio Kjehdal (g.L <sup>-1</sup> )	0,1 - 2	--	--
Metais pesados (mg.L <sup>-1</sup> )	>2	<2	<2

Fonte: Kurniawan *et al.* (2006)

NA: não avaliado

Já a Tabela 4 mostra as características físicas e químicas dos lixiviados estudados no Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - Prosab 5 (GOMES *et al.*, 2006), podendo-se observar a grande variabilidade de seus parâmetros de acordo com a idade do aterro.

Tabela 4 – Característica físicas e químicas dos lixiviados estudados no Prosab 5 (GOMES *et al.*, 2006) com valores médios (mín – máx)

Parâmetros	Londrina	Morro do Céu	João Pessoa	Belo Horizonte	Gramacho	Gericinó	Experimental UNB	Muribeca	São Leopoldo
Idade em 2008 (anos)	33	25	6	21	30	21	--	23	--
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	4227 (2558 - 5395)	4618 (477 - 6105)	10770 (8200 - 14291)	6115 (672 - 8272)	8607 (2800 - 24000)	5613 (1350 - 9000)	1391 (272 - 4540)	7443 (4976 - 11593)	5129 (589 - 13048)
pH	--	(7,5 - 8,5)	(8 - 8,6)	(8,0 - 8,6)	(7,7 - 9,1)	(7,4 - 9,0)	(6,9 - 9,3)	(7,6 - 8,7)	(7 - 9)
Cor (uC)	--	3158 (1148 - 6200)	--	--	4129 (240 - 13400)	2275 (302 - 9500)	--	10089 (6115 - 14535)	--
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	111 (42 - 248)	600 (158 - 1414)	3638 (3516 - 3760)	124 (20 - 260)	361 (118 - 857)	279 (106 - 2491)	--	2788 (467 - 4526)	3211 (115 - 7830)
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	2151 (931 - 3306)	1525 (685 - 1913)	12924 (3244 - 25478)	2739 (1504 - 3089)	2767 (804 - 4255)	1623 (672 - 2592)	1820 (170 - 5210)	4750 (2102 - 8416)	5141 (9777 - 1319)
NKT (mg.L <sup>-1</sup> )	821 (458 - 1081)	--	--	1352 (581 - 1716)	1187 (420 - 3122)	10001 (728 - 2774)	139 (67 - 241)	--	1225 (210 - 3896)
N-amoniacoal (mg.L <sup>-1</sup> )	713 (373 - 1110)	903 (677 - 1394)	2004 (1024 - 2738)	1175 (527 - 1716)	1547 (76 - 3565)	1323 (68 - 2630)	98 (5 - 274)	1492 (697 - 2052)	826 (136 - 1803)
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	--	<0,01	238 (176 - 288)	--	0,3 (0,02 - 2,4)	0,22 (0,01 - 2,29)	1 (0 - 7)	--	0,25 (0,1 - 0,5)
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	--	--	10 (7,7 - 13)	--	1,6 (0,1 - 6,2)	0,89 (0,1 - 3,1)	41 (3,3 - 104)	--	15 (2,9 - 32)

-- Não avaliado

### 3.3 COMPOSTOS RECALCITRANTES

De acordo com Silva (2002), o termo recalcitrância está relacionado à dificuldade ou a impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza. Os microrganismos são os principais responsáveis pelos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, e a sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é um indicativo de sua recalcitrância ou persistência no meio ambiente. Essas substâncias podem oferecer dificuldade à biodegradação em função de alguns fatores como:

- Possuir estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- Exercer 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.

A recalcitrância do lixiviado pode ser associada à presença de substâncias húmicas, descritas como as responsáveis pela coloração escura do lixiviado, e por isso, é comumente correlacionada ao parâmetro de cor verdadeira.

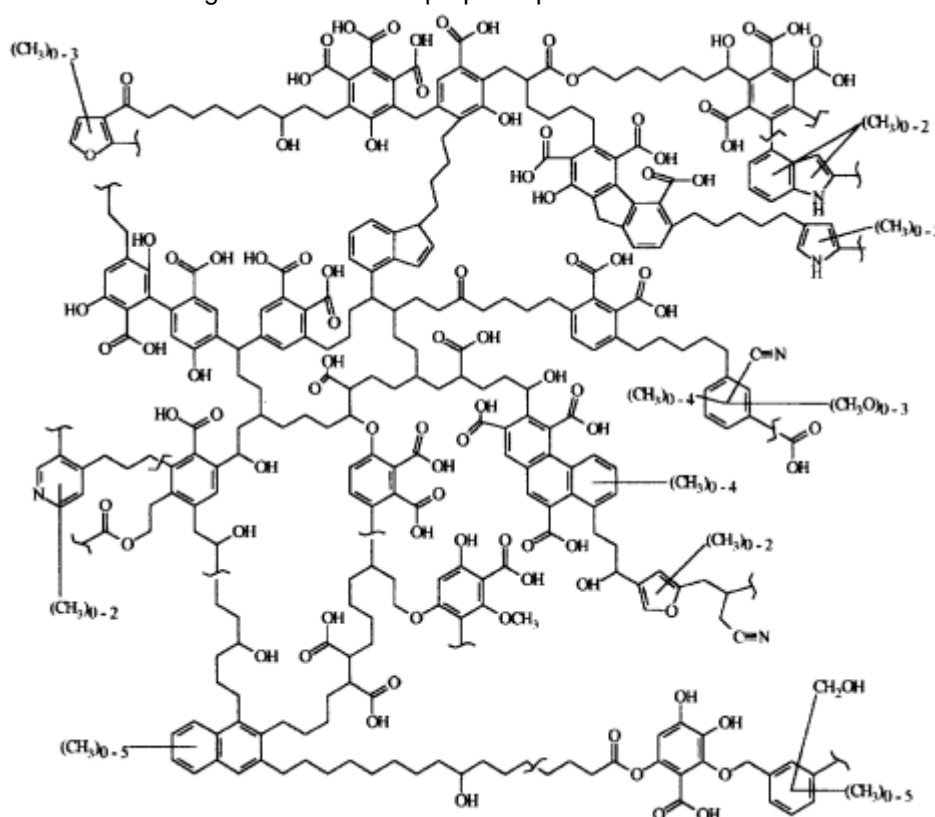
Além da coloração escura, essas substâncias possuem elevado peso molecular, estrutura química complexa e indefinida e são resultantes da decomposição de vegetais e animais. São macromoléculas polifuncionais que alteram as suas conformações devido às interações que ocorrem entre os grupos funcionais presentes na estrutura. A sua estrutura é composta por carbono, oxigênio, hidrogênio e algumas vezes pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre (JONES, BRYAN, 1998; ROCHA, ROSA 2003). As substâncias húmicas são classificadas em três classes em função da sua solubilidade:

- O ácido húmico é a fração das substâncias húmicas solúvel em meio alcalino e precipita pela acidificação;
- O ácido fúlvico permanece em solução quando o meio alcalino é acidificado;
- A humina é a fração insolúvel tanto em álcali quanto em ácido.

Estruturalmente, as três frações húmicas são semelhantes, diferindo no peso molecular e na quantidade de grupos funcionais. O ácido fúlvico é o que apresenta menor peso molecular, maior quantidade do percentual de oxigênio e menor de carbono e nitrogênio do que as outras frações húmicas (Toledo, 1971 *apud* DI BERNARDO, DANTAS, 2005)

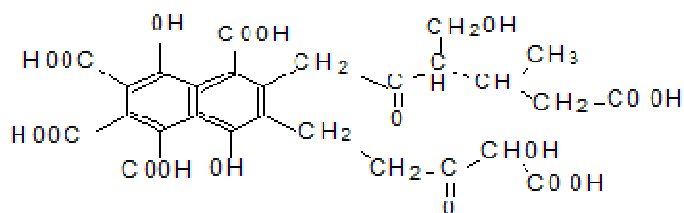
Devido a sua complexidade, não há ainda uma definição funcional ou sistemática para as substâncias húmicas, pois estas são constituídas de uma mistura polidispersa de muitas substâncias com diferente natureza química e apresenta diferentes graus de polimerização (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). A Figura 1 e Figura 2 ilustram as estruturas propostas para os ácidos húmico e fúlvico, respectivamente.

A Figura 1 – Estrutura proposta para o ácido húmico



Fonte: JONES, BRYAN, 1998

Figura 2 – Estrutura proposta para o ácido fúlvico



Fonte: Di Bernardo e Dantas (2005)

Para facilitar o estudo dessa complexa mistura de macromoléculas, estas substâncias podem ser caracterizadas pelo fracionamento em diferentes tamanhos moleculares com a utilização de unidades de ultrafiltração - UF. O fracionamento por UF em filtros de membrana adequados é em princípio o método mais simples para o estudo das substâncias húmicas (DI BERNARDO, DANTAS, 2005)

Huo *et al.* (2008) quantificaram substâncias húmicas de lixiviados de diferentes idades. A Tabela 5, mostra os valores para esta quantificação. Pode-se verificar, que para o lixiviado novo, houve a predominância de huminas com aproximadamente 76% e com a evolução da idade do lixiviado produzido essa predominância parece ser redistribuída para as demais formas de substâncias húmicas.

Tabela 5 – Quantificação de substâncias húmicas de diversos lixiviados

Amostra	Ácidos húmicos (%)	Ácidos fúlvicos (%)	Humina (%)
Lixiviado novo	0,4	23,3	76,4
Lixiviado médio	13,6	40,4	47,1
Lixiviado antigo	44,1	48,9	7

Fonte: Huo *et al.* (2008)

Moraiva (2010) determinou a concentração de substâncias húmicas do lixiviado bruto, do efluente após tratamento por processo oxidativo avançado/Fenton, e do lodo gerado após o tratamento. O lixiviado em questão foi proveniente do aterro de Belo Horizonte – MG que esteve em operação por 33 anos sendo desativado em 2008. Os resultados revelaram que da quantidade total de substâncias húmicas, 70% corresponderam à fração de ácidos fúlvicos seguido pela quase totalidade restante de ácidos húmicos. No efluente gerado após o tratamento, dentre as espécies de substâncias húmicas foi constatado 99,2% de ácidos fúlvicos neste efluente, enquanto que os ácidos húmicos representaram 0,6%. Na caracterização do lodo gerado no tratamento os percentuais de ácidos fúlvicos e húmicos foram de 80 e 16,3%, respectivamente, sendo compatíveis com o percentual encontrado no

lixiviado bruto, resultado da adsorção destas substâncias quando ainda no início da reação de oxidação.

De acordo com Kang *et al.* (2002) com o aumento da idade do aterro, há um aumento da quantidade de compostos aromáticos e o tamanho molecular das substâncias, ou seja, à medida que a idade do aterro aumenta, o seu grau de humificação é maior.

### **3.4 TRATAMENTO DO LIXIVIADO**

O tratamento desse tipo de efluente é um dos grandes desafios no gerenciamento de aterros sanitários, devido a alta heterogeneidade e variabilidade de suas características ao longo do tempo e à presença de compostos recalcitrantes, o que dificulta a adoção de um sistema eficiente para seu tratamento.

Existem várias técnicas aplicadas para o tratamento do lixiviado. Entre elas podem ser citadas o tratamento biológico, o tratamento físico e químico. O tratamento biológico pode ser realizado por processos aeróbios, anaeróbios e facultativos. Já as técnicas de tratamento físicos e químicos incluem entre outros, a coagulação-floculação-sedimentação, os processos oxidativos químicos avançados, separação por membranas e adsorção os quais tem-se mostrado relativamente eficientes para a remoção de compostos recalcitrantes quando associada a um tratamento biológico.

Vale ressaltar que a técnica mais apropriada a ser empregada para o tratamento desse tipo de efluente, depende das características do mesmo e da qualidade do efluente que se deseja obter considerando as condições finais de lançamento e disposição no meio ambiente.

#### **3.4.1 *Stripping* de amônia**

O processo de *stripping* de amônia é uma técnica de tratamento utilizada para a remoção do nitrogênio amoniacal. Este processo consiste na volatilização da amônia livre presente na fase líquida, através do contato com o ar.

A perda de amônia livre para o ar atmosférico ocorre em consequência de uma tendência natural de suas concentrações nos meios líquido e gasoso entrarem em equilíbrio. Quando se trata de lagoas ou reservatórios de *stripping*, o tratamento por esse tipo de processo pode ser otimizado forçando a exposição do meio líquido ao meio gasoso por meio de agitação ou por aeração controlada (HOSSAKA, 2008).

De acordo com Baird (2000) em soluções aquosas, o nitrogênio amoniacal pode ser encontrado nas seguintes formas: amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) ou íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). O equilíbrio das formas de nitrogênio amoniacal está ligado ao pH e à temperatura na fase líquida, sendo expressa pela seguinte equação:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

$[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$  = concentração total de nitrogênio amoniacal

Ka = constante de ionização máxima para a amônia

$\text{pKa} = 4 \times 10^{-8} \times t^3 + 9 \times 10^{-5} \times t^2 - 0,0356 \times t + 10,072$

t = temperatura em °C

A realização do tratamento preliminar por *stripping* de amônia é de grande interesse, uma vez que além de reduzir a toxicidade do lixiviado bruto possibilitando assim seu tratamento por processos biológicos, este possui em geral valores de pH elevados, o que torna desnecessária a adição de alcalinizantes para ajuste do pH diminuindo gastos com produtos químicos.

Silva (2002) estudou a remoção do teor de amônia presente em lixiviado, com o emprego da técnica do arraste com ar, em pH elevado, com o objetivo de remover a toxicidade. Com esse tratamento foi possível alcançar remoções de 100% após 96 h de operação obtendo-se efeito tóxico nulo para o organismo *A. salina*.

Caetano (2009) realizou o tratamento do lixiviado por meio de ensaios de batelada em reator de chicanas, precedidos por ensaios de bancada que empregaram teste de jarros. As variáveis testadas para o monitoramento do tratamento foram a concentração inicial de nitrogênio amoniacal e vazão de recirculação do lixiviado. Para um tempo de detenção hidráulica de 12 dias, a remoção de nitrogênio amoniacal variou de 27 a 52%. Verificou-se que a eficiência

do tratamento foi diretamente relacionada com a temperatura, sendo que para temperaturas superiores a 20° C foram obtidas melhores eficiências.

Queiroz e colaboradores (2011) estudaram a aplicação do tratamento por *stripping* como um pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando à remoção da carga de amônia antes da realização do tratamento biológico. No tratamento foram utilizados um reator submetido à agitação mecânica (reator 1) e outro submetido à aeração com bolhas gasosas (reator 2). Pelos resultados obtidos, ambos os reatores mostraram-se adequados na utilização do pré-tratamento. As taxas de remoção do reator 1 e reator 2 variaram entre 3,5 e 3,6 mg. N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e entre 3,2 e 3,3 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao longo desse tratamento, também foi observada uma redução na concentração de matéria orgânica na forma de Carbono orgânico total - COT com remoções que variaram entre 26 e 34 %.

A utilização de *stripping* de amônia é um método eficiente para a remoção de N-amoniaco. No entanto, deve-se considerar que o lançamento de amônia no ar pode causar danos ao meio ambiente e à saúde pública.

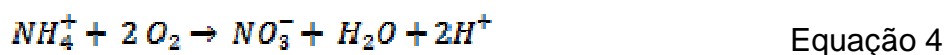
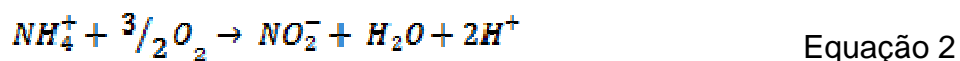
### 3.4.2 Tratamento biológico

O lixiviado contém altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Como consequência, podem ocorrer vários problemas ambientais se este for descartado sem nenhum tipo de tratamento, possibilitando entre outros, a ocorrência de crescimento de algas, diminuição do oxigênio dissolvido, além de ser tóxico aos organismos da biota aquática. Dentre as tecnologias existentes para a remoção do nitrogênio amoniacal, destaca-se o tratamento biológico (FERNANDES, *et al.*, 2006).

O objetivo do tratamento biológico aeróbio é transformar os constituintes orgânicos em compostos estáveis, com remoção eficiente de DQO, DBO e nitrogênio amoniacal. Nesse caso, a função da Engenharia é aperfeiçoar as condições do meio para que o tratamento aconteça da maneira mais eficaz possível. Os principais microrganismos envolvidos no processo são as bactérias, protozoários, algas e fungos. Destes, as bactérias são os principais agentes de transformação da matéria orgânica (FERNANDES, *et al.*, 2006).

A remoção biológica de nitrogênio pode ser realizada por meio de processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação por lodos ativados. De acordo

com Van Haandel, Marais (1999) a nitrificação é a oxidação biológica da amônia, tendo como produto final o nitrato. Para que a reação ocorra é necessária a presença de bactérias específicas e se realiza em duas etapas sequenciais. Na primeira etapa, a amônia é oxidada para nitrito por meio da ação das bactérias do gênero *Nitrossomonas*. Na segunda etapa ocorre a oxidação de nitrito para nitrato por ação das bactérias do gênero *Nitrobacter*. Ambos os gêneros, só desenvolvem a atividade bioquímica na presença de oxigênio dissolvido, ou seja, são aeróbios obrigatórios. As duas etapas podem ser escritas conforme as seguintes reações químicas:



Já na etapa da desnitrificação ocorre a redução biológica de nitrato para nitrogênio molecular, tendo um material orgânico como redutor. As condições necessárias para que a desnitrificação ocorra são:

- Presença de uma massa bacteriana facultativa;
- Presença de nitrato e ausência de oxigênio dissolvido;
- Presença de um doador de elétrons;
- Condições ambientais adequadas para o crescimento de microrganismos.

De acordo com Von Sperling (2002), o princípio do processo de lodos ativados com operação intermitente (batelada) consiste na incorporação de todas as unidades de processos e operações em um único reservatório. Com isso, esses processos e operações passam a ser simplesmente sequencias no tempo, e não unidades separadas como ocorre nos processos convencionais. O ciclo de um tratamento por lodo ativado consiste em:

- Enchimento: entrada do afluente de estudo;
- Reação: aeração, mistura da massa líquida contida no reator;
- Sedimentação: sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do efluente tratado;
- Esvaziamento: retirada do efluente tratado;

- Repouso: ajuste de ciclo e remoção do lodo excedente.

Porém, a eficiência do tratamento biológico é maior para os lixiviados provenientes de aterros jovens as quais contém uma maior carga de compostos biodegradáveis. Já para os lixiviados produzidos em aterros antigos e que possuem uma carga de compostos refratários, esse tipo de tratamento não é suficiente para produção de efluentes com níveis aceitáveis de qualidade em relação à legislação vigente. Assim, a associação de processos físico-químicos como pré ou pós-tratamento tem sido propostos para a remoção da carga contaminante de caráter recalcitrante presente nos lixiviados.

De acordo com Castilhos Jr *et al.* (2006) o tratamento de lixiviados por processos físicos e químicos constitui-se a etapa de grande importância para a busca da diminuição da carga poluente deste tipo de efluente. Os processos mais estudados são a coagulação, a floculação, a decantação, a flotação, a separação por membranas, a adsorção e a oxidação química são processos menos utilizados.

Ainda de acordo com os mesmos autores, no Brasil estes processos são muito pouco aplicados no tratamento de lixiviados, porém no tratamento de efluentes urbanos e industriais, estes tipos de processos encontram aplicações mais cotidianas.

### **3.4.3 Tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação**

As técnicas de tratamento por coagulação-floculação-sedimentação comumente utilizadas em Estações de Tratamento de Águas – ETAs têm sido empregadas atualmente como pré ou pós-tratamento de lixiviados, sendo assim uma alternativa promissora para o aumento da eficiência de tratamento desse tipo de efluente, especialmente com relação à matéria orgânica de caráter recalcitrante presente nos lixiviados.

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) as partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral possuem carga negativa na água, impedindo a aproximação uma das outras. Para que a aproximação dessas moléculas ocorra, é necessário alterar a força iônica do meio. Essa alteração pode ser realizada por meio da adição de sais metálicos ou também de polímeros, o que

caracteriza o processo de coagulação química. Após a adição do coagulante, o processo de mistura rápida, tem como objetivo promover a dispersão do coagulante à água. Essa dispersão deve ser a mais homogênea e a mais rápida possível.

A coagulação é geralmente realizada por sais de ferro ou alumínio e é resultante de dois fenômenos – um químico e outro físico. O fenômeno químico baseia-se nas reações do coagulante com a água e com a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva. Já o fenômeno físico consiste no transporte dessas espécies de carga positiva para que haja contato com as impurezas de carga negativa, presentes no meio (DI BERNANDO, DANTAS, 2005). Portanto, o papel do coagulante nessa etapa é desestabilizar a suspensão coloidal reduzindo todas as forças atrativas e desse modo atenuar a barreira de energia e permitir que as partículas se agreguem para a formação dos flocos.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) a etapa da coagulação pode ser considerada como o resultado individual ou combinada de quatro tipos de mecanismos distintos: compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes.

As condições ótimas de coagulação podem ser determinadas por meio dos ensaios em Jarrest. Esses testes podem ser utilizados para estabelecer o melhor tipo e a melhor concentração de coagulante, as condições apropriadas de mistura rápida e lenta e as taxas de sedimentação para melhor eficiência do processo.

A floculação, etapa posterior à coagulação, é baseada em um fenômeno físico por meio do qual ocorre o choque entre as partículas formadas durante a coagulação com a finalidade de formar flocos cada vez maiores, que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração rápida. Para a ocorrência desses choques é necessário uma agitação, não tão intensa como na coagulação, para que não se ultrapasse a tensão de cisalhamento das partículas destruindo assim os flocos já previamente formados. (DI BERNANDO, DANTAS, 2005).

Nessa etapa podem ser utilizados polímeros para auxiliar no processo de floculação com a finalidade de aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos, reduzir a ação das forças de cisalhamento e também diminuir a dosagem de coagulante o que concorre para a redução do volume do lodo no decantador assim como para a qualidade do efluente final.

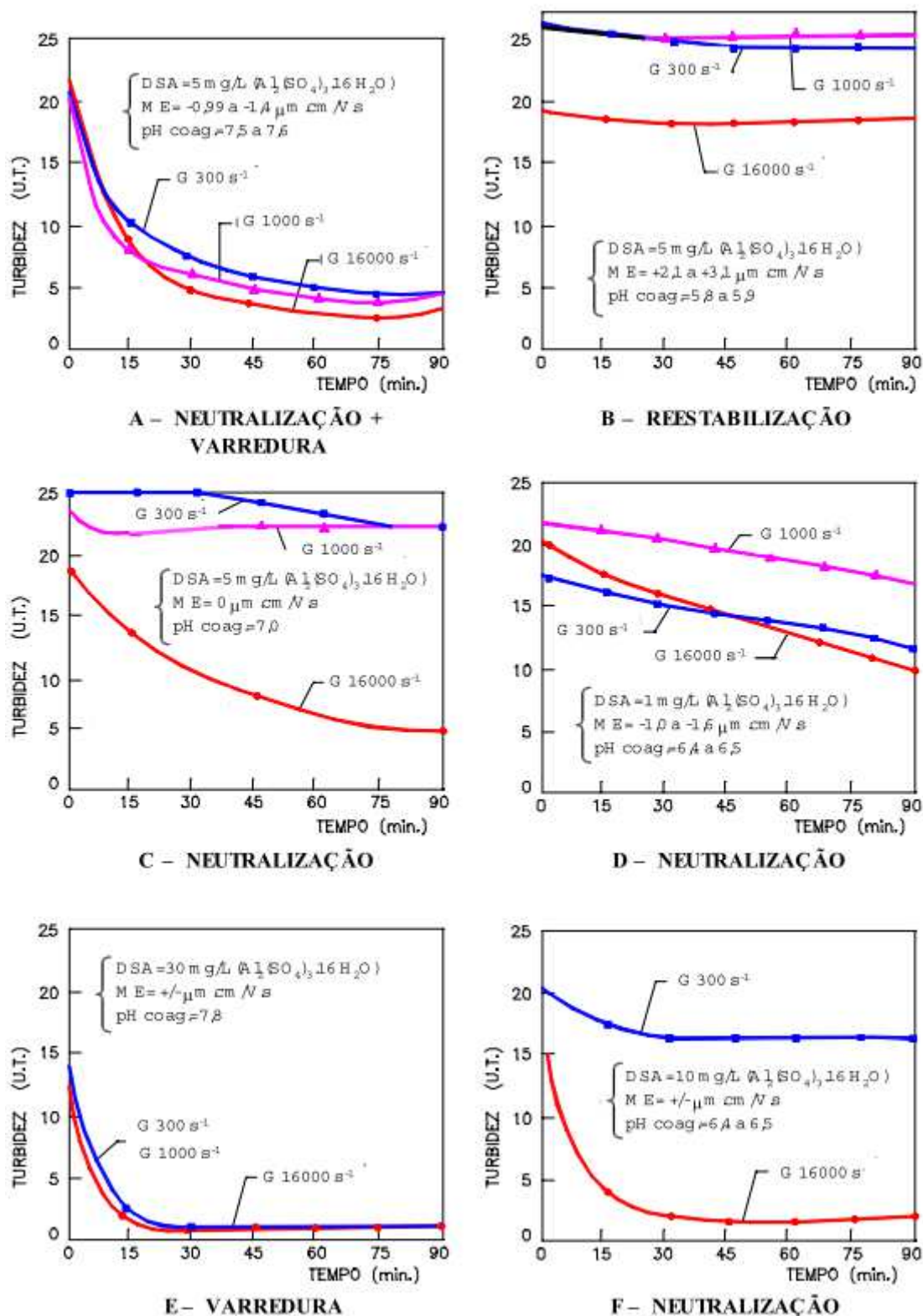
A sedimentação é um fenômeno físico resultante da ação da gravidade. As partículas suspensas apresentam movimento descendente no meio líquido de menor massa específica o que propicia a clarificação do meio, com a separação das fases (sólido-líquido) (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A eficiência do processo de coagulação e da floculação depende da agitação mais ou menos intensa da água, fator que é determinado pelo gradiente de mistura rápida e gradiente de mistura lenta.

Amirtharajah & Millis (1982) realizaram um estudo para avaliar as condições de mistura rápida para vários mecanismos de coagulação. O estudo foi realizado com água apresentando turbidez inicial entre 17 e 27 uT e alcalinidade de  $80 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  utilizando como coagulante o sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  em dosagens que variaram de 1 a  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  com pH de coagulação entre 4 e 9. Foram testados 3 modos diferentes de mistura rápida: Agitador de lâmina plana com gradiente de velocidade médio de mistura rápida – Gmr de  $300 \text{ s}^{-1}$  e tempo de mistura rápida – Tmr de 60s; Agitador de hélice com Gmr de  $1.000 \text{ s}^{-1}$  e Tmr de 20s e Misturador tipo hélice helicoidal com Gmr de  $16.000 \text{ s}^{-1}$  e Tmr de 1s.

Em seguida, a amostra era floculada com gradiente de floculação – Gfloc de  $25 \text{ s}^{-1}$  e tempo de floculação Tfloc de 20 min. Pelo Gráfico 1 pode se concluir que tanto na região de coagulação com o predomínio do mecanismo de varredura (a) quanto na região com combinação ao mecanismo de neutralização (e), apresentou pouca influencia do gradiente de mistura rápida para a remoção de turbidez, embora a turbidez final tenha sido menor para a coagulação realizada no mecanismo de varredura.

Gráfico 1 - Influência das condições de mistura rápida na sedimentação



Fonte: Amirtharajah & Millis (1982) apud Kuroda (2002)

De acordo com Tatsi (2003), a coagulação/floculação é uma técnica bastante difundida no tratamento de água e águas residuárias. Vários estudos tem

sido realizados para a avaliação dessa técnica para o tratamento de lixiviado de aterros, buscando sua otimização. Esse tipo de tratamento tem sido proposto principalmente para o pré-tratamento de lixiviados novos ou como um pós-tratamento para lixiviados já estabilizados.

Wang *et al.* (2002) estudaram o tratamento físico-químico seguido de um tratamento oxidativo avançado como um pós-tratamento do lixiviado de Wuhan Quingshan (China). As características da amostra de estudo foram de: DQO: 5800 mg.L<sup>-1</sup>; DBO<sub>5</sub>: 430 mg.L<sup>-1</sup> e pH 7,6. Com dosagem de 207 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> em pH 5,0, foram obtidas remoções de 25% de DQO e 65% de cor. E após o tratamento oxidativo avançado obteve-se remoções globais de 64% de DQO e 90 % de cor.

Aziz (2007) realizou o tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro com 3 anos de operação situado na Malásia. Durante o período de um ano de monitoramento as características do lixiviado bruto foram de: pH: 7,8 – 9,4; DQO: 1533 – 3600 mg.L<sup>-1</sup>; turbidez: 50 - 450 NTU; cor: 2430 - 8180 Pt-Co. Nos ensaios de coagulação-floculação foram aplicados como condições operacionais: Tempo de mistura rápida de 1 minuto 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 uma dosagem de 800 mg.L<sup>-1</sup> de cloreto férrico produto comercial em pH 4 obteve-se uma remoção de 94% de cor.

Maranõn *et al.* (2008) estudaram o tratamento de coagulação-floculação-sedimentação como um pré-tratamento para lixiviados jovens. As características do lixiviado em questão foram de: pH:8,3; DQO:5000 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>; e cor: 5500 uH. Nos ensaios foram utilizadas as seguintes condições operacionais: tempo de mistura rápida: 3 min a 40 rpm e tempo de mistura lenta: 17 min a 40 rpm. Com uma dosagem de 400 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> foram obtidas remoções de 28% de DQO e 78% de cor verdadeira.

Castrillón (2010) estudou o tratamento do lixiviado produzido na Central de Asturias (Espanha). Este aterro 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. O lixiviado novo apresentava como características: pH: 8,3; turbidez: 4000 NTU; cor: 2900 Pt-Co; DQO: 18.352 mg.L<sup>-1</sup> e DBO<sub>5</sub>: 10.600 mg.L<sup>-1</sup>. Após os ensaios de coagulação-floculação utilizando uma dosagem de 1,2 g FeCl<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em pH 3,8 alcançou remoção de 28% de DQO, 78% de cor e 90% de turbidez. Já o lixiviado velho apresentava como características: pH:

8,3; turbidez:432 NTU; cor: 5537 Pt-Co; DQO: 4814 mg.L<sup>-1</sup> e DBO<sub>5</sub>: 670 mg.L<sup>-1</sup>. Com a utilização de cloreto férrico em uma dosagem de 1,7 g FeCl<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em pH 5,2 obteve-se remoções de 73% de DQO, 97% de cor e 100% de turbidez.

Na Tabela 6 é mostrado um resumo das eficiências e os valores dos residuais encontrados após o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação de lixiviados.

Tabela 6 – Resumo das eficiências de remoção e valor residual após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação de lixiviados

Características Iniciais	Coagulante	Dosagem	pH	Eficiências de remoção e residual	Referência
DQO: 5800 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO <sub>5</sub> : 430 mg.L <sup>-1</sup> pH 7,6	Cloreto férrico	207 mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup>	5,0	25% DQO: 4176 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	Wang <i>et al.</i> (2002)
DQO : 4814 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> Cor: 5537 Pt-Co	Cloreto férrico	1,7 gFeCl <sup>+3</sup> L <sup>-1</sup>	5,2	73% DQO: 1300 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 97% cor: 166 Pt-Co	Castrillón <i>et al.</i> (2010)
DQO: 18.352 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO <sub>5</sub> : 10.600 mg.L <sup>-1</sup> Cor: 2900 Pt-Co	Cloreto férrico	1,2 g FeCl <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	3,8	28% DQO: 5138 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 78% cor: 638	Castrillón <i>et al.</i> (2010)
DQO:18500 - 20000 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> Cor : 2800 - 3000 uH pH: 8,3	Cloreto Férrico	400 mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup>	3,8	28% DQO: 13320 - 14400 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 78% de cor: 616 - 660 uH	Maranõn <i>et al.</i> (2008)
Cor: 2430 e 8180 Pt-Co; pH: 7,8 e 9,4	Cloreto Férrico	800 mg.L <sup>-1</sup> de cloreto férrico produto comercial	4,0	94% de cor: 146 - 491 Pt-Co;	Aziz <i>et al.</i> (2007)
DQO 2973 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO: 159 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> Cor: 5041 uH pH: 8,45	Cloreto férrico	400 mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup>	3,0	81%DQO: 433 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 98% cor verdadeira 96 uH	Felici (2010)
DQO 2973 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO: 159 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> Cor 5041 uH pH: 8,45	PAC	470,7 mg Al <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup>	4,9	73% DQO; 610 433 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 97% cor verdadeira: 134 uH	Felici (2010)
DQO 2450 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO: 110 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> Cor: 4245 uH pH: 8,30	Cloreto férrico	300 mg. Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup> e 2,0 mg.L <sup>-1</sup> de polieletrólito catiônico	4	84% DQO: 354 mg. O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> 98,5% cor verdadeira: 57uH	Castro (2012)

Pelos trabalhos consultados referentes ao tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação utilizando o cloreto férrico e PAC como coagulantes químicos foram observados elevadas eficiências na remoção de DQO e cor quando aplicados ao tratamento de lixiviados já estabilizados (Castrillón *et al.*, 2010; Aziz *et al.*, 2007; Felici, 2010; Castro, 2012), com remoções superiores a 73% para a DQO e 94% para a cor comprovando desta forma a elevada eficiência desta técnica de tratamento.

#### **3.4.4 Trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa da UEL**

O grupo de pesquisa do programa de pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da UEL vem realizando diversos trabalhos referentes ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. A seguir estão listados as pesquisas realizadas anteriormente a este trabalho.

Maringonda Junior (2008) avaliou o desempenho de um sistema composto por reator anóxico seguido de reator aeróbio para a remoção de N-amoniaco de lixiviados. Foram avaliados também diferentes tempos de detenção hidráulica - TDH na eficiência de nitrificação e a eficiência do processo de desnitrificação sem adição de fonte de carbono. Pelo estudo foi possível verificar que a aplicação desse sistema de tratamento biológico é viável, mesmo quando o afluente de estudo apresentar elevadas concentrações de N-amoniaco e que o controle de pH é essencial para que o sistema apresente desempenho satisfatório na nitrificação de lixiviados com elevada concentração de N-amoniaco. A remoção de N-amoniaco sem controle de pH foi de 73% com TDH de 20 dias e com ajuste de pH com TDH de 20 e 13 dias, apresentou remoções médias de 99%. Em relação ao processo de desnitrificação, o carbono presente no lixiviado não foi suficiente para esse processo, sendo portanto necessária a adição de fonte externa de carbono.

Hossaka (2008) avaliou a influência da redução prévia das concentrações de nitrogênio amoniaco por *stripping* em sistemas de tratamento biológico por alimentação contínua e lodos ativados em batelada. O tratamento biológico realizado foi precedido (sistema 1) ou não de *stripping* (sistema 2) No tratamento biológico por alimentação contínua a porcentagem de nitrogênio amoniaco tende a se estabilizar em aproximadamente 30% de remoção com TDH de 20 dias, enquanto que no

sistema por batelada mesmo com a variação do TDH entre 11 e 14 dias, a remoção de nitrogênio amoniacal chegou a 50%. Foi constatado que o tratamento biológico em bateladas apresentou melhores condições de operação, uma vez que no sistema por alimentação contínua, não houve condições que favorecessem a formação de nitritos e nitratos em nenhum dos casos (sistemas 1 e 2), uma vez que as concentrações de nitritos e nitratos não ultrapassaram 40 e 15 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente, em ambos os sistemas. Portanto, as perdas de nitrogênio amoniacal por *stripping* foram maiores que a formação de nitritos e nitratos.

Alvim (2010) avaliou o processo de remoção do nitrogênio amoniacal de lixiviado empregando-se o tratamento biológico precedido (sistema 1) ou não de *stripping* (sistema 2). Após o *stripping*, o lixiviado era transferido para o reator de bateladas sequenciais e dava-se início ao tratamento por lodos ativados pelo processo de nitrificação e desnitrificação. No sistema 1 foram observadas remoções de 52% de nitrogênio amoniacal e consumo médio de alcalinidade de 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Já no sistema 2 de tratamento, em função das elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e conseqüentemente de amônia livre, ocorreu a inibição parcial das bactérias oxidantes de amônia, o que resultou em um tempo maior para a obtenção e acúmulo de nitritos. Assim a remoção prévia de nitrogênio favoreceu o sistema de lodos ativados, reduzindo o período de aeração para formação de nitritos e nitratos durante a fase aeróbia do tratamento biológico, cuja remoção total foi alcançada em 41 horas, mediante adição de etanol como fonte de carbono.

Felici (2010) estudou a coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de lixiviado pré-tratado por *stripping* seguido de tratamento biológico por lodos ativados em batelada. Foram utilizados dois coagulantes químicos: o PAC – hidróxi-cloreto de poli alumínio e o cloreto férrico. Os parâmetros monitorados para avaliar a eficiência do tratamento foram os parâmetros de cor verdadeira e DQO. Para o PAC os melhores resultados foram obtidos com dosagem de 470,7 mg Al<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> e pH 4,9 com remoção de cor verdadeira da ordem de 97% e remoção de DQO de aproximadamente 73%. Já para o cloreto férrico as melhores remoções foram alcançadas com a aplicação de 400 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> em pH 3 com remoções de 98% de cor verdadeira de 81% de DQO, que correspondem aos residuais de 96 uH e 433 mg. O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

Castro (2012) estudou a influência da adição de polieletrólitos no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado visando a remoção de

compostos recalcitrantes. Os ensaios foram realizados com a utilização do cloreto férrico como coagulante químico e polieletrólitos de cargas catiônica, aniônica e não iônica. A maior eficiência em relação à remoção de cor verdadeira e DQO foi encontrada com a utilização de 300 mg.  $\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$  em pH 4,0 e adição de 2,0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de polieletrólito catiônico, o que resultou em remoções de 84% de DQO e 98,5% de cor verdadeira, o que corresponde aos residuais de 354  $\text{mg} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e 57 uH, respectivamente.

### 3.5 ADSORÇÃO

O processo de adsorção de uma substância envolve a sua acumulação na interface entre duas fases, como um líquido e um sólido ou um gás e um sólido. A molécula que se acumula ou se adsorve na interface é chamado de adsorvato e o sólido sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (SNOEYINK, SUMMERS, 1999).

Os materiais adsorventes podem ser substâncias naturais ou sintéticas e para ser comercialmente importante, este material deve possuir uma série de características, tais como: número de iodo superior a 600  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e baixo custo (ALBUQUERQUE, 2002).

A adsorção desempenha um papel importante na melhoria da qualidade da água. O carvão ativado, por exemplo, pode ser utilizado para adsorver moléculas orgânicas específicas que causam sabor e odor, mutagenicidade, toxicidade e podem adsorver também a matéria orgânica natural responsável pela cor. (SNOEYINK, SUMMERS, 1999).

A adsorção de moléculas pode ser representada pela seguinte reação química:



Equação 5

Em que:

A é o adsorvato, B é o adsorvente e AB é o composto adsorvido.

A adsorção das moléculas na superfície do adsorvente pode ocorrer por adsorção química e a adsorção física. A adsorção química é aquela em que as forças envolvidas são as forças que estão presentes na formação dos compostos químicos e é um processo frequentemente irreversível, enquanto que a adsorção física é aquela em que as forças envolvidas são forças intermoleculares e que não envolvem mudança significativa no orbital eletrônico das espécies envolvidas (BRINQUES, 2005).

De acordo com Brinques (2005), há um grande número de adsorventes comerciais. Podem ser citados a sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, e mais recentemente, citam-se aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas. No entanto, existem diferenças entre esses tipos de materiais e conseqüentemente, diferentes propriedades de adsorção e que precisam ser considerados na escolha do tipo de adsorvente.

A adsorção em carvão ativado de um composto é resultado de uma complexa inter-relação que depende tanto das propriedades do adsorvato e do adsorvente, como dos fatores externos. A capacidade adsorvativa de um material está relacionada tanto a fatores intrínsecos do adsorvente, tais como a estrutura interna, forma, volume e distribuição dos poros, química da superfície, modo de ativação do material, teor de cinzas, quanto às condições experimentais, tais como pH, tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, particularidades do efluente, entre outros fatores que podem dificultar ou favorecer o processo de adsorção (KURODA *et al.*, 2005; BRINQUES, 2005).

### **3.5.1 CARVÃO ATIVADO**

O carvão ativado é um tipo comum de adsorvente. Este material carbonáceo é caracterizado por possuir uma área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida, o que permite adsorver moléculas tanto em fase líquida como gasosa, sendo principalmente o desenvolvimento de micro e mesoporos de sua importância para o processo de adsorção (COUTINHO *et al.*, 2000). É tradicionalmente utilizado no tratamento de águas para abastecimento e de águas residuárias e que pode ser empregado na remoção de poluentes presentes em lixiviados.

As características de adsorção dos carvões ativados dependem principalmente da área superficial, distribuição dos tamanhos e volume dos poros, além da sua estrutura química (SMISEK, CERNY, 1970).

O carvão ativado inclui uma variedade de materiais amorfos preparados à base de carbono que apresentam um elevado grau de porosidade e área de superfície estendida (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

Os carvões ativados podem ser obtidos por combustão, combustão parcial e decomposição térmica de várias substâncias carbonadas. Estes materiais podem ser granulares ou em forma de pó. Na forma granular é caracterizado por uma grande superfície interna e poros pequenos, enquanto que a forma em pó é associada a poros maiores, porém com uma menor superfície interna (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

Os carvões ativados são materiais quimicamente inertes e que são tratados em ambiente de baixo teor de oxigênio para adquirir a propriedade de adsorção (ROSA, 2008). São materiais carbonáceos, apresentam uma forma cristalina não gráfitica e que foram submetidos ao processo de ativação para aumentar a sua porosidade interna. Uma vez ativado (para o desenvolvimento de vazios internos) este apresenta uma grande porosidade interna que pode ser comparado a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003; VALENCIA, 2007).

Os carvões ativados são excelentes adsorventes e devido às suas características são amplamente utilizados para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, remover ou modificar sabor e concentração de uma grande variedade de materiais líquidos e gasosos (COUTINHO *et al.*, 2000). São amplamente utilizados para remoção de moléculas orgânicas nas águas e que causam sabor, odor e toxicidade. Também podem ser utilizados como catalisador ou suporte de catalisador (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988; LETTERMAN, 1999; KHALILI, *et al.*, 2000). E atualmente vem sendo empregado na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em lixiviados.

### 3.5.2 Propriedades do carvão ativado

As propriedades adsorptivas dos carvões ativados são essencialmente atribuídas à sua grande área de superfície, um elevado grau de reatividade superficial, o efeito de adsorção e tamanho de poro favorável, o que proporciona uma superfície interna acessível, elevada taxa de adsorção e resistência mecânica (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

As principais propriedades adsorptivas e físicas do carvão ativado manufaturado dependem do tipo e das propriedades do material bruto. A princípio qualquer material com alta quantidade de carbono, chamado de agente precursor pode ser utilizado como matéria-prima para a produção do carvão ativado (CLAUDINO, 2003; SWIATKOSKI, 1998, ALBUQUERQUE, 2002).

Os precursores que podem ser utilizados na produção do carvão ativado são materiais lignocelulósicos, endocarpo do côco, cascas de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, damasco, ameixa, azeitona e grãos de café, entre outros tipos de materiais carbonáceos. (BAÇAOUUI *et al.*, 1998; CLAUDINO, 2003).

Na fabricação de um carvão ativado, os seguintes critérios são considerados quando se faz a escolha da matéria-prima (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

- Potencial para a obtenção de um carvão ativado de alta qualidade;
- Presença mínima de compostos inorgânicos;
- Volume e custo da matéria-prima;
- Vida de armazenamento da matéria-prima;
- Trabalhabilidade da matéria-prima.

No caso de matérias-primas de origem vegetal ou fóssil, a quantidade de cinzas não deve exceder 3% e deve ser de preferência de 2% para o carvão de madeira e de 1 -2% para turfa. Na prática, cinco tipos diferentes de materiais carbonosos são utilizados na produção de carvão ativado em escala industrial. Estas matérias-primas em ordem de importância e em termos de capacidade de produção de carvão ativado são ilustradas na Tabela 7.

Tabela 7 – Matérias-primas para a produção de carvão ativado em escala industrial e a quantidade de produção/ano

Matéria- prima	Quantidade / ano
Madeira	130.000 ton
Carvão	100.000
Lignite	50.000
Casca de côco	35.000
Turfa	35.000
Outros	10.000

Fonte: BANSAL; DONNET, STOECKLI, 1988

Nos primeiros processos de produção, foi dada preferência por materiais fósseis, como por exemplo, madeira, turfa, resíduos de origem vegetal, que incluíam frutas, cascas de nozes e serragem. Os materiais obtidos a partir deles, podem ser ativados de forma fácil e produzir assim carvões ativados razoavelmente de alta qualidade. A tendência atual, no entanto, é no sentido de aumentar o uso de vários tipos de carvão que são baratos e facilmente disponíveis (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

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 8 mostra a classificação dos poros e suas principais funções.

Tabela 8 – 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	Maior que 50 nm	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 nm	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 nm Microporo secundário: 0,8 e 2 nm	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)

Os macroporos e mesoporos atuam como canais para a passagem do adsorvato do interior do mesoporo e na superfície do microporo onde a maior parte da adsorção ocorre. A proporção da distribuição de poros em um carvão depende do

tipo do material precursor e também da forma como esse carvão foi manufaturado (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

A grande área de superfície do carvão ativado é resultante do processo de ativação em que um material carbonáceo com pequena superfície interna é oxidada em uma atmosfera de ar, dióxido de carbono ou de vapor a uma temperatura entre 800 – 900° C. Isto faz com que ocorra a oxidação de algumas regiões de preferência a outras de modo que à medida que a combustão prossegue um condicionamento preferencial ocorre, resultando assim no desenvolvimento de uma grande área de superfície interna que em alguns casos pode ser tão elevada quanto 2500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

As propriedades de adsorção do carvão ativado são geralmente estimados pela determinação de isotermas de adsorção em fase líquida. A determinação da adsorção de uma determinada substância a partir de um solução aquosa é muitas vezes insuficiente para a caracterização das propriedades de adsorção do carvão ativado. Assim, as propriedades dos carvões ativados são estimados pela comparação dos resultados de adsorção de diferentes adsorvatos, como por exemplo, pela comparação das adsorções de moléculas como o azul de metileno e o iodo (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

O número de iodo é definido como a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração residual total é de 2,5 g.L<sup>-1</sup> e 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). E da mesma forma, o índice de azul de metileno é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração residual do composto é de 0,24 mg.L<sup>-1</sup> sendo relacionado à mesoporosidade do carvão ativado uma vez que requer poros com abertura próxima a 2 nm (WASHURST *et al.*, 1997).

### **3.5.3 Produção do carvão ativado**

O carvão ativado é obtido pelo processo de carbonização seguido pela ativação do material carbonáceo que é geralmente de origem vegetal. O produto do processo de carbonização, isto é, da pirólise do material contendo carbono, é realizado na ausência de ar e quaisquer produtos químicos e é um material

praticamente inativo no que diz respeito à adsorção, com uma área superficial específica de vários  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . A ativação é necessária para converter este produto em um adsorvente de alta porosidade e com uma área de superfície bem desenvolvida. Ambos os processos, tanto de carbonização como o processo de ativação são de grande importância, pois a demanda por carvões ativados de diferentes propriedades é cada vez maior (SMISEK, CERNY, 1970; JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

A etapa da carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte em temperaturas 500 - 800° C. Nessa etapa ocorre a preparação do material onde se remove todos os compostos voláteis como CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, do material precursor tornando-o um material mais rico em carbono. A estrutura porosa começa a se desenvolver e os átomos de carbono elementar formados são agrupados em formações cristalográficas de forma organizada como um resultado da policondensação e polimerização (SMISEK, CERNY, 1970; JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991; SWIATKOSKI, 1998). Essa é uma das etapas mais importantes do processo de produção do carvão ativado, pois é nessa fase onde ocorre a formação inicial da estrutura porosa (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

O material obtido pelo processo da carbonização apresenta uma estrutura porosa pouco desenvolvida, desta forma, sem ativação este não pode ser utilizado como adsorvente (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

A etapa de ativação é de grande importância, pois nesta fase, ocorre o aumento significativo da porosidade do carvão. Neste processo, deseja-se o controle das características do material carbonizado como: distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, entre outros, estando de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica. As etapas de carbonização e ativação são por vezes realizadas simultaneamente (SWIATKOSKI, 1998).

O processo da ativação pode ser feita de duas maneiras: pela ativação física ou pela ativação química.

- A ativação física converte o material carbonizado em um produto que contém uma área superficial extremamente elevada. O objetivo do processo é aumentar o volume e o diâmetro dos poros formados durante a carbonização e para criar novos poros. A ativação é realizada em temperaturas entre 800 – 1000° C na

presença de gases oxidantes tais como vapor, oxigênio ou CO<sub>2</sub> ou qualquer mistura destes gases (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988; SWIATKOSKI, 1998)

- A ativação química envolve a carbonização e a ativação em um único passo na qual a matéria-prima é impregnada com certos agentes químicos e é termicamente decomposto. Este processo é normalmente aplicado quando o agente precursor é a madeira (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988; SWIATKOSKI, 1998). Os reagentes mais comumente utilizados na indústria para a ativação são cloreto de zinco, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico e aquecimento moderado entre 500 e 800° C. Elas atuam simultaneamente como agentes de desidratação e como agentes oxidantes, de modo que a carbonização e ativação ocorram simultaneamente. Neste caso de ativação, a matéria-prima é impregnada com o dado reagente químico e desidrata o material de partida criando assim a estrutura porosa (SWIATKOSKI, 1998).

No processo da ativação o agente oxidante reage com o carbono e o dióxido de carbono que é formado difunde-se através do grãos do carvão, abrindo os poros obtidos durante a carbonização com a formação de novos poros. A oxidação do carbono é um processo heterogêneo e complexo que envolve as seguintes etapas:

- Transporte de reagente da superfície das partículas;
- Difusão no interior dos poros;
- Quimiossorção na superfície dos poros;
- Reação com o carbono,
- Dessorção dos produtos da reação e
- Difusão desses produtos na superfície da partícula.

Essas reações são dependentes da temperatura. Em temperaturas baixas, a taxa de reação do carbono com o agente oxidante é pequena, com produção de grão com distribuição uniforme de poros. Já em temperaturas mais elevadas ocorre a queima do material carbonáceo resultando desta forma na não formação da estrutura de poros (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

No entanto, o mecanismo de formação tanto do monóxido como do dióxido de carbono ainda não é completamente compreendido. Sabe-se que ambos

são produtos primários e que a razão CO/CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

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 CO<sub>2</sub> e CO em baixas concentrações (ZHONGHUA; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

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, 2002).

#### **3.5.4 Aplicação do carvão ativado no tratamento de lixiviados**

Nos últimos anos, o carvão ativado vem sendo empregado juntamente com outras técnicas para o tratamento do lixiviado. Alguns desses estudos são comentados a seguir.

Morawe *et al.* (1995), utilizou duas colunas de aço inoxidável de 60 mm de diâmetro interno e 1,25 de altura para o tratamento de um lixiviado pré-tratado por processo biológico que apresentava as seguintes características: pH:7,5; DQO de aproximadamente 940 mg.L<sup>-1</sup> e compostos orgânicos halogenados em uma concentração de 2,3 mg.L<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado continuamente por um período de 45 dias com uma vazão constante de 0,8 L.h<sup>-1</sup> e tempo de contato de 4 horas com uma volume de carvão de 0,7 L/coluna (1,6 kg), sendo avaliados os parâmetros de DQO, compostos orgânicos halogenados e cor para avaliação da eficiência do processo. Após o processo de adsorção foram obtidas remoções de 90% de DQO.

Hur e Kim (2000) realizaram o pré-tratamento de adsorção em carvão ativado em pó precedido de precipitação química para o tratamento de lixiviado de resíduos domiciliares e como pós-tratamento de lixiviados tratado biologicamente

para lixiviados provenientes de aterro de resíduos sólidos industriais. Para lixiviados domiciliares obteve-se remoção de 35% de DQO e 33% de cor com a utilização de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de alumínio e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de carvão ativado em pó. Já para o lixiviado industrial obteve-se remoções de 32% de DQO e 68% de cor com adição de  $490 \text{ mg.L}^{-1}$  de alumínio e  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  de carvão.

Rivas *et al.* (2003) estudaram a aplicação da adsorção em carvão ativado de um lixiviado pré-tratado por ozônio. O lixiviado de estudo apresentava pH maior que 7 e a relação DBO/DQO de 0,1 -10,3 sendo caracterizado como um lixiviado intermediário-estabilizado. O tratamento por adsorção do lixiviado ozonizado (60 min de tratamento,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de ozônio em um fluxo de  $50 \text{ L.h}^{-1}$ ) foi realizado utilizando um carvão ativado comercial que apresentava as seguintes características: área superficial específica de  $1150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , densidade de  $0,30 \text{ g.cm}^{-3}$ , teor de umidade de 2%, teor de cinzas de 7% e tamanho de partículas menor que 0,6 mm. Foram obtidos remoções de 90% de DQO em aproximadamente 120 horas de contato com uma dosagem de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  de adsorvente.

Rodríguez *et al.* (2004), realizaram estudo para avaliar a remoção da matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário de Asturias (Espanha) que era recirculado em sistema piloto. A planta piloto foi construída em material PVC com as seguintes dimensões: 0,5 m de diâmetro e 3,6 m de altura. Para a remoção da matéria orgânica presente, foi utilizado o carvão ativado e algumas resinas (XAD-4, XAD-8). Com os resultados obtidos, foi verificado que a melhor eficiência de remoção de DQO (85%) foi obtida quando se utilizou o carvão ativado como adsorvente. O tempo de contato entre o lixiviado e o carvão ativado foi de 2 horas, sendo que para tempos maiores, não houve diferença significativa na remoção da matéria orgânica.

Nóbrega *et al.* (2007), estudaram métodos físico-químicos para a remoção de cor do lixiviado já estabilizado. Este apresentava baixa biodegradabilidade e pH superior a 8 o que caracteriza um lixiviado já estabilizado. Inicialmente foram realizados testes com a finalidade de quantificar a influência individual os parâmetros: pH, concentração de coagulante e de carvão ativado na remoção de cor do lixiviado bruto. Através dos resultados obtidos, foi constatado que todos os três parâmetros analisados individualmente apresentaram influência significativa na remoção de cor, o que sugere que pode haver alguma relação entre eles que possa favorecer ainda mais a remoção. Os ensaios foram conduzidos

utilizando a técnica de planejamento fatorial de experimentos. Foi realizado um planejamento do tipo  $3^3$ , onde as variáveis fixadas foram: pH, concentração de carvão ativado e concentração do coagulante, no caso o cloreto férrico. A combinação dos processos que resultou em uma maior eficiência de remoção de cor foi: pH 4,5, coagulação com cloreto férrico em uma concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  seguido de adsorção em carvão ativado ( $20 \text{ g.L}^{-1}$ ). Os autores puderam constatar que os tratamentos físicos e químicos empregados mostraram que uma parcela muito grande da cor do lixiviado pode ser removido seguindo a associação desses métodos, sendo assim uma provável alternativa para remoção de cor de lixiviados já estabilizados.

Castilhos Jr (2010) realizou o tratamento do lixiviado utilizando filtração direta ascendente em filtros de areia e coluna de carvão ativado, como uma proposta de tratamento físico ou químico do lixiviado bruto como alternativa ao processo biológico. O lixiviado em questão foi coletado do aterro sanitário no município de Biguaçu, Santa Catarina. Os valores elevados de pH de 8,2 – 8,7; cor aparente de 9900 – 14800 uC e alcalinidade de 17000 – 21000  $\text{mg.L}^{-1}$  são característicos de um lixiviado na fase metanogênica, ou seja, já estabilizado. No que se refere ao processo de filtração, foram obtidos reduções de até 74% de DQO, 47% para DBO, 93% de cor, 90% de amônia e um aumento da biodegradabilidade ( $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ ) do lixiviado, passando de 0,3 para 0,9.

### **3.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE**

Devido à complexidade e variabilidade dos compostos presentes no lixiviado, é recomendado que a caracterização do corpo receptor desse efluente seja feita de forma complementar pela realização dos ensaios de ecotoxicidade para complementar a caracterização física e química desse tipo de efluente (MENDES, 2005).

Dependendo das características do corpo receptor, esta toxicidade irá afetar a vida dos organismos que são produtores primários, que constituem o elemento básico da cadeia alimentar, transformando a matéria inorgânica em orgânica, servindo de alimento para outros organismos (SILVA, 2002).

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

De acordo com Silva (2002), essa necessidade tem estimulado a realização dos ensaios de ecotoxicidade, que são cada vez mais considerados, como análises indispensáveis para a obtenção de um controle mais abrangente das fontes de poluição das águas.

A aplicação desses ensaios na análise ambiental é de grande importância e sua relevância 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 ao meio ambiente (SANTOS NETO *et al.*, 2006).

Os ensaios de ecotoxicidade ou bioensaios visam observar os efeitos sobre as funções biológicas fundamentais como mudança de apetite, crescimento, metabolismo, reprodução, diminuição na taxa de natalidade em decorrência de alterações das células reprodutoras e/ou por anomalias no processo de desenvolvimento embrio-larval, bem como de mutações ou morte (SILVA, 2002). São ferramentas utilizadas para avaliar a qualidade das águas e a carga poluidora dos efluentes, uma vez que a realização de somente análises físico-químicas não são capazes de distinguir entre substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes, portanto, não são suficientes para avaliar o potencial do risco ambiental dos contaminantes (SAAR, 2002; COSTA *et al.*, 2008).

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 feito com concentrações estabelecidas com limites de grande amplitude, para assim determinar o intervalo de concentrações, delimitado a 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 válidas. Com isso, tem-se as séries 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 responda apropriadamente ao teste aplicado (MAGALHÃES, 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).

A toxicidade aguda é definida como uma resposta severa e rápida dos organismos testados e que se manifesta, após curto período de exposição (0 a 96 horas). Ela 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 em relação a uma resposta/efeito (SANTOS NETO *et al.*, 2006; SILVA, 2002).

Já a toxicidade crônica corresponde à resposta a um estímulo prolongado podendo abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Permite calcular o CENO – concentração de efeito não observado (SANTOS NETO *et al.*, 2006; SILVA, 2002) .

A toxicidade é inversamente proporcional ao valor de CL50<sub>48h</sub> ou CE50<sub>48h</sub>, ou seja, quanto menor o valor da CL50<sub>48h</sub> ou CE50<sub>48h</sub>, mais tóxica é a amostra.

A Tabela 9 mostra a definição de alguns termos utilizados nos ensaios de ecotoxicidade.

Tabela 9 - Definição de alguns termos utilizados em ensaios de ecotoxicidade

Parâmetro	Definição	Tempo de exposição
DL50	Dose letal média: dose de amostra que causa a 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 nas condições do teste	24 – 96 h
CE 50	Concentração efetiva média: concentração de amostra que causa um efeito agudo (por exemplo, imobilidade) a 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 ou 48 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

FONTE: Costa *et al.*, (2008)

Silva (2002) realizou a caracterização físico-química do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (Rio de Janeiro). O líquido percolado foi submetido a diferentes técnicas de tratamento a fim de adequá-lo ao lançamento no corpo receptor. Foram empregados os processos de coagulação/floculação, ozonização e arraste por ar. De forma complementar, foi empregada a ecotoxicidade aguda como um indicador do desempenho das técnicas de tratamento. Foram utilizados os seguintes organismos: *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Artemia salina* e *Brachydanio rerio*. De modo geral, os organismos testados mostraram respostas diferentes em relação à toxicidade do lixiviado tratado por diferentes técnicas. Os melhores resultados obtidos foram para o lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação e submetido ao arraste com ar. Os organismos apresentaram respostas diferentes,

principalmente em *Vibrio fischeri* que após o emprego do tratamento físico-químico apresentou maior toxicidade que o lixiviado antes do tratamento.

Rodrigues (2007) avaliou a toxicidade de lixiviado bruto e após o tratamento por lodos ativados. Foram utilizados como organismo-teste o microcrustáceo *Daphnia magna* e a alga *Scenedesmus subspicatus*. Pelos resultados obtidos, foi possível verificar redução significativa no processo avaliado. Suas eficiências chegaram a 94% para a *D. magna* e 87% para a alga *S. subspicatus*, resultando em um fator de toxicidade - FT de 2,0 e 8,0, respectivamente, atendendo assim aos padrões máximos de lançamento da Portaria 019/2006 do IAP de FT: 8,0 tanto para *D. magna* como para *Scenedesmus subspicatus*.

Gotvan *et al.* (2009) avaliaram a toxicidade do lixiviado bruto e dos lixiviados produzidos após as diversas técnicas de tratamento: tratamento biológico, *air stripping*, adsorção em carvão ativado, coagulação-floculação e processo oxidativo avançado com  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando os organismos-teste *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna*. O lixiviado bruto apresentou valores de  $\text{CE}_{50_{30\text{min}}}$ : 11,3% em *V. fischeri* e  $\text{CE}_{50_{24\text{h}}}$ : 3,7 e  $\text{CE}_{50_{48\text{h}}}$ : 3,2 em *D. magna*. O tratamento do lixiviado por processo oxidativo avançado alcançou maiores remoções com  $\text{CE}_{50_{30\text{min}}}$ : 41,6% em *V. fischeri* e  $\text{CE}_{50_{24\text{h}}}$ : 19,3 e  $\text{CE}_{50_{48\text{h}}}$ : 13,8 em *D. magna*.

Telles (2010) realizou a avaliação da toxicidade do lixiviado proveniente da CTR de Nova Iguaçu – RJ. Os testes foram realizados utilizando *Danio rerio* como organismo- teste com amostras do lixiviado bruto, lixiviado ozonizado, lixiviado após o processo de arraste de nitrogênio amoniacal e do lixiviado após o tratamento por lodos ativados. Pelos resultados obtidos, foi verificado que o lixiviado bruto mostrou ser bastante tóxico, apresentando valores de  $\text{CL}_{50_{24\text{h}}}$  e 48 h de 3,99. Após o processo de ozonização, o lixiviado ainda apresentou toxicidade elevada, com valores de  $\text{CL}_{50_{24\text{h}}}$  e  $\text{CL}_{50_{48\text{h}}}$  de 4,12. O lixiviado que foi submetido ao arraste de nitrogênio amoniacal apresentou uma toxicidade menor, com valores de  $\text{CL}_{50_{24\text{h}}}$  e  $\text{CL}_{50_{48\text{h}}}$  de 35,35 e 28,71 respectivamente, comprovando desta forma a toxicidade do nitrogênio amoniacal.

Martins *et al.* (2010), realizaram o tratamento do lixiviado bruto proveniente do aterro sanitário de Tijuquinhas, em Biguaçu, Santa Catarina, que está em funcionamento desde 1990. O lixiviado bruto foi armazenado em um reservatório de fibra de vidro de onde era encaminhado para o reservatório de

equalização e depois bombeado para o sistema de tratamento por lagoas que era constituído por: lagoa aeróbia, lagoa aerada, lagoa de maturação e filtro de pedras, em série e em escala piloto. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o lixiviado bruto e após a saída de cada lagoa e do filtro de pedras com o microcrustáceo *Daphnia magna*. Nos resultados obtidos foi verificado que durante todo o monitoramento o lixiviado bruto apresentou ser bastante tóxico, com concentrações de CE50<sub>48h</sub> menores que 3,5. Após o tratamento, houve uma diminuição da toxicidade, chegando a um FD – fator de diluição de 2, sendo caracterizado como sendo pouco tóxico.

Cotnam e Gotvajn (2010) estudaram diferentes técnicas de tratamento para remoção da carga tóxica de lixiviado de aterros e avaliaram a toxicidade do lixiviado bruto e após tratamento pela inibição causada pelo organismo *Vibrio fischeri*. Os ensaios foram realizados com lixiviados que apresentaram baixa relação DBO/DQO, o que caracteriza um efluente já estabilizado e que foram coletados nos meses de março e maio/2008. Os tratamentos empregados foram o *air stripping*, adsorção em carvão ativado em pó – CAP, adsorção em zeólita e oxidação por Fenton. Pelos ensaios de ecotoxicidade realizados com os lixiviados produzidos após os tratamentos, os lixiviados após o processo de adsorção em CAP foram os que apresentaram menor inibição no organismo teste, com valores entre 33 e 7% para os lixiviados coletados em março e maio, respectivamente.

A Tabela 10 mostra um resumo com os valores de toxicidade obtidos nos estudos citados anteriormente.

Tabela 10 - Resumo dos valores de CL50, CE50 e FT obtidos nos ensaios de ecotoxicidade

Referência	Tipo de efluente	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Artemia salina</i>	<i>Daphnia similis</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>Danio rerio</i>	<i>Scenedesmus subcpicatus</i>
Silva (2002) Lixiviado do aterro de resíduos de Gramacho - RJ	Lixiviado bruto	CE50 <sub>48h</sub> : 15,02 CE50 <sub>48h</sub> : 11,27	CL50 <sub>48h</sub> : 11,59 CL50 <sub>48h</sub> : 25,58	CE50 <sub>48h</sub> : 2,26 CE50 <sub>48h</sub> : 2,04	x	CL50 <sub>48h</sub> : 2,24 CL50 <sub>48h</sub> : 2,24	x
	Lixiviado após coagulação/floculação	CE50 <sub>48h</sub> : 0,3 CE50 <sub>48h</sub> : --	CL50 <sub>48h</sub> : 17,44 CL50 <sub>48h</sub> : 32,21	CE50 <sub>48h</sub> : 6,42 CE50 <sub>48h</sub> : 2,78	x	CL50 <sub>48h</sub> : 7,07 CL50 <sub>48h</sub> : 7,07	x
	Lixiviado após ozonização (0,1 g O <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	CE50 <sub>48h</sub> : 1,18 CE50 <sub>48h</sub> : 3,35	x	CE50 <sub>48h</sub> : 7,88 CE50 <sub>48h</sub> : 2,45	x	x	x
	Lixiviado RJ após ozonização (3 g O <sub>3</sub> . L <sup>-1</sup> )	x	CL50 <sub>48h</sub> : 43,04 CL50 <sub>48h</sub> : 33,36	x	x	x	CL50 <sub>48h</sub> : 15,87 CL50 <sub>48h</sub> : 14,48
	Lixiviado após permeação com membranas (50.000 Da)	CE50 <sub>48h</sub> : 15,51 CE50 <sub>48h</sub> : 13,24	x	CE50 <sub>48h</sub> : 7,04 CE50 <sub>48h</sub> : 0,51	x	x	x
	Lixiviado após permeação com membranas (20.000 Da)	x	CL50 <sub>48h</sub> : 41,91 CL50 <sub>48h</sub> : 39,85	x	x	x	x
Rodrigues (2007) Lixiviado do aterro de Curitiba - Pr	Lixiviado bruto	x	x	x	FT: 32	x	FT: 64
	Lixiviado tratado por processo biológico	x	x	x	FT: 2	x	FT: 8
Gotvan <i>et al.</i> (2009)	Lixiviado bruto	CE50 <sub>30min</sub> : 11,3	x	x	CE50 <sub>24h</sub> : 3,7 CE50 <sub>48h</sub> : 3,2	x	x
	Lixiviado após tratamento biológico	CE50 <sub>30min</sub> : 100	x	x	CE50 <sub>24h</sub> : 3,7 CE50 <sub>48h</sub> : 3,0	x	x
	Lixiviado após adsorção em carvão (0,1 g.L <sup>-1</sup> )	CE50 <sub>30min</sub> : 55	x	x	x	x	x
	Lixiviado após coagulação química (1000 mg. L <sup>-1</sup> de cloreto férrico + 2,5 mg L <sup>-1</sup> polieletrólito)	CE50 <sub>30min</sub> : 41,6	x	x	CE50 <sub>24h</sub> : 19,3 CE50 <sub>48h</sub> : 13,8	x	x
	Lixiviado após tratamento por processo oxidativo avançado	CE50 <sub>30min</sub> : 41,6	x	x	CE50 <sub>24h</sub> : 19,3 CE50 <sub>48h</sub> : 13,8	x	x

Continuação Tabela 10

Telles (2010) Lixiviado da Central de tratamento de resíduos – CTR de Nova Iguaçu - RJ	Lixiviado bruto	x	x	x	x	CL50 <sub>24h</sub> :3,99 CL50 <sub>48h</sub> : 3,99	x
	Lixiviado após remoção de N-amoniacal	x	x	x	x	CL50 <sub>24h</sub> :35,35 CL50 <sub>48h</sub> : 28,71	x
	Lixiviado após o tratamento biológico (alimentado com lixiviado bruto)	x	x	x	x	CL50 <sub>24h</sub> :15,38 CL50 <sub>48h</sub> : 15,38	x
	Lixiviado após tratamento biológico (alimentado com lixiviado ozonizado)	x	x	x	x	CL50 <sub>24h</sub> : 32,98 CL50 <sub>48h</sub> : 32,98	x
Martins <i>et al.</i> (2010) Lixiviado do aterro de Biguaçu - SC	Lixiviado bruto	x	x	x	CE50 <sub>48h</sub> Etapa I: 2,44 Etapa II: 2,28 Etapa III: 3,12	x	x
	Lixiviado tratado por sistema de lagoas: Lagoa 3	x	x	x	Etapa I: 45,06 Etapa II: 70,71 Etapa III: 35,35	x	x
	Lixiviado tratado por sistema de lagoas seguido de filtro de pedras	x	x	x	Etapa I: 84,08 Etapa II: 61,64 Etapa III: pouco tóxico	x	x
Cotmam e Gotvajn (2010)	Lixiviado bruto	Inibição: 64 e 58%	x	x	x	x	x
	Lixiviado após adsorção em CAP	Inibição: 33 7%	x	x	x	x	x
	Lixiviado após air stripping	Inibição de 65 e 60%	x	x	x	x	x
	Lixiviado após adsorção em zeólita	Inibição de 62 e 48%	x	x	x	x	x
	Lixiviado após tratamento por Fenton	Inibição de 66 e 63%	x	x	x	x	x

X não avaliado

De uma maneira geral, os trabalhos consultados referentes à avaliação de ecotoxicidade do lixiviado antes e após várias técnicas de tratamento empregados como o tratamento biológico e tratamentos físicos e químicos em organismos de diferentes níveis tróficos, mostraram que os tratamentos empregados foram eficientes para a remoção da carga tóxica presente no lixiviado bruto.

### **3.6.1 Organismos utilizados em ensaios de ecotoxicidade**

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.

#### **3.6.1.1 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 subcapitata*).

### 3.6.1.2 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. São muito utilizados em ensaios de ecotoxicidade, pois são amplamente distribuídos nos corpos d'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, embora a sua principal alimentação seja 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 zooplanctônica (MENDES, 2005). A *Daphnia magna* é referenciada na Resolução 081/2010 do CEMA para a realização do ensaio agudo para efluentes provenientes de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos.

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).

### 3.6.1.3 Peixes

Os principais representantes dos consumidores secundários nas cadeias alimentares são os peixes. No Brasil a espécie mais utilizada nos ensaios de ecotoxicidade é o *Danio rerio* conhecido como peixe paulistinha. Os indivíduos são expostos à substância teste e suas reações são observadas. Os ensaios tem uma duração mais prolongada, pois o período reprodutivo dos peixes é maior se comparada com outros tipos de organismos (HARMEL, 2004).

## 3.7 ASPECTOS LEGAIS EM RELAÇÃO AO LIXIVIADO

O tratamento adequado do lixiviado é necessário devido às suas características como elevada carga orgânica recalcitrante, toxicidade e cor, altas concentrações de nitrogênio e à eventual presença de metais, uma vez que se estes forem lançados nos corpos receptores sem nenhum tratamento podem causar a alteração da qualidade do corpo d'água ocasionando o desequilíbrio da vida aquática local.

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. No entanto, ainda não foi estabelecida uma legislação específica no que se refere aos padrões de lançamento desse tipo de efluente.

A Resolução CONAMA 357/2005 em seu Artigo 34 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados diretamente ou indiretamente no corpo d'água, desde que obedeçam as condições e padrões previstos nesse artigo:

- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- O pH do efluente deve estar entre 5 – 9 com temperatura inferior a 40° C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3° C na zona de mistura;

- A concentração de materiais sedimentáveis deve ser de até  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  em teste de 1 hora em cone Imhoff;
- Obedecer aos padrões de lançamentos do efluente preconizados pela Resolução CONAMA 357/2005 e que foram alterados na Resolução 430/2011, onde no § 1 do Artigo 16, os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos no referido artigo. Os limites máximos permitidos para o lançamento de efluentes estão relacionados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores máximos de lançamento permitidos para alguns compostos de acordo com CONAMA 430/2011

Parâmetro	Valor máximo
Arsênio total	$0,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ As}$
Bário total	$5,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ba}$
Boro total	$5,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ B}$
Cádmio total	$0,2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cd}$
Chumbo total	$0,5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Pb}$
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	$0,2 \text{ mg.L}^{-1} \text{ CN}$
Cobre dissolvido	$1,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cu}$
Cromo hexavalente	$0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$
Cromo trivalente	$1,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$
Estanho total	$4,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Sn}$
Ferro dissolvido	$15,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}$
Fluoreto total	$10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ F}$
Manganês dissolvido	$1,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Mn}$
Mercurio total	$0,01 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Hg}$
Níquel total	$2,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ni}$
N- amoniacal total	$20,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}$
Prata total	$0,1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Ag}$
Selênio total	$0,30 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Se}$
Sulfeto	$1,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ S}$
Zinco total	$5,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Zn}$

Fonte: CONAMA 430/2011

O Artigo 42 da Resolução do CONAMA 357/2005 diz que enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2 e as águas salobras e salinas como Classe 1. A Tabela 12 apresenta os valores limites dos parâmetros de lançamento para um corpo receptor Classe 2.

Tabela 12 – Valores limites permitidos para corpo receptor Classe 2

Parâmetro	Valor limite
Cor verdadeira	Até 75 mg Pt.L <sup>-1</sup>
Turbidez	Até 100 UNT
DBO 5 dias a 20° C	Até 5 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
OD	Não inferior a 5 mg.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>
Fósforo total	Até 0,030 mg.L <sup>-1</sup> em ambientes lênticos e até 0,050 mg.L <sup>-1</sup> em ambientes intermediários com tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários diretos de ambiente lêntico
N-amoniaco total	3,7 mg.L <sup>-1</sup> N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg.L <sup>-1</sup> N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg.L <sup>-1</sup> N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg.L <sup>-1</sup> N, para pH > 8,5
Nitrito	1,0 mg.L <sup>-1</sup> N
Nitrato	10 mg.L <sup>-1</sup> N

Fonte: CONAMA 357/2005

O § 1 do Artigo 18 da 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.

O anexo 7 da 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 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, é regulamentada que:

- Os limites máximos de emissão de toxicidade exigidos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos de ecotoxicidade: Fator de toxicidade – FT: 8;
- Os organismos para os ensaios de ecotoxicidade deverão pertencer a níveis tróficos diferentes e escolhidos dentre os listados nos Anexos I e II desta Resolução;
- De acordo com os Anexos I e II 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 fishceri* 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.

### **3.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DA LITERATURA**

Sabe-se que somente as análises físicas e químicas não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam ou não o meio ambiente, especialmente a biota aquática. Nesse contexto, os ensaios de ecotoxicidade tem sido incluídos nas recentes atualizações das legislações brasileiras (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011; CEMA Nº. 0070/200; CEMA Nº. 081/2010), sendo assim, de fundamental importância a consideração da toxicidade na avaliação de desempenho dos sistemas de tratamento.

Além disso, as legislações brasileiras estão mais rigorosas visto que a cada atualização, os valores máximos permitidos dos parâmetros para o lançamento de efluentes ou mesmo de enquadramento do corpo hídrico são menores.

Por outro lado, apesar da elevada eficiência na remoção de matéria orgânica correlacionada à cor verdadeira e DQO no pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação segundo os autores citados na Tabela 6, pode-se observar que esse pós-tratamento ainda não é capaz de remover a cor verdadeira e DQO recalcitrante aos níveis exigidos pelas legislações vigentes, o que requer a investigação de técnicas alternativas/complementares para o pós-tratamento deste tipo de efluente e possibilitar a sua disposição final adequada.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos de cada tipo de tratamento do lixiviado de estudo que foram realizados nas dependências do Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina.

O tratamento realizado com o lixiviado bruto foi dividido em:

- Tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados em bateladas sequenciais e escala piloto;
- Pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como coagulante químico em reatores estáticos – Jarreste e escala de bancada;
- Pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular – CAG com escoamento contínuo e escala de bancada.

Em seguida, são descritos os materiais e métodos dos ensaios de ecotoxicidade utilizando os organismos-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia salina* com o lixiviado bruto e os lixiviados produzidos em cada tratamento.

### 4.1 LIXIVIADO DE ESTUDO

O lixiviado bruto foi coletado no aterro de resíduos sólidos domiciliares da cidade de Rolândia – PR e que está em funcionamento desde 2003, através de caminhão-tanque previamente lavado e preparado para não haver contaminação. Depois da coleta, o lixiviado foi armazenado em um reservatório de fibra de vidro com capacidade volumétrica de  $5 \text{ m}^3$  (Figura 3), no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

Figura 3 – Foto do reservatório de armazenamento e acondicionamento do lixiviado de estudo com capacidade volumétrica de 5 m<sup>3</sup>



Fonte: Do Autor (2012)

#### **4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO E DO LIXIVIADO TRATADO**

Os lixiviados bruto e tratados após cada tratamento foram caracterizados segundo os parâmetros: pH, oxigênio dissolvido, temperatura, alcalinidade, cor verdadeira e aparente, série de sólidos, demanda bioquímica de oxigênio – DBO, demanda química de oxigênio – DQO, carbono orgânico total – COT, cloretos, nitrogênio Kjeldah total – NKT, nitrogênio amoniacal, nitrito e metais, segundo métodos analíticos descritos em APHA, AWWA, WEF (2005). A análise de nitrato foi realizada de acordo com o método proposto por Cataldo (1975) e as análises para quantificação dos metais foram realizadas por um laboratório credenciado por prestação de serviço. A Tabela 13 apresenta os métodos utilizados para cada parâmetro analisado.

Tabela 13 - Parâmetros e metodologias utilizadas

Parâmetro	REF. APHA, AWWA, WEF (2005)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	Potenciométrico - 4500	Método potenciométrico	pHmetro: HANNA HI 9321 Agitador: FISATOM 761
Oxigênio dissolvido (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	-	-	Oxímetro: YSI 5100
Temperatura (°C)	-	Termômetro de Hg	-
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	2320 B	Método titulométrico	pHmetro: HANNA HI 9321 Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL
Cor verdadeira (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico – filtrado em membrana 0,45 µm	Espectrofotômetro BEL 1105
Cor aparente (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico	Espectrofotômetro BEL 1105
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	2540 B	Sólidos totais secos a 103-105°C	Membranas 1,2 Mufla 550° C: FORNITEC 1940 Estufa 103° C: LUFERCO
Sólidos em Suspensão (mg.L <sup>-1</sup> )	2540 E	Sólidos voláteis incinerados a 550°C	Membranas 1,2 Mufla 550° C: FORNITEC 1940 Estufa 103° C: LUFERCO
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	5210 B	Teste DBO 5 dias a 20° C	Incubadora Brastemp BVE 29 Oxímetro: YSI 5100
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	5220 C e adição de padrão	Método do refluxo fechado	Bloco digestor COD Reactor HACH Espectrofotômetro HACH DR/2010
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	-	Oxidação úmida	TOC Sievers InnovOx GE Analytical Instruments
Cloreto (mg.L <sup>-1</sup> )		Método de Mohr	Agitador: FISATOM 761 Bureta de 25 mL
NKT (mg.L <sup>-1</sup> )	4500 – Norg B e C	Micro-Kjeldhal	pHmetro: HANNA HI 9321 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 <sup>-1</sup> )	4500 – NH <sub>3</sub> B e C	Destilação e titulação	pHmetro: HANNA HI 9321 Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL Destilador BUCHI K-355
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	4500 – NO <sub>2</sub> B	Método colorimétrico	Espectrofotômetro Spectronic 20 GENESYS
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	-	Cataldo (1975)	Espectrofotômetro Spectronic 20 GENESYS
Metais (mg.L <sup>-1</sup> )	-	ICP – OES Plasma/3125	-

De uma forma geral, além da caracterização inicial e final de cada tratamento, os parâmetros relevantes das mesmas foram monitorados com frequência de: 7 dias para o tratamento preliminar por *stripping* de amônia, 1 dia

para o tratamento biológico por lodos ativados na fase aeróbia e 3 horas para a fase anóxica.

Já após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em carvão ativado granular – CAG foram avaliados os parâmetros pH, cor aparente, cor verdadeira, DQO, COT e cloreto.

O interferente mais comum nas análises de DQO é o íon cloreto. O cloreto pode reagir com a prata resultando em um precipitado de cloreto de prata, inibindo desta forma a ação catalítica da prata. Brometos e iodetos também podem inativar a prata de forma semelhante. Esses íons interferem negativamente na análise, pois reduzem a quantidade do catalisador em solução, podendo nas condições rotineiras resultar em digestão incompleta da amostra, especialmente se esta apresentar compostos recalcitrantes, como o lixiviado em questão. Por outro lado, os cloretos, brometos e iodetos também podem reagir com o dicromato produzindo o halogênio na forma elementar e  $\text{Cr}^{3+}$ , resultando em uma interferência positiva nos resultados de DQO (APHA, AWWA, WEF 2005).

As concentrações de cloretos presentes nos lixiviados produzidos após o tratamento por coagulação química e adsorção em CAG provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) utilizado foram da ordem de  $4000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ . No entanto, o método do refluxo fechado (5220 C) proposto por APHA, AWWA, WEF (2005), limita a concentração de cloretos em  $2000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$  para que não haja interferência nas análises de DQO.

Considerando a possibilidade de ocorrência desta interferência e o fator de diluição da amostra, uma vez que testes preliminares indicaram interferências para concentrações inferiores de até  $500 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ , optou-se para a quantificação de DQO pela adoção do método da adição de padrão.

### **4.3 AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DO LIXIVIADO BRUTO E APÓS TRATAMENTO**

O lixiviado bruto e os lixiviados produzidos após cada tratamento foram submetidos aos ensaios de ecotoxicidade utilizando os organismos-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia*

*salina*. Os ensaios foram realizados segundo recomendações descritas nas seguintes referências:

- *Pseudokirchneriella subcapitata*: Blaise, C.; Forget, G.; Trottier, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72 h exposure *Selenastrum capricornutum* assay (2000).
- *Ceriodaphnia dubia*: ABNT NBR 13373. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera), 2005.
- *Daphnia magna*: ABNT NBR 12713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea), 2004.
- *Artemia salina*: Petrobrás N – 2588. Determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação à *Artemia* sp. CONTEC - Comissão de normas técnicas, 1996.

Detalhes dos ensaios de ecotoxicidade são descritos no item 4.7.

#### **4.4 TRATAMENTO PRELIMINAR POR STRIPPING DE AMÔNIA SEGUIDO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODOS ATIVADOS**

O tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados foi realizado em bateladas sequenciais e escala piloto.

O tratamento por *stripping* de amônia teve como objetivo a remoção parcial do nitrogênio amoniacal. O sistema utilizado foi composto por dois reservatórios com capacidade volumétrica de 1 m<sup>3</sup> cada, providos por um sistema de agitação com paletas verticais em aço inoxidável e polipropileno e agitação controlada por moto-redutor e inversor de frequência em 5,5 rpm de modo a evitar a aeração do meio. A Figura 4 ilustra a foto dos reservatórios do sistema piloto de *stripping* de amônia utilizados.

Figura 4 - Foto dos reservatórios de *stripping* de amônia com capacidade volumétrica de 1 m<sup>3</sup> cada



Fonte: Do Autor (2012)

Após a remoção parcial de aproximadamente 60% do nitrogênio amoniacal com concentração da ordem de 400 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> deu-se início ao tratamento biológico por lodos ativados.

A primeira fase do tratamento biológico - aeróbia para nitrificação foi realizada pela aeração do meio por um compressor de ar (1,6 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, 120 litros, 1HP) no qual uma mangueira foi conectada a um difusor construído em PVC perfurado, sendo esta controlada pelo registro do compressor de ar. Na fase aeróbia ocorre oxidação do nitrogênio amoniacal com a formação de nitritos e nitratos, sendo que o término desta fase foi condicionado à remoção total do nitrogênio amoniacal do meio.

A segunda fase do tratamento biológico - anóxica para desnitrificação via curta foi realizada na ausência de oxigênio dissolvido, com a adição de etanol como fonte de carbono e mistura lenta a cada 6 h. A quantidade de etanol adicionada foi calculada em função da relação entre o consumo de DQO e a concentração final de nitritos e nitratos na fase aeróbia. Na fase anóxica ocorre a redução de nitritos e nitratos a N<sub>2</sub>, sendo que o término desta fase foi condicionado à remoção total de nitritos e nitratos.

O tratamento biológico foi realizado em reservatório de polietileno com capacidade volumétrica de 1 m<sup>3</sup>, sendo que tanto a fase aeróbia como a fase anóxica foram realizados no mesmo reservatório. A Figura 5 mostra a foto do sistema piloto do tratamento biológico por lodos ativados na fase aeróbia.

Figura 5 – Foto do reservatório do tratamento biológico na fase aeróbia com capacidade volumétrica de 1 m<sup>3</sup>



Fonte: Do Autor (2012)

A duração de cada etapa do tratamento por *stripping* de amônia, fase aeróbia e fase anóxica do tratamento biológico foram dependentes da remoção de nitrogênio amoniacal e também da formação e remoção dos nitritos e nitratos.

Durante o período de agosto – outubro de 2011 foram produzidas duas bateladas, obtendo-se assim volume de aproximadamente 1 m<sup>3</sup> de lixiviado após tratamento biológico, suficiente para a realização do tratamento subsequente por coagulação-floculação-sedimentação.

#### 4.5 TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

No tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, os ensaios foram realizados em escala de bancada com a utilização do equipamento Jarteste (Nova Ética - 218/6LDBE) (Figura 6). 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<sup>-1</sup>, dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta de água nos 6 jarros simultaneamente.

Para realização dos ensaios foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio (sólido) com massa específica = 1,013 kg.L<sup>-1</sup> como alcalinizante, para preparação de solução com concentração de 200 g.L<sup>-1</sup>;

- Solução comercial de ácido clorídrico com 37% em massa e massa específica =  $1,187 \text{ kg.L}^{-1}$  como acidificante, para preparação de solução com concentração de  $200 \text{ g.L}^{-1}$ ;
- Solução comercial de cloreto férrico líquido com 39,4% de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , massa específica =  $1,42 \text{ kg.L}^{-1}$  e cor amarela para preparação de solução com concentração de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Figura 6 – Foto do equipamento Jarteste com o lixiviado após tratamento biológico



Fonte: Do Autor (2012)

Considerando as condições operacionais de um sistema de tratamento em escala real e em bateladas sequenciais foram adotados como parâmetros de controle operacionais (Tabela 14): tempo médio de mistura rápida  $T_{mr} = 1 \text{ min}$ ; gradiente médio de velocidade de mistura rápida  $G_{mr} = 600 \text{ s}^{-1}$ ; tempo médio de floculação  $T_{floc} = 20 \text{ min}$ ; gradiente médio de velocidade de floculação  $G_{floc} = 20 \text{ s}^{-1}$  e velocidade de sedimentação  $VS = 0,047 \text{ cm.min}^{-1}$ , o que corresponde a 2,5 h de tempo de sedimentação.

Tabela 14 - Parâmetros de controle operacionais para os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em Jarteste

Tempo médio de mistura rápida ( $T_{mr}$ )	1 minuto
Gradiente médio de velocidade de mistura rápida ( $G_{mr}$ )	$600 \text{ s}^{-1}$
Tempo médio de floculação ( $T_{floc}$ )	20 minutos
Gradiente médio de velocidade de floculação ( $G_{floc}$ )	$20 \text{ s}^{-1}$
Velocidade de sedimentação ( $VS$ )	$0,047 \text{ cm.min}^{-1}$
Tempo de sedimentação	2,5 h

Os ensaios preliminares foram realizados pela técnica de planejamento fatorial de experimentos. Os níveis definidos para as variáveis independentes para os planejamentos 1 e 2 são apresentados na Tabela 15, onde os maiores níveis receberam simbologia +1, os menores níveis -1 e os níveis médios 0. Definiu-se um

planejamento 2<sup>o</sup> tendo como variáveis independentes a dosagem de ferro e o pH de coagulação resultando em 18 ensaios, com duas repetições no ponto central (Tabela 16). Em estudo anterior realizado por Felici (2010), foi verificado que tanto o gradiente médio de velocidade de mistura rápida - G<sub>mr</sub> como o gradiente médio de velocidade de floculação – G<sub>floc</sub> não apresentaram influência sobre as variáveis respostas, sendo portanto, desconsideradas neste estudo. Já as variáveis dependentes (variáveis resposta) fixadas foram as remoções de cor verdadeira e de DQO.

Tabela 15 - Variáveis e níveis definidos para os planejamento 1 e 2 para as condições de coagulação química

	Variáveis independentes	Níveis codificados		
		-1	0	1
Planejamento 1	Dosagem de Fe <sup>3+</sup> (mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup> )	300	400	500
	pH	4	5	6
Planejamento 2	Dosagem de Fe <sup>3+</sup> (mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup> )	150	250	350
	pH	4	5	6

Tabela 16 – Condições de coagulação química dos ensaios 1 - 18

Planejamento	Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis codificadas	
		Dosagem de Fe <sup>3+</sup> (mg Fe <sup>3+</sup> .L <sup>-1</sup> )	pH	Dosagem de Fe <sup>3+</sup>	pH
1	1	300	4	-1	-1
	2	500	4	+1	-1
	3	400	5	0	0
	4	400	5	0	0
	5	300	6	-1	+1
	6	500	6	+1	+1
	7	400	3,6	0	-1,4
	8	260	5	-1,4	0
	9	540	5	+1,4	0
	10	400	5	0	0
	11	400	5	0	0
	12	400	6,4	0	+1,4
2	13	150	4	-1	-1
	14	350	4	+1	-1
	15	250	5	0	0
	16	250	5	0	0
	17	150	6	-1	+1
	18	350	6	+1	+1

Após avaliação dos resultados dos 2 planejamentos realizados, foi possível estabelecer condições de coagulação química (pH e dosagem de ferro) que resultassem em eficiências mais elevadas comparadas àquelas obtidas nos ensaios anteriores, conforme a Tabela 17 .

Tabela 17 – Condições de coagulação química dos ensaios 19 - 22

Planejamento	Ensaio	Dosagem de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH
3	19	150	5
	20	250	4
	21	250	6
	22	350	6

Após o estabelecimento da condição de coagulação química de maior eficiência (ensaio 20), foram realizados sucessivos ensaios obtendo-se assim volume de aproximadamente 500 L de lixiviado após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação que foram homogeneizados e acondicionados em bombonas de capacidade volumétrica de 100 L para a realização do tratamento subsequente por adsorção em carvão ativado granular – CAG.

#### 4.6 PÓS-TRATAMENTO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR – CAG

O tratamento por adsorção em carvão ativado granular – CAG foi realizado com escoamento contínuo em escala de bancada e foi realizado em duas fases com objetivos distintos a saber:

- Fase A: Seleção do CAG comercial de maior eficiência;
- Fase B: Avaliação da eficiência da adsorção no CAG selecionado após sucessivas carreiras de adsorção/filtração.

##### 4.6.1 Fase A: Seleção do carvão ativado granular – CAG

O ensaio para a seleção do CAG de maior eficiência foi realizado utilizando-se 6 tipos de CAG disponíveis comercialmente por diferentes fabricantes brasileiros. Dentre os 6 carvões amostrados, apenas o carvão do Filtro 3 – FCAG3 foi proveniente do osso, sendo os demais provenientes do endocarpo do côco.

O esquema do sistema utilizado para o ensaio de adsorção em CAG com escoamento contínuo e escala de bancada é apresentado na Figura 7 e foi composto por:

- Um béquer com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento do lixiviado produzido após coagulação química disposto sobre um agitador magnético para manter a homogeneidade do mesmo durante o ensaio;
- Uma bomba peristáltica (Ismatec – ISM947C) de 12 canais para alimentação simultânea, contínua e independente dos 6 filtros por meio de mangueiras (tygon, com diâmetro interno - DI de 1,14 mm);
- Filtros de carvão ativado granular – FCAG cada qual contendo corpo em acrílico transparente de 18 mm de diâmetro, 40 cm de altura e areia aderida na parede interna de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de 9 cm de CAG devidamente compactados.

A bomba peristáltica foi previamente regulada para conduzir simultaneamente uma vazão constante de  $0,79 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  para o topo de cada um dos FCAG, resultando em um tempo de contato de 20 minutos.

Considerando o objetivo de seleção do CAG – fase A e a simplicidade de determinação deste parâmetro, optou-se nesta fase, pela avaliação comparativa dos valores de cor aparente residual, muito embora as Resoluções 357/2005 do CONAMA e atualizações e Resolução 0070/2009 do CEMA não façam referência a este parâmetro.

De um modo geral, a cada 3 horas foram realizadas coletas pontuais para avaliar a remoção de cor aparente e medidas da perda de carga para monitoramento da colmatação do meio granular ao longo do tempo.

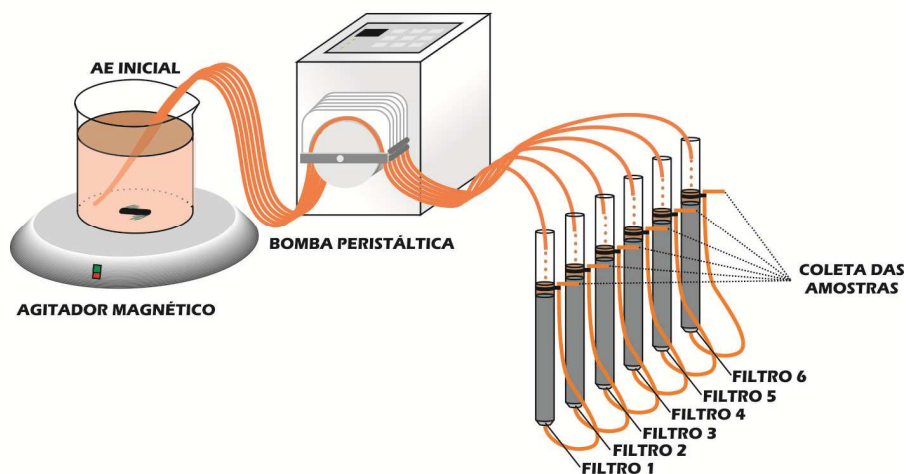
Para sistematizar os resultados e facilitar a avaliação comparativa dos diferentes FCAGs foram estabelecidos critérios de encerramento dos ensaios de adsorção apresentados a seguir:

- Perda de carga máxima fixada em 21 cm;
- Duração máxima da carreira de adsorção/filtração em 120 h (5 dias) de operação.

A duração máxima da carreira de adsorção/filtração em 120 h foi estabelecida considerando a aplicação em escala real deste sistema. Para a velocidade de sedimentação de  $0,047 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , altura do sedimentador de 3 m e coleta do sobrenadante a 1,5 m seriam necessários aproximadamente 2,21 dias de

sedimentação, restando assim 5 dias ou 120 h para o pós-tratamento por adsorção em CAG.

Figura 7 - Esquema do sistema de adsorção com escoamento contínuo e escala de bancada



Fonte: Do Autor (2012)

Após seleção do carvão que apresentou a melhor capacidade de adsorção foram obtidas as especificações técnicas pelo fabricante .

#### **4.6.2 Fase B: Avaliação da eficiência da adsorção no CAG selecionado após sucessivas carreiras de adsorção/filtração**

De uma maneira geral, o ensaio de adsorção utilizando o carvão que apresentou o melhor desempenho foi realizado nas mesmas condições descritas no ensaio da Fase A. Foram realizados 4 ensaios de adsorção/filtração sucessivos, considerando como critério de encerramento apenas a perda de carga máxima em 34 cm.

A cada ensaio, o carvão utilizado foi previamente lavado mediante aplicação de água deionizada no sentido ascensional para a remoção dos flocos retidos no meio granular do CAG seguido de compactação.

Para avaliar a qualidade do lixiviado após adsorção, foram realizadas coletas a cada 6 horas ou em intervalos menores quando era observada variação significativa de cor aparente e cor verdadeira ao longo do ensaio. Além disso, foram

efetuadas medidas da perda de carga para monitoramento da colmatação do meio granular ao longo do tempo.

Para avaliar o impacto da carga de poluição/contaminação gerada pelo lançamento do volume total de lixiviados após adsorção em corpos hídricos receptores, foram constituídas amostras compostas utilizando-se volumes fixos de todas as amostras coletadas para cada ensaio ao longo do tempo.

#### 4.7 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os ensaios de ecotoxicidade em *P.subcapitata* são ensaios de inibição considerados crônicos e os ensaios em *C. dubia*, *D. magna* e *A. salina* são ensaios agudos. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com o lixiviado bruto e os lixiviados produzidos após cada tipo de tratamento. As amostras foram previamente filtradas em membrana com porosidade média de 0,45 µm ME25 - Schleicher & Schuell e mantidas a - 20° C até a realização dos ensaios.

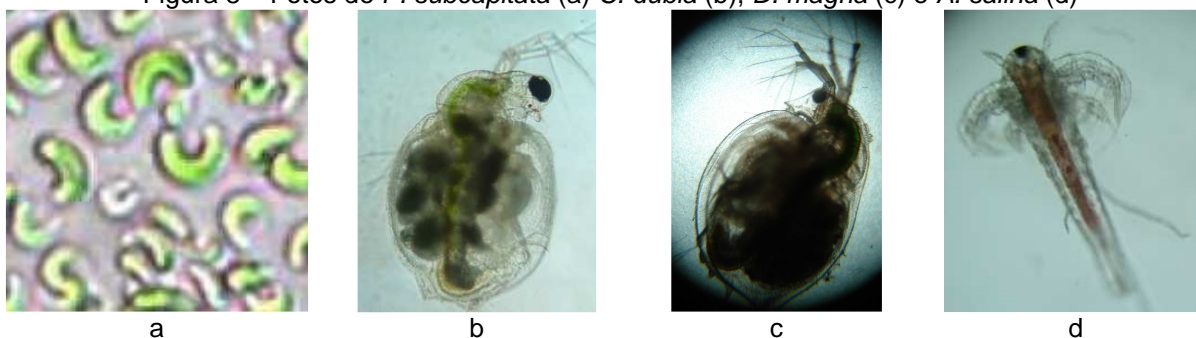
Para avaliar a influência de metais (Fe e outros), provenientes do processo de coagulação química, os ensaios de ecotoxicidade para os lixiviados produzidos após este pós-tratamento foram realizados com e sem adição de solução de ácido etilenodiaminotetracético - EDTA, para complexação de metais para concentração de até 30 mg.L<sup>-1</sup>. As amostras foram codificadas de acordo com a Tabela 18:

Tabela 18 - Códigos das amostras utilizadas nos ensaios de ecotoxicidade

Nome da amostra	Código
Lixiviado bruto	LIX
Lixiviado pré-tratado por <i>stripping</i> seguido de tratamento biológico	BIO
Lixiviado pós-tratado por coagulação-floculação-sedimentação SEM EDTA	CFS
Lixiviado pós-tratado por coagulação-floculação-sedimentação COM EDTA	CFSE
Amostra composta do lixiviado pós-tratado por adsorção em CAG no ensaio I SEM EDTA	CAG
Amostra composta do lixiviado pós-tratado por adsorção em CAG no ensaio I COM EDTA	CAGE

Os organismos-teste utilizados para os ensaios de ecotoxicidade foram: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* e *Artemia salina* e são ilustrados nas fotos da Figura 8.

Figura 8 – Fotos de *P. subcapitata* (a) *C. dubia* (b), *D. magna* (c) e *A. salina* (d)



Fonte: Takenaka (2007)

Fonte: Do Autor (2012)

As cepas de *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia magna* e os protocolos para os ensaios ecotoxicológicos foram gentilmente cedidas pela Profa Dra Odete Rocha do Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar e pela Profa Dra Regina Monteiro do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP.

#### 4.7.1 *Pseudokirchneriella subcapitata*

##### 4.7.1.1 Manutenção e cultivo de *Pseudokirchneriella subcapitata*

A cepa de *P. subcapitata* foi mantida por inoculações quinzenais sob o bico de Bunsen em meio ASM-1 (Anexo 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<sup>-1</sup> em incubadora BOD (Tecnal – TE371) e agitação diária ou aeração contínua. A Figura 9 mostra as fotos dos cultivos de *P. subcapitata*.

Figura 9 – Foto dos cultivos de *P. subcapitata*

Fonte: Do Autor (2012)

#### 4.7.1.2 Ensaio de ecotoxicidade em *Pseudokirchneriella subcapitata*

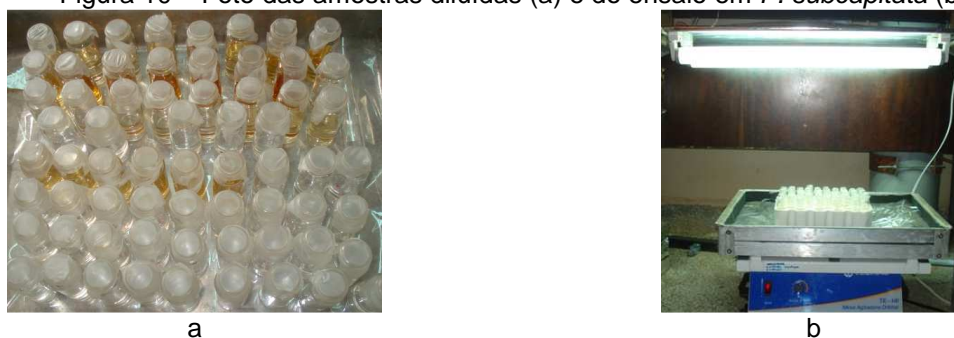
O protocolo utilizado para a realização dos testes em *P. subcapitata* foi baseado na metodologia de Blaise *et al.* (2000). A validade dos testes para este ensaio de ecotoxicidade foi condicionada às seguintes premissas: o coeficiente de variação de cinco amostras controle, com tempo de exposição igual 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<sup>-1</sup>).

Para o ensaio, as diferentes concentrações das amostras de lixiviados diluídas com solução tampão de bicarbonato de sódio (Anexo 1), 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<sup>-1</sup> 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 CE50<sub>72h</sub> - concentração efetiva média que causa um efeito crônico a 50% dos organismos após 72 h de exposição.

A Figura 10 ilustra as fotos que correspondem às diluições das amostras (a) e o ensaio sobre a mesa agitadora (b).

Figura 10 – Foto das amostras diluídas (a) e do ensaio em *P. subcapitata* (b)



Fonte: Do Autor (2012)

## 4.7.2 *Ceriodaphnia dubia*

### 4.7.2.1 Manutenção e cultivo de *Ceriodaphnia dubia*

A cepa de *Ceriodaphnia dubia* foi mantida à temperatura controlada de 22° C e iluminação de 35  $\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  com fotoperíodo de 12 h.d<sup>-1</sup> em incubadora BOD (Tecnal – TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo normas padronizadas (ABNT, 2005) em água reconstituída com adição de soluções específicas (Anexo 1) para atender às seguintes características: pH 7,0 – 7,6 e dureza entre 40 e 48 mg  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , 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<sup>-1</sup> e a proporção testada de 100 org.L<sup>-1</sup>. Pelos resultados dos testes preliminares (Anexo 2) 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<sup>-1</sup>.

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algal de *Pseudokirchneriella subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de  $1 \times 10^5$  cél.mL<sup>-1</sup> org<sup>-1</sup> 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  $1 \text{ mL.L}^{-1}$ . A Figura 11 ilustra a foto com as culturas de *C. dubia* e os alimentos fornecidos para manutenção.

Figura 11 – Foto das culturas de *C. dubia*



Fonte: Do Autor (2012)

#### 4.7.2.2 Ensaios de ecotoxicidade em *Ceriodaphnia dubia*

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *Ceriodaphnia 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  $22^{\circ} \text{C}$ , 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 mostra a foto da preparação de diluições (a) e as amostras em placas de cultivo (b) para a realização do ensaio.

Figura 12 – Foto da preparação de diluições (a) e amostras em placas de cultivo (b) para a realização do ensaio



Fonte: Do Autor (2012)

### 4.7.3 *Daphnia magna*

#### 4.7.3.1 Manutenção e cultivo de *Daphnia magna*

A cepa de *Daphnia magna* foi mantida à temperatura controlada de 22° C e iluminação de 35  $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  com fotoperíodo de 12 h.d<sup>-1</sup> 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 (Anexo 1) para atender às seguintes características: pH 7,0 – 8,0 e dureza entre 175 – 225 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>.

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algal de *Pseudokirchneriella subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de 1x10<sup>5</sup> cél.mL<sup>-1</sup> org<sup>-1</sup> 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 1mL.L<sup>-1</sup>.

#### 4.7.3.2 Ensaios de ecotoxicidade em *Daphnia magna*

Os ensaios de ecotoxicidade em *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 esteroscópico (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<sub>24h</sub> e 48 h – CE50<sub>48h</sub> 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).

#### **4.7.4 *Artemia salina***

##### **4.7.4.1 Testes preliminares para determinação das condições de ensaio em *Artemia salina***

Devido à inexistência de um protocolo padronizado para ensaio de ecotoxicidade em *Artemia salina* e em função de resultados de testes preliminares, baseado em 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 (Anexo 2) 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.

#### 4.7.4.2 Ensaios de ecotoxicidade em *Artemia salina*

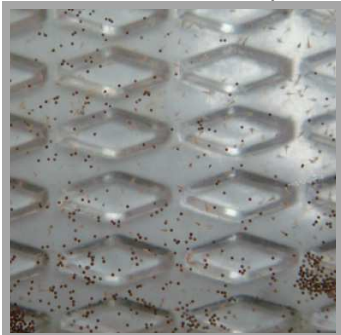
Para a eclosão dos ovos de *Artemia salina* (de alta eclosão da Maramar Aquacultura Com. Imp. Exp. Ltda – ME), estes foram incubados por 48 horas em solução salina artificial (Anexo 1) com pH entre 8 e 9 e à temperatura de 27° a 30° C com iluminação constante de 60 – 100 w. Para isso, foi utilizada uma 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 para 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<sup>-1</sup>. Na Figura 13 é apresentada uma foto dos náuplios de *v A. salina* (a) e dos tubos preparados (b) para a realização do ensaio de ecotoxicidade em *A. salina*.

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<sub>24h</sub> nas condições do teste. A CL50<sub>24h</sub> foi obtida por cálculo estatístico usando o

programa Trimmed Spearman-Kärber (Hamilton *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95%.

Figura 13 – Foto de ovos e náuplios de *Artemia salina* e do ensaio de ecotoxicidade com *A. salina*



Ovos e náuplios de *Artemia salina*

a



Tubos (quadruplicata) / Ensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina*

b

Fonte: Do Autor (2012)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO BRUTO

As características do lixiviado bruto remetem a um lixiviado já estabilizado, pois este lixiviado apresentou valores de pH de 9,1, DQO de 1819 mg. O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, DBO de 55 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, relação DBO/DQO de 0,03, cor verdadeira de 4180 uH e nitrogênio amoniacal de 859 mg. N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. A Tabela 19 apresenta os resultados da caracterização físico-química do lixiviado bruto.

Tabela 19 – Caracterização físico-química do lixiviado bruto

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	--	9,1
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	4238
Cor verdadeira	uH	4180
NKT	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	997
N-amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	859
Nitrito	mg N-NO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	0,1
Nitrato	mg N-NO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	0
DBO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	55
DQO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	1819
COT	mg.L <sup>-1</sup>	813
ST	mg.L <sup>-1</sup>	6556
STV	mg.L <sup>-1</sup>	5118
STF	mg.L <sup>-1</sup>	1438
SST	mg.L <sup>-1</sup>	78
SSV	mg.L <sup>-1</sup>	12
SSF	mg.L <sup>-1</sup>	66

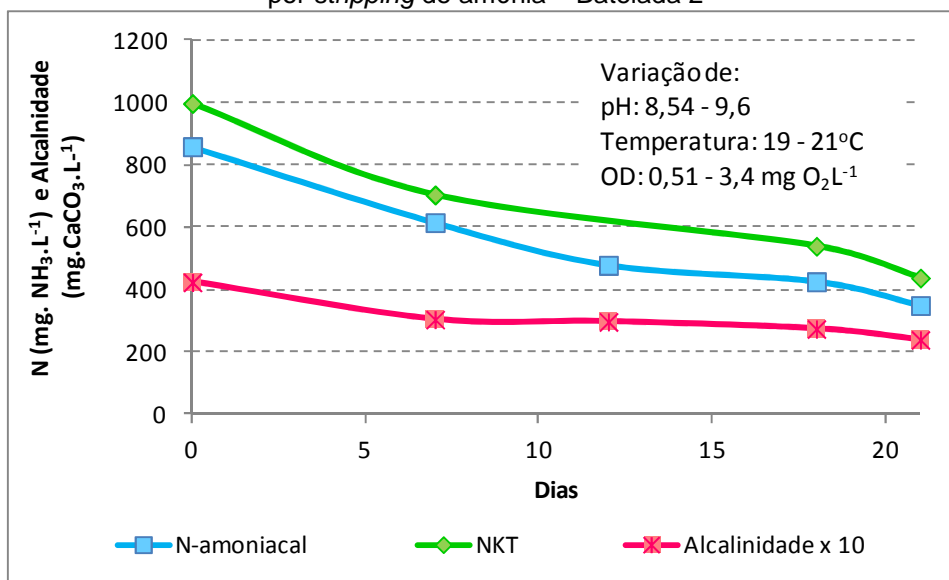
### 5.2 TRATAMENTO PRELIMINAR POR *STRIPPING* DE AMÔNIA SEGUIDO DE TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODOS ATIVADOS

Durante o período de Agosto – Outubro de 2011 foram realizadas duas bateladas do tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados. Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão da batelada típica 2.

Nos reservatórios de *stripping* de amônia o tempo de detenção foi de 21 dias com remoção do N-amoniacal de 59% resultando na concentração residual de 325 mg N-NH<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.

O Gráfico 2 ilustra a variação dos parâmetros de NKT, N-amoniaco e alcalinidade em função do tempo bem como as variações de pH, temperatura e oxigênio dissolvido ao longo dos 21 dias de operação.

Gráfico 2 – Valores de NKT, N-amoniaco e alcalinidade em função do tempo / Tratamento preliminar por *stripping* de amônia – Batelada 2



Após esta fase o lixiviado foi submetido ao tratamento biológico por lodos ativados, composto por uma fase aeróbia para nitrificação seguida de uma fase anóxica para desnitrificação por via curta com adição de etanol como fonte de carbono.

O Gráfico 3 ilustra a variação dos parâmetros relevantes do tratamento biológico para ambas as fases ao longo do tempo. A fase aeróbia de nitrificação teve uma duração de 9 dias condicionada à remoção total do nitrogênio amoniacal do meio, apresentando concentrações de N-nitrito e N-nitrato de 370,3 mg N-NO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e 40,9 mg N-NO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>. Em relação à DQO não houve remoção significativa nesta fase, tendo resultado em remoção de 3,5% e concentração residual de 1753 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>

Já a fase anóxica de desnitrificação ocorreu na ausência de oxigênio dissolvido a partir da adição de etanol como fonte externa de carbono e teve duração aproximada de 250 horas condicionada à remoção total de nitritos e nitratos

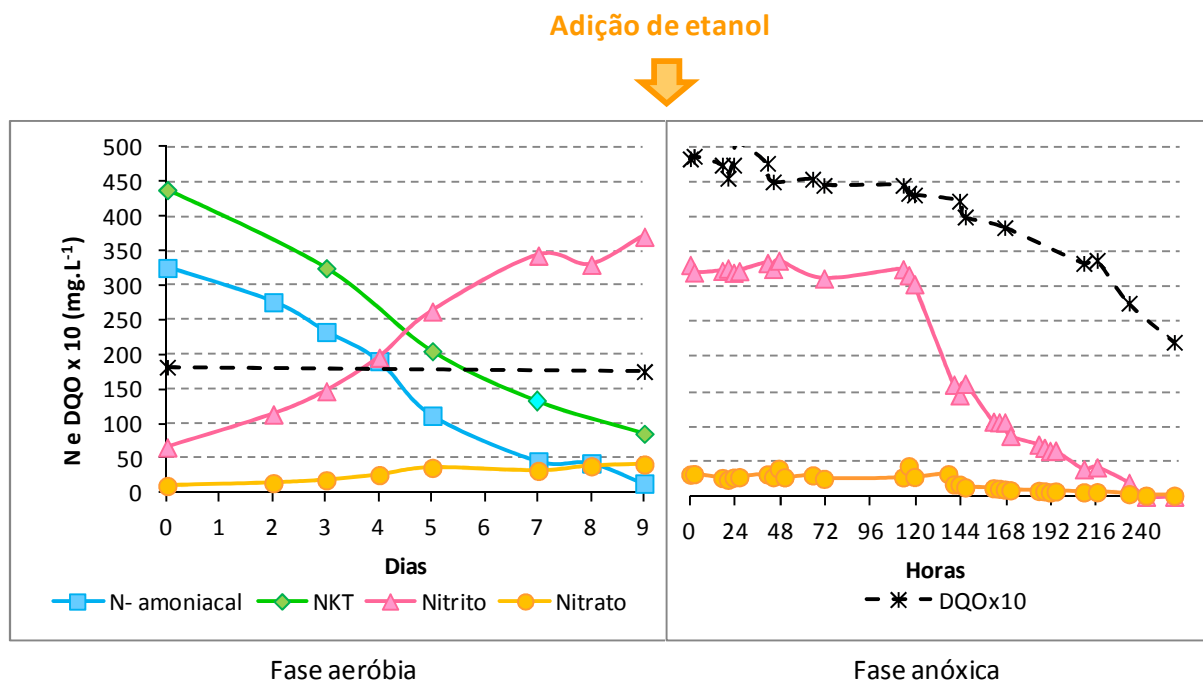
Em relação à DQO, não houve remoção durante esta fase. Pelo contrário, sua concentração foi aumentada para 2022 mg.L<sup>-1</sup> devido provavelmente à adição de etanol como fonte de carbono. Por outro lado, o anexo 7 da RESOLUÇÃO Nº. 0070/2009 – CEMA estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes

líquidos industriais e limita o valor de DQO em  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  para efluentes provenientes de outras atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução.

Após o tratamento biológico pode-se observar que a remoção de cor verdadeira foi da ordem de 19% correspondendo ao valor de 3386 uH. Embora o padrão de lançamento de efluentes da Resolução 357/2005 do CONAMA não estabeleça nenhum valor limite para este parâmetro, vale ressaltar que as condições de enquadramento estabelecidos para águas doces classes 2 e 3 limitam ao valor de 75 uH.

Os dados relacionados especialmente à DQO e cor verdadeira comprovam portanto, a necessidade de tratamento complementar, tais como os propostos neste trabalho para adequação da qualidade do lixiviado antes da disposição em corpos receptores.

Gráfico 3 - Valores de NKT, N-amoniacal, nitrito, nitrato e DQO em função do tempo/Tratamento biológico por lodos ativados – Batelada 2



A Tabela 20 apresenta um resumo das características do lixiviado após o tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados em bateladas sequenciais e escala piloto.

Tabela 20 - Caracterização físico-química dos lixiviados de estudo e após tratamento preliminar por stripping de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados

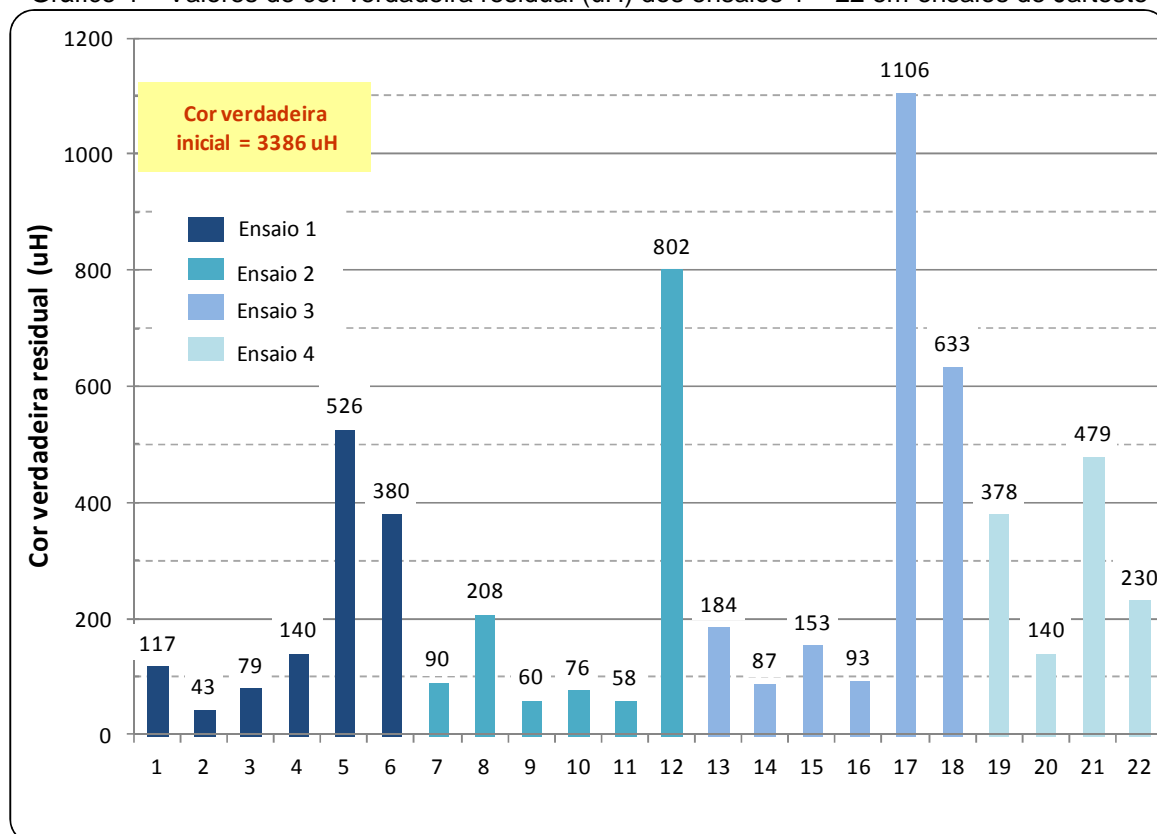
Parâmetro	Unidade	Inicial	Stripping	% Remoção após Stripping	Aeróbio	Anóxico	% Remoção após Tratamento Biológico
pH	-	9,1	8,4	-	6,4	9,7	-
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	4238	2259	47	238	1401	67
Temperatura	°C	19,4 a 21,8		-	19	22	-
Oxigênio dissolvido	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	0,5 a 0,9		-	8,4	0,3	-
Cor aparente	uH	5985	-	-	-	5419	9
Cor verdadeira	uH	4180	-	-	-	3386	19
NKT	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	997	438	56	85	-	-
N-amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	859	325	62	13	12	98
Amônia	mg.L <sup>-1</sup>	253	44	82	25,4	0	100
Nitrito	mg N-NO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	0,1	65,6	-	370,3	0,2	-
Nitrato	mg N-NO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	0	9,8	-	40,9	2	-
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>		-	-	-	2744	-
DBO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	55	45	18	57	-	-
DQO	mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	1819	1816	0	1753	2022	-
COT	mg.L <sup>-1</sup>	813	-	-	-	547	33
ST	mg.L <sup>-1</sup>	6556	7796	-	-	8174	-
STV	mg.L <sup>-1</sup>	5118	6067	-	-	6543	-
STF	mg.L <sup>-1</sup>	1438	1729	-	-	1631	-
SST	mg.L <sup>-1</sup>	78	107	-	-	103	-
SSV	mg.L <sup>-1</sup>	12	9	-	-	14	-
SSF	mg.L <sup>-1</sup>	66	99	-	-	89	-

Pode-se observar que após o tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados as remoções de cor aparente e verdadeira foram da ordem de 9 e 19% o que correspondem aos valores de 5419 e 3386 uH, respectivamente. Com relação à DQO, este não apresentou remoção durante esta fase, pelo contrário, a sua concentração aumentou da ordem de 11% e que resultou em 2022 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, devido provavelmente à adição de etanol como fonte de carbono durante a etapa anóxica do tratamento biológico.

### 5.3 TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

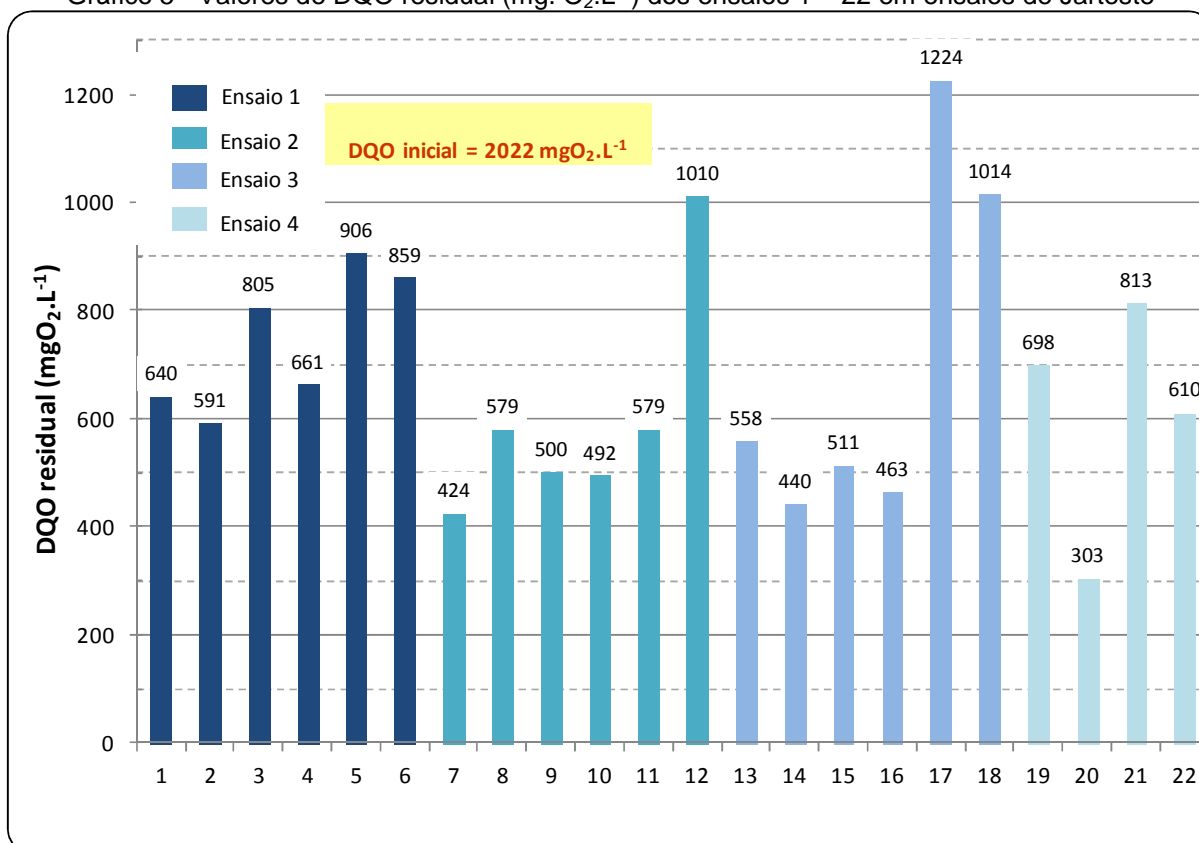
Considerando as variáveis dependentes, o Gráfico 4 ilustra os valores de cor verdadeira residual referentes aos 22 ensaios realizados pelo pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação. Pode-se observar que de maneira geral, as porcentagens de remoção de cor verdadeira variaram de 67 - 99% de remoção.

Gráfico 4 – Valores de cor verdadeira residual (uH) dos ensaios 1 – 22 em ensaios de Jarreste



Jarro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
DFe (mg/L)	300	500	400	400	300	500	400	260	540	400	400	400	150	350	250	250	150	350	150	250	250	350
pH	4,0	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	3,6	5,0	5,0	5,0	5,0	6,4	4,0	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	5,0	4,0	6,0	5,0
Cor verdadeira residual (uH)	117	43	79	140	526	380	90	208	60	76	58	802	184	87	153	93	1106	633	378	140	479	230
% Remoção	97	99	98	96	85	89	97	94	98	98	98	76	95	97	96	97	67	81	89	96	86	93

Já o Gráfico 5 mostra os valores de DQO residual referentes aos 22 ensaios realizados pelo tratamento por coagulação-floculação-sedimentação. Pode-se observar que as porcentagens de remoção variaram de 39 – 85%.

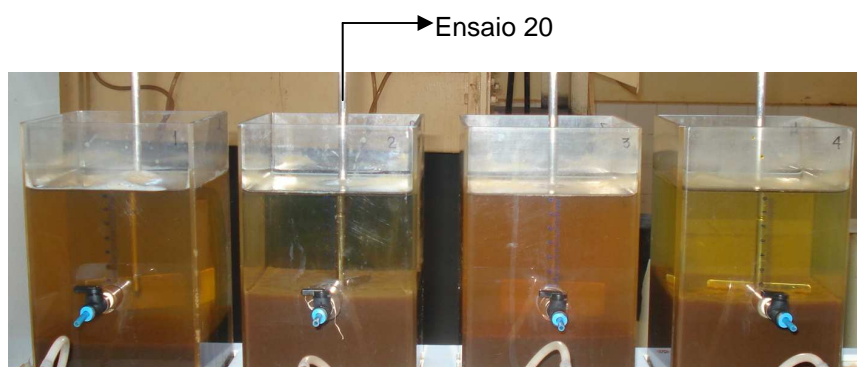
Gráfico 5 - Valores de DQO residual ( $\text{mg. O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) dos ensaios 1 – 22 em ensaios de Jarreste

Jarro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
DFe ( $\text{mg/L}$ )	300	500	400	400	300	500	400	260	540	400	400	400	150	350	250	250	150	350	150	250	250	350
pH	4,0	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	3,6	5,0	5,0	5,0	5,0	6,4	4,0	4,0	5,0	5,0	6,0	6,0	5,0	4,0	6,0	5,0
DQO	640	591	805	661	906	859	424	579	500	492	579	1010	558	440	511	463	1224	1014	698	303	813	610
% Remoção	68	71	60	67	55	58	79	71	75	76	71	50	72	78	75	77	39	50	66	85	60	70

Considerando a aplicação deste tratamento em escala real, a quantidade de produtos químicos utilizados e o custo necessário para sua aquisição, a seleção da melhor condição de coagulação química foi realizada considerando a relação custo x eficiência após os 4 planejamentos estatísticos.

Analisando desta forma os resultados dos residuais de cor verdadeira e DQO, a condição que foi selecionada foi o ensaio 20, em que foi aplicado 250 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 4 que corresponde a remoção de 96 e 85% de cor verdadeira e DQO, respectivamente. Vale ressaltar que a DQO referente ao ponto ótimo foi realizado de acordo com o método proposto pela adição de padrão. A Figura 14 mostra a foto referente ao ensaio em Jarreste do ponto ótimo – ensaio 20.

Figura 14 – Foto do ensaio 20 com dosagem de 250 mg Fe<sup>3+</sup> em pH 4 após 2,5 h de sedimentação

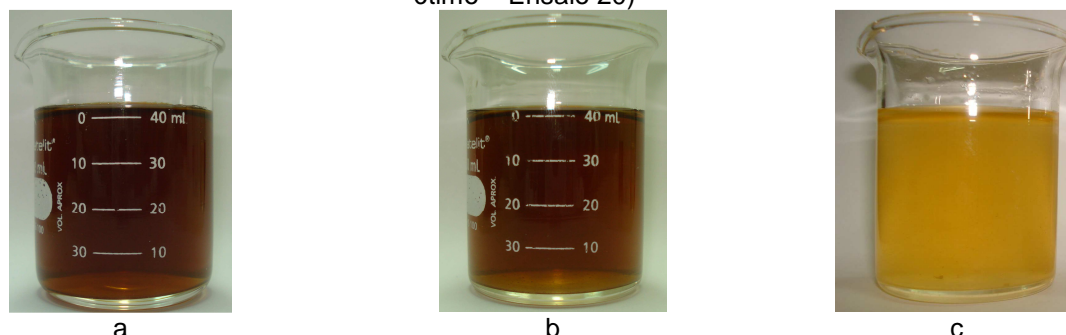


Fonte: Do Autor (2012)

Resultados semelhantes com relação às remoções de cor e DQO após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação foram descritos por Aziz (2007) que obteve remoções de 94% de cor com a aplicação de 800 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub> em pH 4 para o tratamento de um lixiviado bruto estabilizado. Mananón *et al.* (2008) aplicaram uma dosagem de 400 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> em pH 3,8 para o pré-tratamento de um lixiviado estabilizado e obtiveram 78% de remoção de cor verdadeira e 28% de DQO. Felici (2010) com a utilização do cloreto férrico como coagulante em uma dosagem de 400 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> em pH 3,0 alcançou remoções de 98,1% de cor verdadeira e 80,9% de DQO para o tratamento de um lixiviado já estabilizado. Castrillón (2010) realizou o tratamento de um lixiviado com características recalcitrantes e com a utilização de 1,7 g FeCl<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup> em pH 5,2 obteve remoções de 73% de DQO e 97% de cor.

A Figura 15 ilustra a foto com o lixiviado bruto (a) o lixiviado produzido após o tratamento preliminar por *stripping* de amônia e tratamento biológico (b) e após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (c), com remoções de cor verdadeira e DQO de 96% e 85%, respectivamente e que são referentes ao ponto ótimo – ensaio 20.

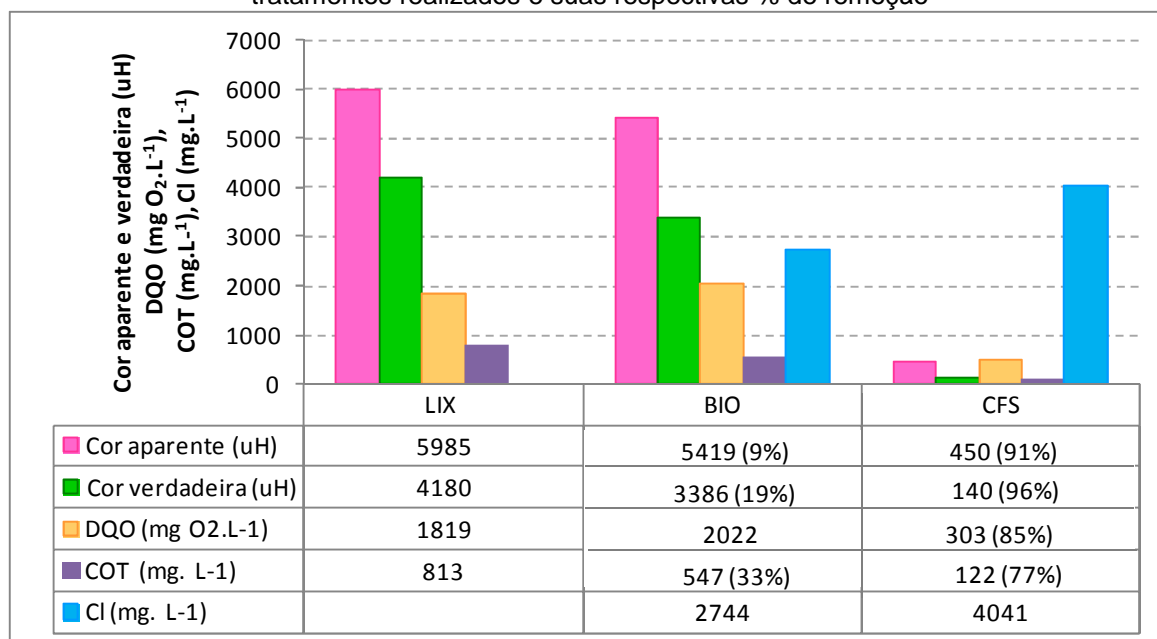
Figura 15 – Foto do lixiviado bruto (a) após tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico (b) e após o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (c) (ponto ótimo – Ensaio 20)



Fonte: Do Autor (2012)

O Gráfico 6 apresenta os valores de cor aparente e verdadeira, DQO, carbono orgânico total - COT e cloretos do lixiviado bruto e dos lixiviados produzidos após os tratamentos realizados com suas respectivas % de remoção, sendo esta, calculada em função da etapa anterior de cada tratamento.

Gráfico 6 – Valores de cor aparente e verdadeira, DQO e cloretos do lixiviado bruto e após os tratamentos realizados e suas respectivas % de remoção



Pelos resultados obtidos após o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, o lixiviado produzido apresentou valores de cor verdadeira e DQO superiores aos limites estabelecidos para condições de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 da Resolução 357/2005 do CONAMA que estabelece 75 uH para cor verdadeira e aos limites do padrão de lançamento da Resolução N° 0070/2009 – CEMA que limita a DQO em 200 mg.L<sup>-1</sup> para efluentes provenientes de outras

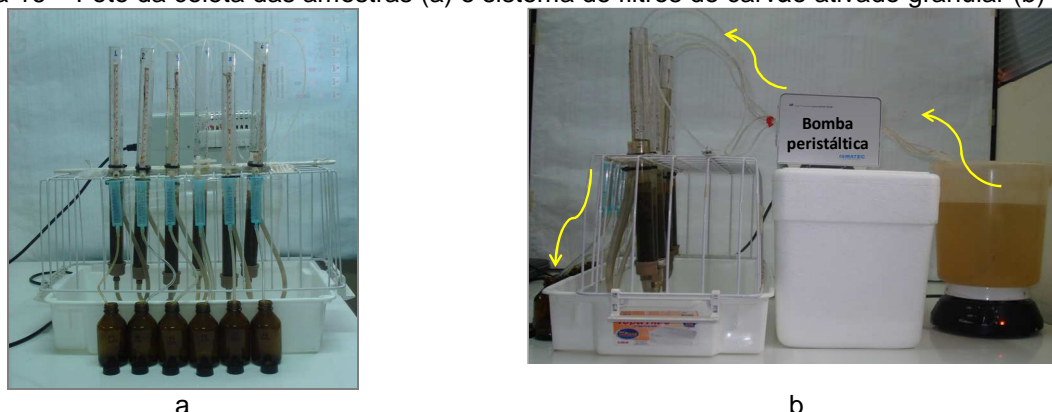
atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução. Assim, o lançamento direto deste lixiviado poderá prejudicar a qualidade dos corpos hídricos, o que comprova a necessidade do tratamento complementar como é proposto neste trabalho.

## 5.4 PÓS-TRATAMENTO POR ASORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR - CAG

### 5.4.1 Fase A: Seleção do carvão ativado granular – CAG

A Figura 16 mostra as fotos durante a coleta das amostras (a) e o sistema de filtros de carvão ativado granular – FCAGs utilizado no ensaio de adsorção (b). O lixiviado sob homogeneização contínua foi conduzido através de mangueiras e com o auxílio de uma bomba peristáltica foi realizada a alimentação de cada filtro de carvão ativado de forma simultânea, contínua e independente.

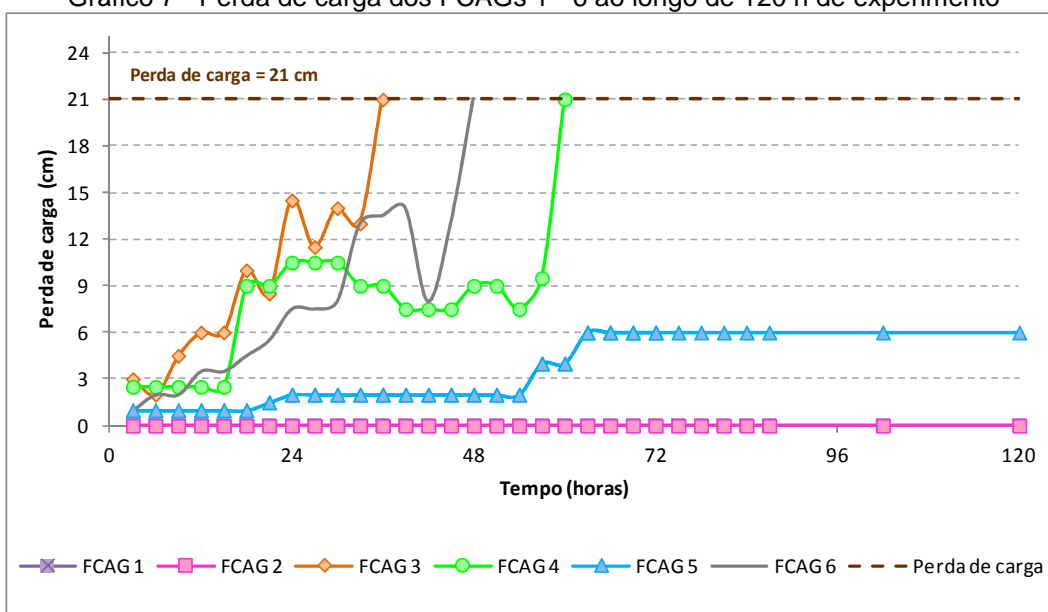
Figura 16 – Foto da coleta das amostras (a) e sistema de filtros de carvão ativado granular (b)



Fonte: Do Autor (2012)

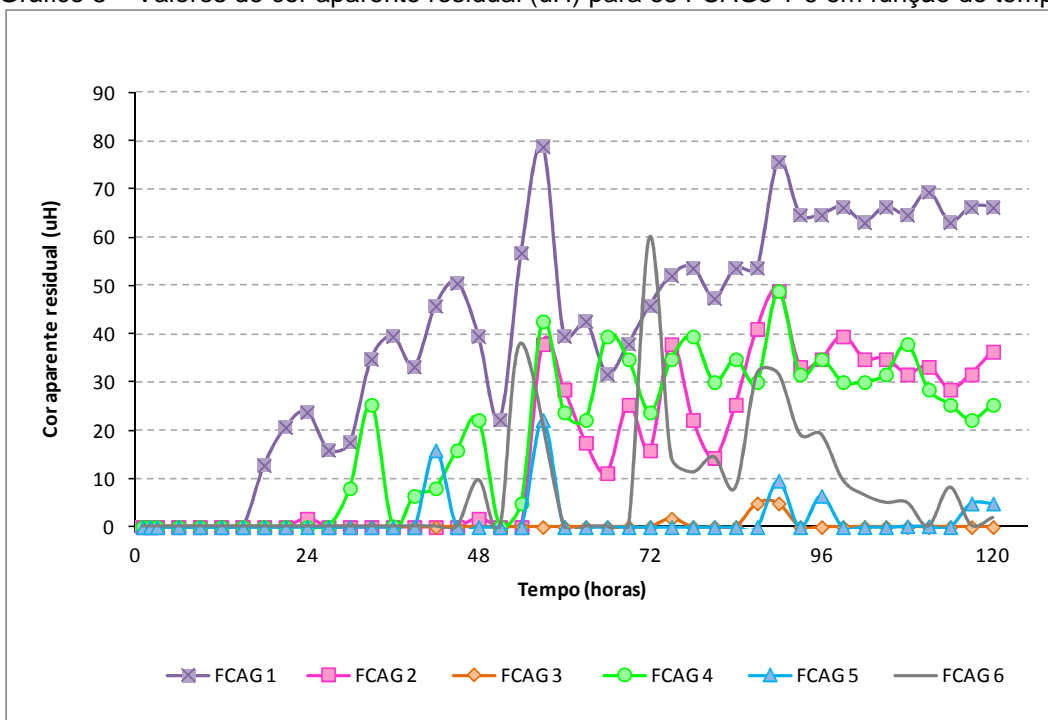
O Gráfico 7 mostra a variação da perda de carga em função dos FCAGs 1-6 ao longo de 120 horas de operação. Pode-se verificar que os FCAGs 3, 4 e 6 apresentaram maior perda de carga, chegando a atingir 21 cm nos tempos de 36, 60 e 48 horas, respectivamente. Já em relação aos FCAGs 1 e 2, estes não apresentaram aumento da perda de carga, mas por outro lado, não foram eficientes em relação à remoção de cor aparente, como pode ser observado no Gráfico 8

Gráfico 7 - Perda de carga dos FCAGs 1 - 6 ao longo de 120 h de experimento



Os filtros que apresentaram maior eficiência ao longo de 120 h de operação foram os FCAGs 3 e 5. No entanto, pode-se observar que o FCAG 3 teve perda de carga máxima de 21 cm em apenas 36 h, enquanto que o FCAG 5 apresentou perda de carga de 6 cm a partir de 63 h e manteve-se constante até a duração máxima de 120 h.

Gráfico 8 – Valores de cor aparente residual (uH) para os FCAGs 1-6 em função do tempo



O Gráfico 8 mostra os resultados de cor aparente dos FCAG 1 - 6 ao longo de 120 horas de operação. Foi observado que ao longo do tempo os FCAGs apresentaram oscilações dos valores de cor aparente residual, devido provavelmente, ao desprendimento de flocos pelo incremento da perda de carga no meio granular, o que acarretou na redução dos seus valores de eficiência.

Sabe-se que o material de partida para a fabricação do CAG como também as suas características físicas e químicas resultantes do processo de carbonização e ativação influenciam na eficiência do processo da adsorção. Os resultados obtidos neste trabalho não permitem associar a eficiência observada ao material de partida, tampouco ao tipo de matéria animal ou vegetal, uma vez que, o FCAG 3, proveniente de osso, apresentou comportamento similar aos outros FCAGs provenientes do endocarpo do côco, tanto em relação à perda de carga como à adsorção. Vale ressaltar que as características físicas e químicas dos CAGs utilizados não foram considerados neste trabalho.

Assim, dentre os carvões amostrados, o carvão do filtro 5 – FCAG5 foi selecionado como sendo o de maior eficiência para a realização dos ensaios da fase B. A sua especificação técnica obtida pelo fabricante e a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio são apresentados no ANEXO 3.

Adicionalmente a caracterização do número de iodo e de azul de metileno dos carvões utilizados nos ensaios de adsorção na fase A foram realizados segundo de acordo com a norma JIS-K 1474 (1991) e estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Número de iodo e azul de metileno dos CAGs utilizados nos ensaios de adsorção

Carvão	CAG1	CAG2	CAG3	CAG4	CAG5	CAG6
Matéria-prima	Endocarpo do côco	Endocarpo do côco	Osso	Endocarpo do côco	Endocarpo do côco	Endocarpo do côco
Número de iodo (mg.g <sup>-1</sup> )	936	910	845	850	976	845
Azul de metileno (mg.g <sup>-1</sup> )	54	79	11	-	190	81

No Brasil, segundo a especificação EB-2133 (1991), o limite mínimo do número de iodo - NI para carvões a serem utilizados em Estações de Tratamento de Águas é de 600 mg.g<sup>-1</sup>. O número de iodo está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que a molécula requer poros com abertura inferior a 1 nm para ser adsorvida (EL-HENDAWY *et al.*, 2001). Já a molécula de azul de metileno requer para ser adsorvida poros com abertura próxima a 2,0 nm (WARHURST *et al.*,

1997). No entanto, em lixiviados, a presença de moléculas orgânicas de alto peso molecular como as substâncias húmicas, requerem um carvão de porosidade desenvolvida com predominância de mesoporos.

Os resultados obtidos durante o ensaio de adsorção da fase A (Gráfico 8) foram compatíveis com a caracterização do índice de azul de metileno (Tabela 21) uma vez que o carvão selecionado filtro 5 – FCAG5 foi o que apresentou maior valor de azul de metileno e portanto maior capacidade de adsorção de macromoléculas como as presentes nos lixiviados.

#### 5.4.2 Fase B: Avaliação da eficiência da adsorção no CAG selecionado após sucessivas carreiras de adsorção/filtração

Os Gráficos 9 a 12 representam os valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo dos 4 ensaios sucessivos de adsorção/filtração em carvão selecionado na fase A - CAG5, utilizando o mesmo material precedido de lavagem a cada ensaio.

Os ensaios I – IV tiveram durações de 138, 90, 99 e 104 h, respectivamente, segundo critério de encerramento de perda de carga máxima fixada em 34 cm.

Gráfico 9 - Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio I

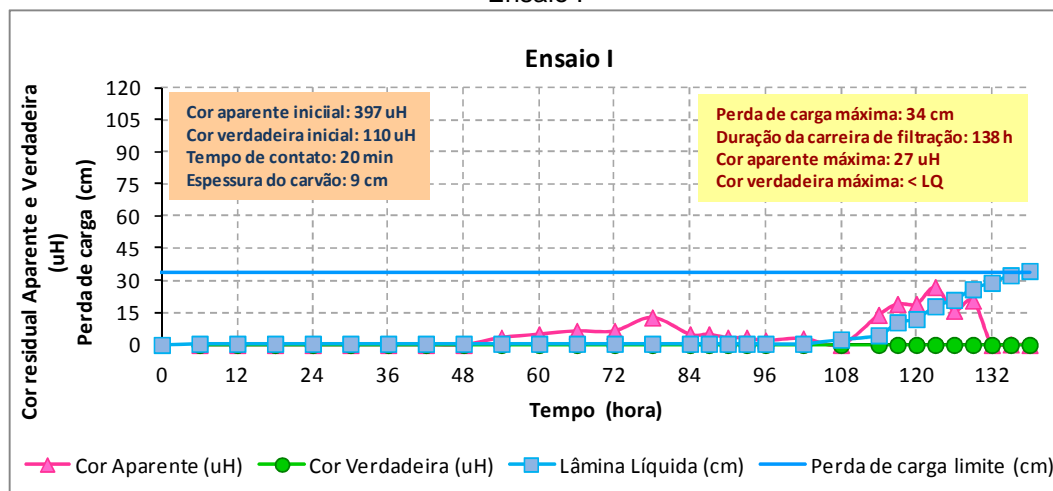


Gráfico 10 - Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio II

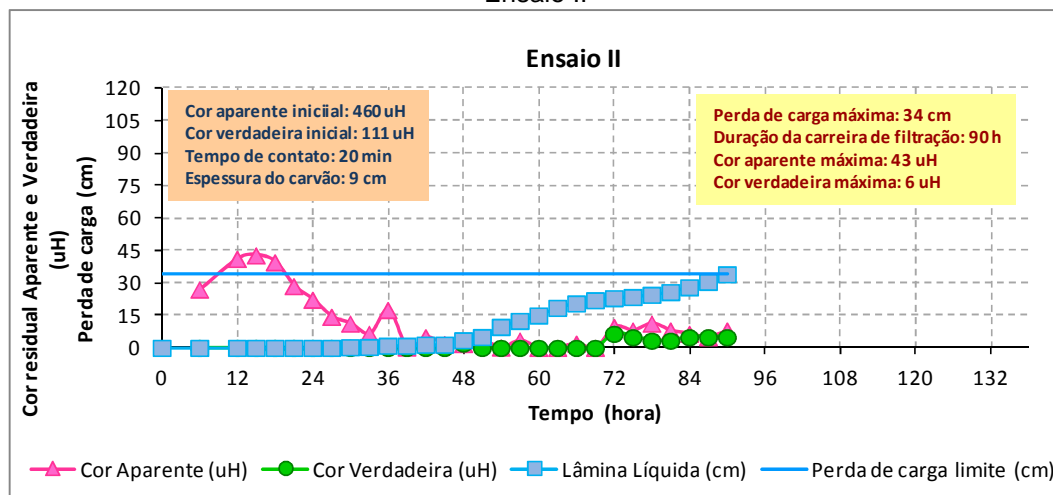


Gráfico 11 - Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio III

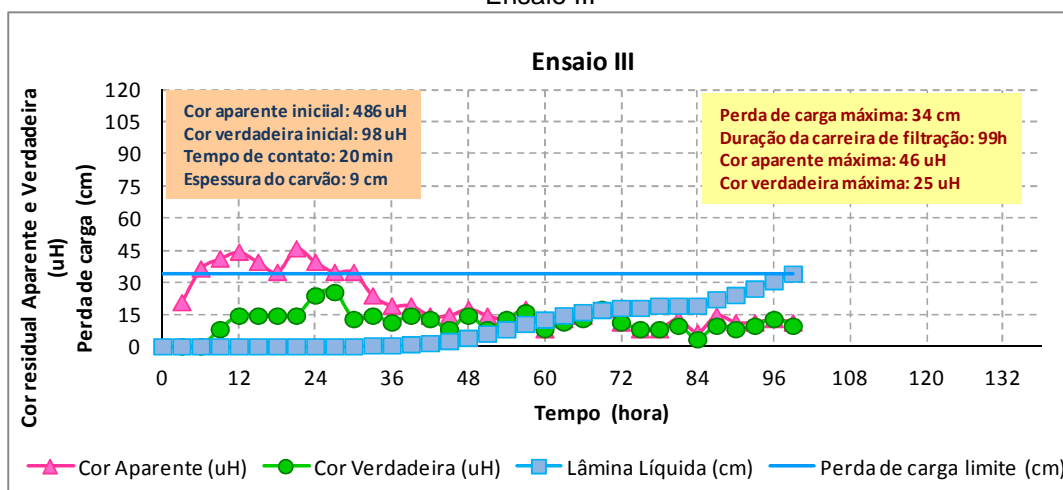
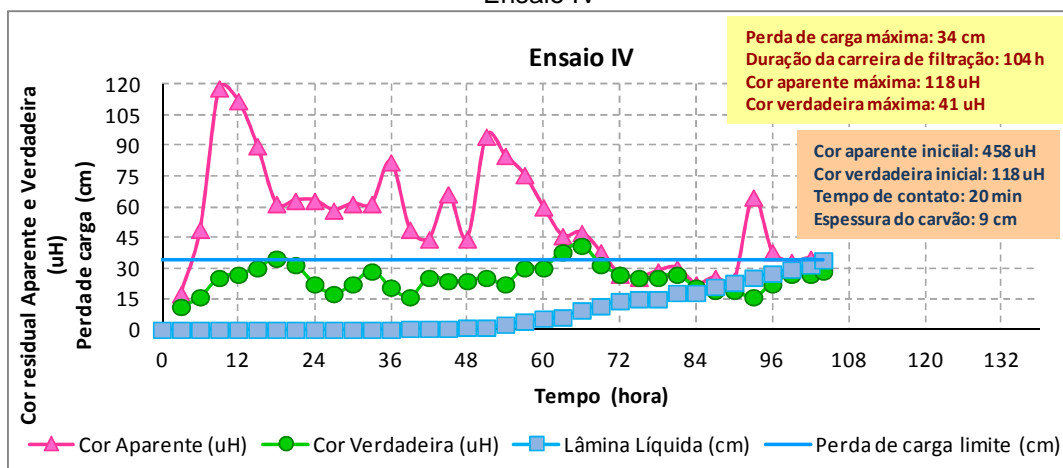


Gráfico 12 - Valores de cor residual aparente e verdadeira e perda de carga em função do tempo - Ensaio IV



Nos ensaios II e III foi observada a ocorrência de picos de cor aparente com valor máximo da ordem de 46 uH durante as 48 horas iniciais do ensaio de adsorção/filtração mantendo-se com elevada eficiência após este período. Este fato pode ser justificado pelo carreamento dos flocos desprendidos durante a lavagem e remanescentes no filtro, uma vez que, o mesmo não foi observado no ensaio I cujo material granular ainda não havia sido utilizado. No entanto, os valores correspondentes de cor verdadeira nos ensaios II e III foram reduzidos com valores máximos de 6,0 e 25,0 uH, respectivamente.

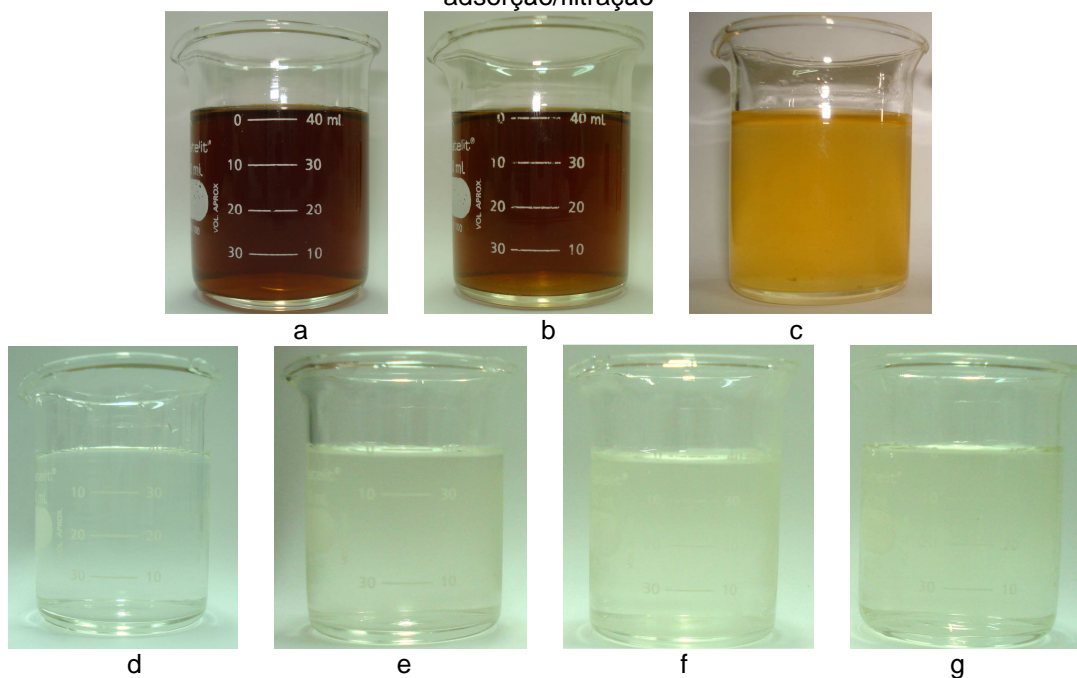
Como o esperado, pode se observar que a qualidade dos lixiviados em relação aos valores residuais de cor aparente e verdadeira diminuíram como os sucessivos ensaios de adsorção/filtração, o que indica a perda de eficiência do adsorvente.

No ensaio IV o comportamento do FCAG5 foi diferenciado, devido à ocorrência de pico de cor aparente com valor de até 118 uH durante o período inicial do ensaio e ocorrência de vários picos subsequentes sem tendência de aumento de eficiência até o final do ensaio. Este comportamento evidencia a exaustão da capacidade de adsorção do CAG5, resultando em duração total de adsorção/filtração de 431 h. Por outro lado, o FCAG5 foi ainda relativamente eficiente na remoção de cor verdadeira com valor máximo de 41 uH durante todo o tempo de operação, considerando o valor limite de cor verdadeira de 75 uH estabelecido pela Resolução 357/2005 do CONAMA para corpos hídricos de classe 2 e 3. Desta forma pode-se constatar que o lixiviado produzido pelo pós-tratamento de adsorção em carvão ativado granular atendeu sistematicamente a esse parâmetro.

Para avaliar o impacto da carga de poluição/contaminação gerada pelo lançamento do volume total de lixiviados após adsorção em corpos hídricos receptores, foram constituídas amostras compostas utilizando-se volumes fixos de todas as amostras coletadas para cada ensaio ao longo do tempo. Os valores residuais de cor aparente e verdadeira, DQO, COT e cloretos bem como suas % de remoção calculadas em função da etapa anterior são apresentados no Gráfico 13.

A Figura 17 mostra a foto do lixiviado bruto (a), após tratamento biológico (b), após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação (c) e das amostras compostas dos lixiviados produzidos nos ensaios I – IV (d - g).

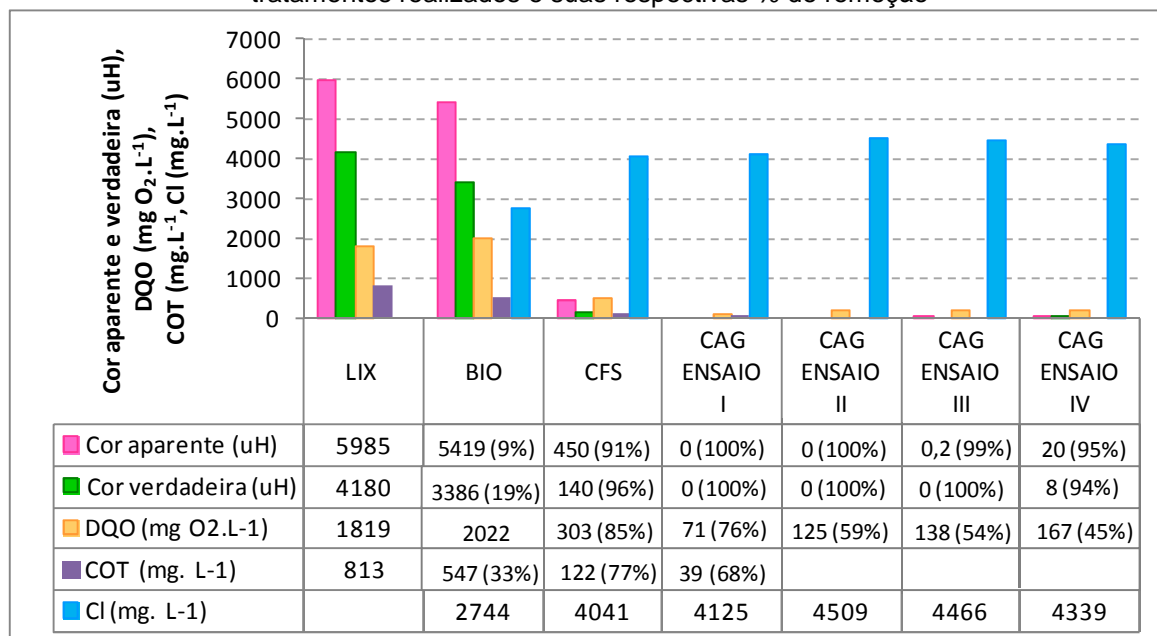
Figura 17 – Foto das amostras compostas dos lixiviados produzidos nos 4 ensaios de adsorção/filtração



Fonte: Do Autor (2012)

Pelo pós-tratamento de adsorção em CAG pode-se observar no Gráfico 13 que as remoções de cor aparente e verdadeira durante os ensaios I - IV apresentaram elevada eficiência variando entre 94 e 100% de remoção com valor máximo de cor verdadeira de 8 uH, bem inferior ao limite de 75 uH que é estabelecido na Resolução 357/2005 do CONAMA para as condições de enquadramento para águas doces classes 2 e 3. Em relação à DQO, foram observadas remoções que variaram de 45 a 76%, resultando em valores de DQO residual de 71 a 167 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, valores inferiores ao limite estabelecido pelo padrão de lançamento da Resolução N<sup>o</sup>. 0070/2009 – CEMA para efluentes provenientes de outras atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução. Embora nenhuma resolução consultada faça menção sobre os valores permitidos de carbono orgânico total – COT tanto para enquadramento como para padrão de lançamento, durante os tratamentos empregados foram verificadas remoções de 68% com valor residual de 39 mg.L<sup>-1</sup>.

Gráfico 13 – Valores de cor aparente e verdadeira, DQO, COT e cloretos do lixiviado bruto e após os tratamentos realizados e suas respectivas % de remoção



A Tabela 22 mostra os valores máximos referentes a alguns parâmetros estabelecidos pelo CONAMA 430/2011 para padrões de lançamento de efluentes e também a quantificação de metais das amostras dos lixiviados produzidos após tratamento biológico, pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e pós-tratamento por adsorção em CAG referente à amostra composta do ensaio I de adsorção. Como pôde-se observar, todos os lixiviados analisados atenderam aos limites máximos permitidos para os padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pelo CONAMA 430/2011.

O lixiviado produzido após o tratamento biológico apresentou características inerentes às de lixiviado bruto com elevadas concentrações dos metais cálcio, magnésio, potássio, sódio e íon cloreto e mesmo após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e adsorção em CAG esses compostos não foram removidos. No entanto, vale lembrar que o CONAMA 430/2011 não faz referência aos limites permitidos em relação a esses parâmetros.

Os metais cobalto, cromo e níquel foram detectados em baixas concentrações no lixiviado produzido após tratamento biológico. No entanto, após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação suas concentrações foram reduzidas e no lixiviado produzido após a adsorção em CAG já não foram detectados.

Por outro lado, os metais cálcio, ferro, manganês e zinco tiveram suas concentrações aumentadas no lixiviado produzido após coagulação-floculação-sedimentação, fato que pode estar relacionado ao residual proveniente do coagulante químico (cloreto férrico) utilizado neste pós-tratamento.

Tabela 22 – Valores máximos permitidos segundo o CONAMA 430/2011 para padrões de lançamento de efluentes e quantificação de metais dos lixiviados produzidos após os tratamentos

Parâmetro	L.Q.	Unidade	CONAMA 430/2011	BIO	CFS	Composta CAG ensaio I	% Remoção após CAG
Bário total	0,005	mg.L <sup>-1</sup> Ba	5,0	N.D.	0,047	0,092	-
Boro total	0,005	mg.L <sup>-1</sup> B	5,0	0,687	0,608	0,928	-
Cádmio total	0,002	mg.L <sup>-1</sup> Cd	0,2	N.D.	N.D.	N.D.	-
Cálcio total	0,041	mg.L <sup>-1</sup> Ca	--	26,10	38,05	34,59	9,1
Chumbo total	0,01	mg.L <sup>-1</sup> Pb	0,5	N.D.	N.D.	N.D.	-
Cobalto total	0,0015	mg.L <sup>-1</sup> Co	--	0,008	N.D.	N.D.	-
Cobre dissolvido	0,013	mg.L <sup>-1</sup> Co	1,0	0,024	0,222	0,036	83,8
Cromo total	0,002	mg.L <sup>-1</sup> Cr		0,102	0,006	N.D.	100
Estanho total	0,002	mg.L <sup>-1</sup> Sn	4,0	N.D.	N.D.	N.D.	-
Ferro dissolvido	0,0012	mg.L <sup>-1</sup> Fe	15	2,851	14,53	N.D.	100
Magnésio total	0,005	mg.L <sup>-1</sup> Mg	--	42,31	57,33	48,81	14,9
Manganês dissolvido	0,0004	mg.L <sup>-1</sup> Mn	1,0	N.D.	0,667	0,359	46,2
Níquel total	0,0018	mg.L <sup>-1</sup> Ni	2,0	0,053	N.D.	N.D.	-
Potássio total	1,00	mg.L <sup>-1</sup> K	--	900,00	1100,00	900,00	18,2
Silício total	0,02	mg.L <sup>-1</sup> Si	--	4,929	4,782	5,473	-
Sódio total	0,10	mg.L <sup>-1</sup> Na	--	1100,00	1200,00	1100,00	8,3
Zinco total	0,013	mg.L <sup>-1</sup> Zn	5,0	0,084	2,410	1,852	23,2

N.D.: Não detectado

L.Q.: Limite de quantificação

No entanto, sabe-se que somente a caracterização físico-química não é capaz de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao meio ambiente. Assim, é necessário que a avaliação da eficiência de

sistemas de tratamento seja feita considerando de forma complementar a avaliação ecotoxicológica.

## 5.5 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Nos ensaios de ecotoxicidade crônica em *P.subcapitata* avaliou-se o efeito de inibição após 72 h de exposição. Já nos ensaios de ecotoxicidade aguda em *C. dubia*, *D. magna* e *A. salina* foram avaliados os efeitos de imobilidade e letalidade após 24 e 48 h de exposição para *C. dubia* e *D. magna* e de 24 h de exposição para *A. salina*.

Os Gráficos 14 a 16 mostram os resultados obtidos para os ensaios de ecotoxicidade em *P.subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna*, respectivamente.

Gráfico 14 – Valores da concentração efetiva mediana dos diferentes lixiviados que causaram inibição de 50% ao crescimento da alga clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata*

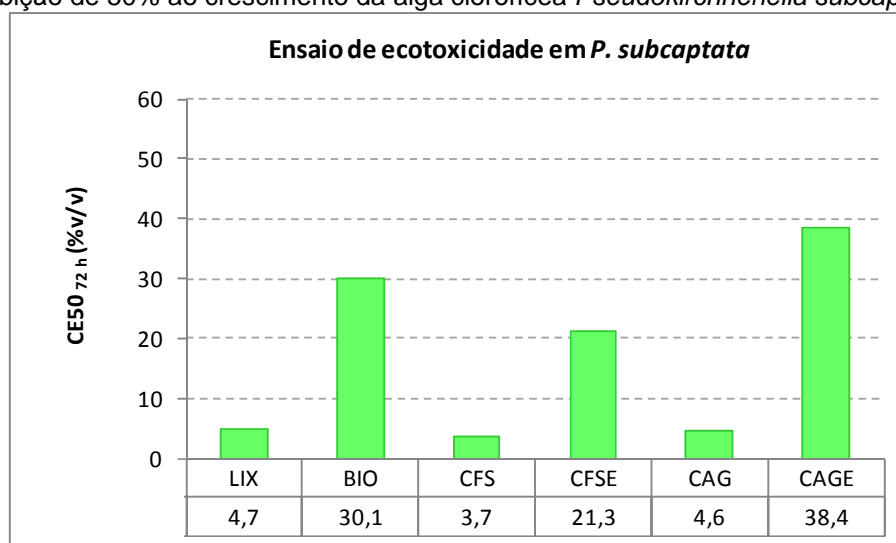


Gráfico 15 - Valores da concentração efetiva mediana dos diferentes lixiviados que causaram mortalidade/imobilidade de 50% ao organismo *Ceriodaphnia dubia*

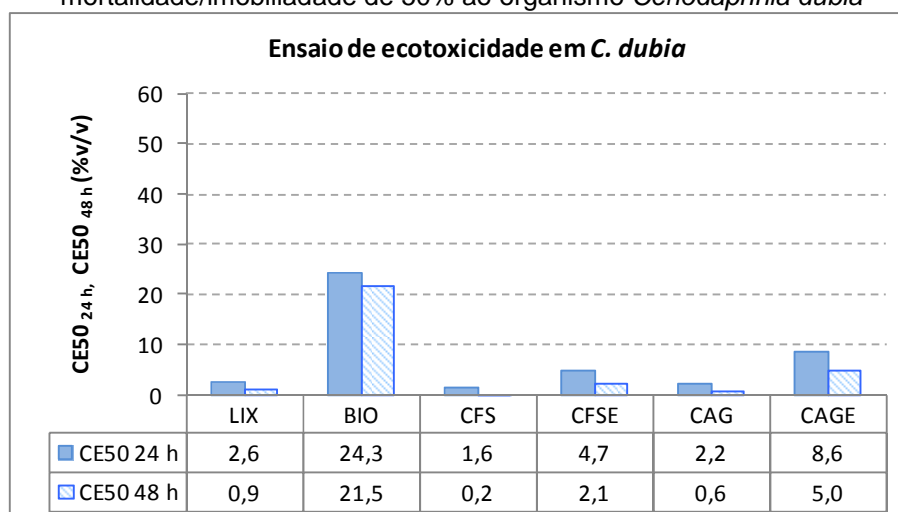
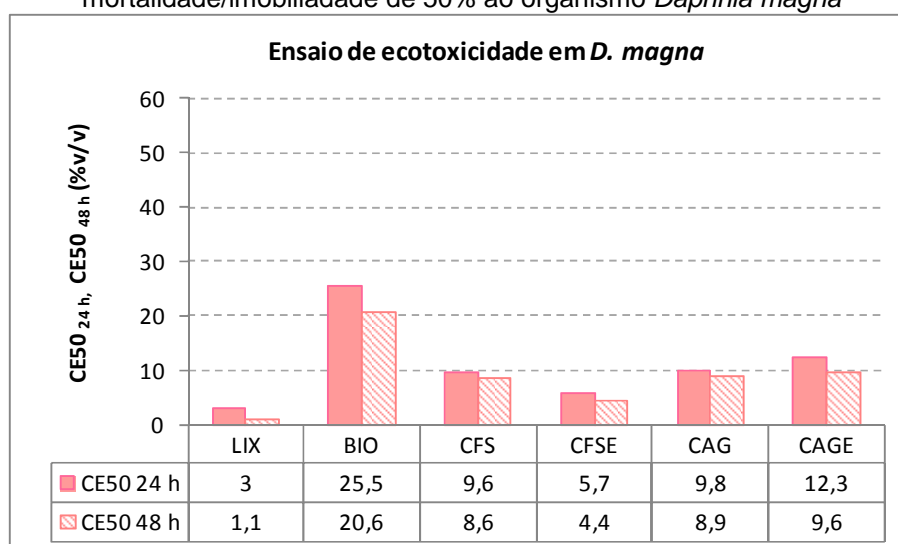


Gráfico 16 - Valores da concentração efetiva mediana dos diferentes lixiviados que causaram mortalidade/imobilidade de 50% ao organismo *Daphnia magna*



Considerando-se os valores de  $CE50_{72h}$  em *P.subcapitata*,  $CE50_{24h}$  e  $CE50_{48h}$  em *C. dubia* e *D. magna* do lixiviado bruto pode-se observar que após tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados a toxicidade foi reduzida de valores entre 0,9 e 4,7 para valores entre 20,6 e 30,1 (Gráfico 18 e Gráfico 19). Este fato pode estar relacionado à presença de nitrogênio na forma de amônia, tóxica aos organismos e presente em concentrações de  $253 \text{ mg.L}^{-1}$  no lixiviado bruto e de remoção de 100% no lixiviado após tratamento biológico, comprovando assim a eficiência desse tipo de tratamento. Gotvan *et al.*, (2009) obtiveram valores de  $CE50_{24h}$ : 3,7 e  $CE50_{48h}$ : 3,2, para lixiviado bruto e valores de  $CE50_{24h}$ : 3,7 e  $CE50_{48h}$ : 3,0 para o lixiviado após

tratamento biológico em *D. magna*. Valores semelhantes para o lixiviado bruto também foram reportados por Martins *et al.* (2010) com valores de CE50<sub>48h</sub> entre 2,28 – 3,12 em *D. magna*.

No entanto, apesar da elevada eficiência do pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação em relação à remoção de cor aparente e verdadeira e DQO a toxicidade do lixiviado após este tratamento aumentou para valores de CE50<sub>72h</sub> em *P.subcapitata*, CE50<sub>24h</sub> e CE50<sub>48h</sub> em *C. dubia* e *D. magna* que variaram entre 0,2 e 9,6. Este aumento de toxicidade pode estar associado aos produtos químicos empregados na coagulação química e aos residuais de metais tais como Fe e cloretos provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) utilizado durante este pós-tratamento. Valores superiores de CE50<sub>24h</sub>: 19,3 e CE50<sub>48h</sub>: 13,8 em *D. magna* foram obtidos por Gotvan *et al.*(2009) para o lixiviado produzido após tratamento por coagulação-floculação com elevada dosagem de cloreto férrico e adição de polieletrólito. No entanto, os autores não fazem referência aos residuais de ferro e cloretos nas amostras.

Comparando-se os resultados obtidos após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em CAG foi também observado que mesmo com elevada eficiência em relação à remoção de cor aparente e verdadeira, DQO e COT não houve remoção substancial da toxicidade, uma vez que os valores de CE50<sub>72h</sub> em *P.subcapitata*, CE50<sub>24h</sub> e CE50<sub>48h</sub> em *C. dubia* e *D. magna* resultaram entre 0,6 e 9,8. Estes resultados mostram que a adsorção em CAG não foi eficiente na remoção dos compostos que conferem toxicidade ao lixiviado, possivelmente os residuais de cloretos proveniente do coagulante químico (cloreto férrico) utilizado, uma vez que houve remoção substancial da matéria orgânica quantificada pelo parâmetro de COT.

Nos lixiviados produzidos após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em CAG foram adicionados EDTA para complexação de metais para concentração de até 30 mg.L<sup>-1</sup>, tendo sido observado que para ambos os lixiviados a toxicidade diminuiu em relação aos lixiviados que não receberam a adição de EDTA. Contudo, essa redução não foi relevante uma vez que os valores de CE50<sub>24h</sub> e CE50<sub>48h</sub> em *C. dubia* e *D. magna* variaram entre 4,7 e 2,1 e 5,7 e 4,4, respectivamente para lixiviados após coagulação-floculação-sedimentação e os valores de CE50<sub>24h</sub> e CE50<sub>48h</sub> em *C. dubia* e *D. magna* variaram entre 8,6 e 5,0 e 12,3 e 9,6, respectivamente para lixiviados após adsorção em CAG

(Gráfico 20 e Gráfico 21). Este fato pode ser possivelmente explicado pela falta de complexante, uma vez que somente após as análises de metais, foram constatadas concentrações superiores a  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  ou ainda, pela presença dos elevados residuais de cloretos.

Por outro lado, a resposta observada em *P. subcapitata* revelou que a toxicidade dos lixiviados produzidos após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em CAG com adição de EDTA diminuiu consideravelmente. O lixiviado após a coagulação apresentou o valor de  $CE_{50_{72h}}$ : 21,3, superior ao valor de  $CE_{50_{72h}}$ : 30,1 obtido com o lixiviado após o tratamento biológico, o que evidencia, mesmo após a neutralização parcial de metais, o aumento da toxicidade com o pós-tratamento em questão. Já após adsorção em CAG, o valor obtido de  $CE_{50_{72h}}$ : 38,4 mostra que a toxicidade após a neutralização parcial de metais foi reduzida para níveis inferiores ao obtido após o tratamento biológico. Este fato mostra que os compostos que conferem toxicidade são diferentes para os organismos *D. magna*, *C. dubia* e *P. subcapitata*, ou seja, as respostas de sensibilidade diferem para cada organismo-teste.

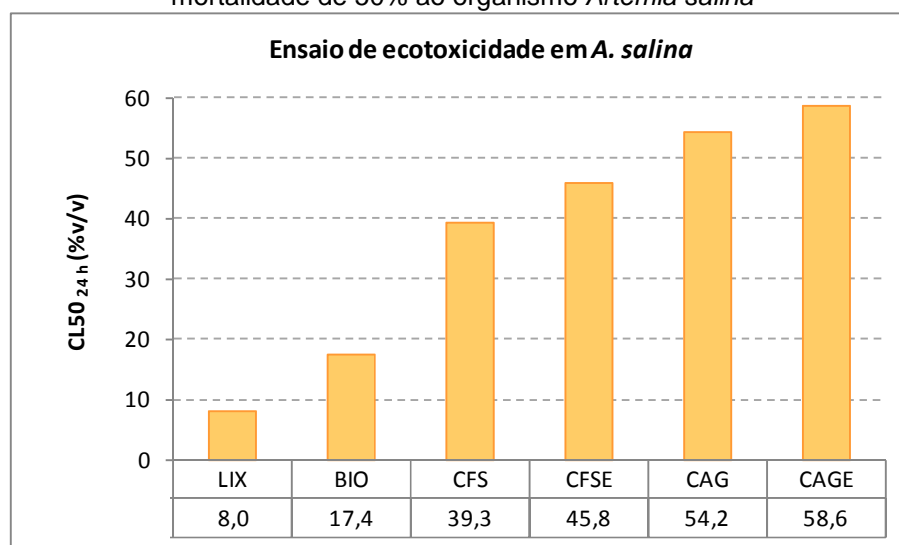
Este fato mostra que a toxicidade causada no lixiviado produzido após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação foi possivelmente causada pela presença de matéria orgânica e metais, uma vez que após a adsorção em CAG foi observada remoção de 75% de matéria orgânica na forma de COT e redução considerável de metais, especialmente de cobre, cromo e ferro, com % de 83,8, 100 e 100, respectivamente.

O Gráfico 17 mostra os resultados obtidos para o ensaio de ecotoxicidade em *Artemia salina*. Contrariando as respostas obtidas pelos demais organismos-teste utilizados, pode-se verificar que a toxicidade do lixiviado bruto foi reduzida gradativamente após cada tratamento apresentando valores de  $CL_{50_{24h}}$ : 8,0; 17,4; 39,3 e 54,2 para o lixiviado bruto, após tratamento biológico, pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em CAG, respectivamente. Silva (2002) obteve resultados semelhantes de  $CL_{50_{48h}}$ : 11,5 e  $CL_{50_{48h}}$ : 25,58 para o lixiviado bruto em *A. salina* e após coagulação-floculação a toxicidade diminuiu para valores de 17,44 e 32,21.

Após a complexação parcial dos metais com adição de EDTA, foram obtidos valores de  $CL_{50_{24h}}$ : 45,8 e 58,6 para os lixiviados produzidos após o pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação e por adsorção em CAG,

respectivamente, sugerindo assim que toxicidade foi reduzida a cada tratamento. Esses resultados inferem que a sensibilidade da *A. salina* difere dos demais, fato que está 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 (Anexo 2, Gráficos 26 a 28).

Gráfico 17 - Valores da concentração letal mediana dos diferentes lixiviados que causaram mortalidade de 50% ao organismo *Artemia salina*



De forma complementar, são apresentados os mesmos resultados agrupados para cada tipo de lixiviado para todos os organismos-teste utilizados nos Gráficos 18 a 21, de onde pode-se constatar as diferenças de resposta entre os organismos-teste.

Gráfico 18 - Ensaio de ecotoxicidade - lixiviado bruto em diferentes organismos-teste

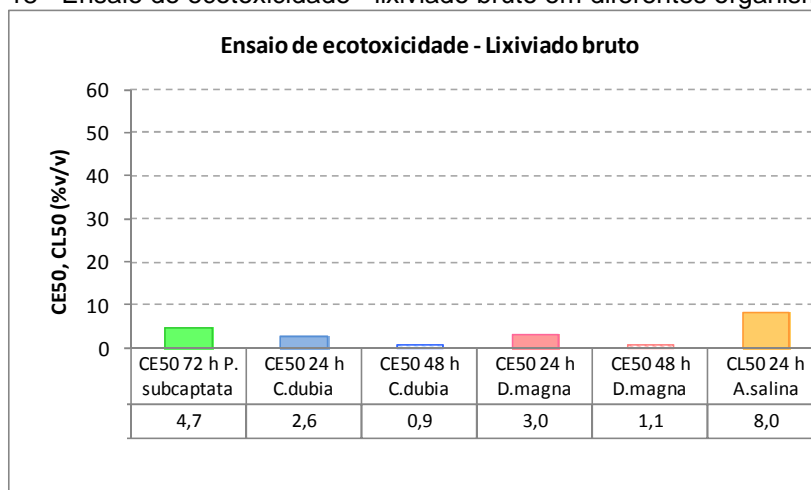


Gráfico 19 - Ensaio de ecotoxicidade – Lixiviado após tratamento preliminar por stripping de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados em diferentes organismos-teste

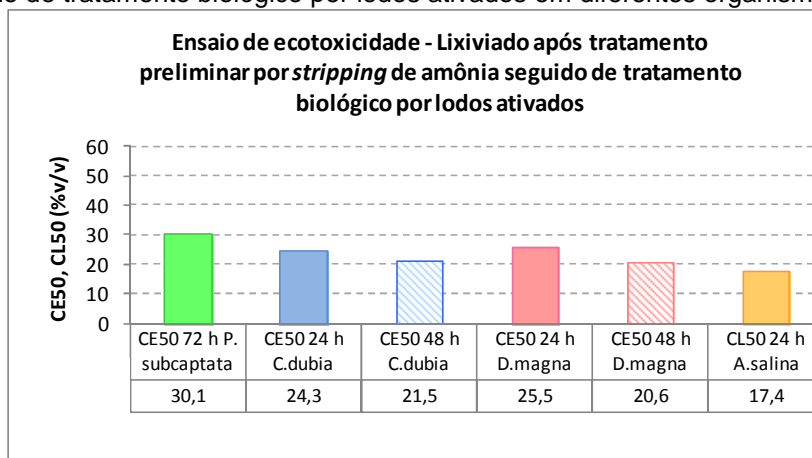


Gráfico 20 - Ensaio de ecotoxicidade – lixiviado após tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com adição de EDTA em diferentes organismos-teste

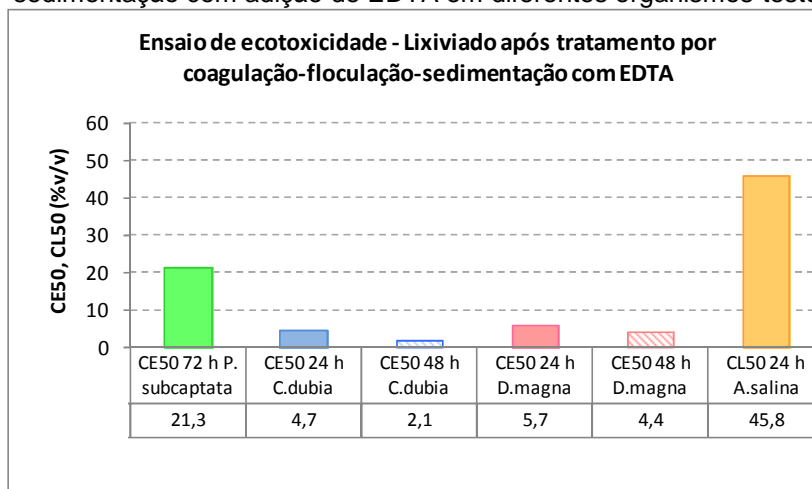
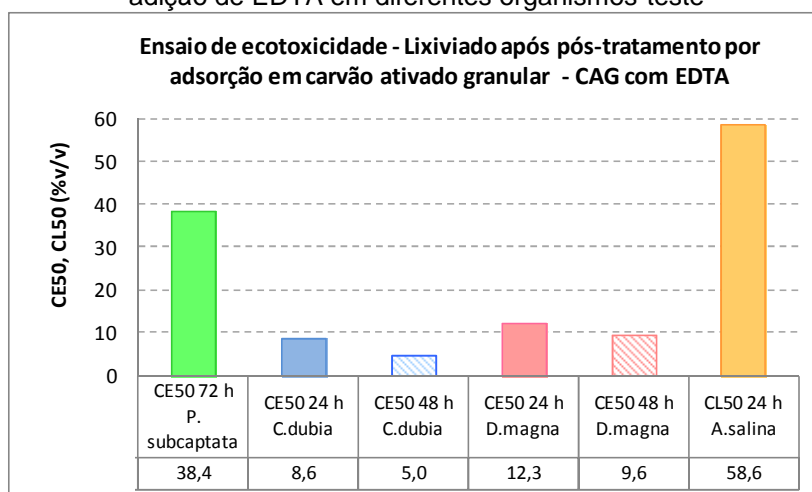


Gráfico 21 - Ensaio de ecotoxicidade – lixiviado após pós-tratamento por adsorção em CAG com adição de EDTA em diferentes organismos-teste

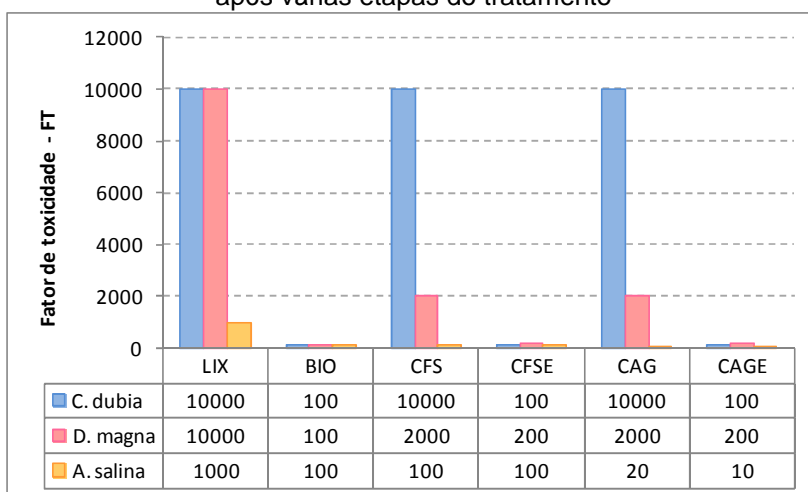


As respostas de sensibilidade dos organismos-teste utilizados nos ensaios de ecotoxicidade foram diferenciadas em relação aos compostos presentes nos lixiviados, especialmente aos produzidos após coagulação-floculação-sedimentação e adsorção em CAG. Diferentes respostas de sensibilidade também foram observados por Silva (2002) que utilizaram os *organismos Vibrio fischeri, Daphnia, Artemia* e *B. rerio* para os ensaios ecotoxicológicos para caracterização de lixiviados após vários tipos de tratamento. Organismos de água doce como *D. magna* apresentam sensibilidade aos compostos presentes no lixiviado, pois sendo organismos dulcícolas são muito sensíveis e que não suportam alta salinidade (SILVA 2002)

Os organismos aquáticos apresentam sensibilidade diferentes em relação às substâncias químicas. 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.

O Gráfico 22 mostra 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*. O anexo 7 da RESOLUÇÃO Nº. 0070/2009 – CEMA estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais e limita o valor de FT de 8 (12,5%) em *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* para efluentes provenientes de outras atividades quando não enquadradas às especificadas na referida resolução. Pelos valores apresentados, pode-se observar que todos os organismos apresentaram FT bem superiores ao limite estabelecido mesmo após adsorção em CAG e adição de EDTA com valor de FT: 200 para *Daphnia magna*, podendo-se constatar a elevada toxicidade dos lixiviados.

Gráfico 22 – Fator de toxicidade – FT dos organismos-teste no lixiviado bruto e lixiviados produzidos após várias etapas do tratamento



## 6 CONCLUSÕES

Para o lixiviado de estudo proveniente do aterro sanitário da cidade de Rolândia – PR e pelos tratamentos e avaliação ecotoxicológica realizados neste trabalho pode-se concluir que:

- O tratamento preliminar por *stripping* de amônia (com duração de 21 dias) seguido de tratamento biológico por lodos ativados (com duração de 20 dias) em bateladas sequenciais e escala piloto foi eficiente na remoção da série nitrogenada resultando em remoções de 98 e 100% em relação ao N-amoniaco e amônia, respectivamente;
- Em relação ao pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante químico em reatores estáticos – Jarteste e escala de bancada, a melhor condição de coagulação química correspondeu à aplicação de 250 mg Fe<sup>3+</sup> em pH 4, obtendo-se remoções de 96% de cor verdadeira e 85% de DQO, com valores residuais de 140 uH e 303 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, respectivamente;
- No pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular – CAG com escoamento contínuo e escala de bancada – fase A, foi constatado que dentre os 6 carvões amostrados, o carvão do filtro 5 – FCAG5, foi o que apresentou o melhor desempenho, tanto em relação à remoção de cor aparente como à colmatação do meio granular ao longo do tempo;
- No pós-tratamento por adsorção com escoamento contínuo e escala de bancada - fase B utilizando-se o carvão ativado granular selecionado – CAG5 pode-se constatar a perda de eficiência ao longo dos 4 sucessivos ensaios de adsorção/filtração com evidências da ocorrência de exaustão da capacidade de adsorção resultando em duração total de 431 h;
- O FCAG 5 apresentou ao longo dos 4 sucessivos ensaios elevada eficiência com remoções variando entre 94 e 100% para cor verdadeira com valor máximo de 8 uH, entre 45 a 76%, para DQO com valor máximo de 167 mg.O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e de 68% para COT com valor residual de 39 mg.L<sup>-1</sup>;
- Nos ensaios de ecotoxicidade foi verificado de maneira geral que o lixiviado bruto apresentou a maior toxicidade em todos os organismos-teste;

- Nos ensaios com o lixiviado após o tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados foi observado uma diminuição da toxicidade em relação aos organismos-teste;
- Em relação aos lixiviados produzidos no tratamento por coagulação-floculação-sedimentação a toxicidade em *P. subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna* foi aumentada, provavelmente devido aos residuais de metais e cloretos provenientes do coagulante químico (cloreto férrico) utilizado durante este pós-tratamento;
- Em relação ao lixiviado produzido no pós-tratamento por adsorção em CAG, não houve remoção substancial da toxicidade e portanto, este tratamento não foi eficiente na remoção dos compostos que conferem toxicidade ao lixiviado, possivelmente os residuais de cloretos em *P. subcapitata*, *C. dubia* e *D. magna*;
- 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;
- As respostas de sensibilidade dos organismos-teste utilizados nos ensaios de ecotoxicidade foram diferenciadas em relação aos compostos presentes nos lixiviados, especialmente aos produzidos após coagulação-floculação-sedimentação e adsorção em CAG;
- Em relação ao fator de toxicidade – FT em *D. magna*, o FT: 200 obtido foi bem superior ao limite estabelecido (FT:8) mesmo após adsorção em CAG e adição de EDTA, podendo-se constatar a elevada toxicidade do lixiviado em questão.

## 7 RECOMENDAÇÕES

- Caracterização da matéria orgânica recalcitrante presente nos lixiviados;
- Ensaios com a utilização do carvão ativado em pó – CAP para o tratamento de lixiviados;
- Ensaios com a utilização de técnicas alternativas para o tratamento de lixiviados tais como: oxidação avançada, filtração direta ascendente e membranas;
- Ensaios de ecotoxicidade para avaliação de efeito crônico;
- Ensaios de ecotoxicidade com uma diversidade maior de organismos tais como sementes de alface e cebola, bactérias, microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes, abrangendo assim os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos.
-

## ANEXO 1

Tabela 23 – Composição do meio ASM-1

Solução estoque	Produto químico	Peso (g) para 100 L
A Vol completo = 2000 mL	NaNO <sub>3</sub>	17
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	4,1
	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	4,9
	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,9
B Vol completo = 200 mL	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ou	1,74
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	2,28
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O ou	3,56
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2,66
C Vol completo = 10 mL	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,248
	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,139
	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,108
	ZnCl <sub>2</sub>	0,0335
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,0019
	CuCl ou	0,00014
	CuCl.2H <sub>2</sub> O	0,00013
D Vol completo = 40 mL	EDTA.Na <sub>2</sub>	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 24 - Solução tampão para teste de inibição com *P. subcapitata*

Produto Químico	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
NaHCO <sub>3</sub>	15

Para 1 L de solução tampão adicionar 1 mL da solução de NaHCO<sub>3</sub>

Tabela 25 - Composição da água reconstituída para *Ceriodaphnia dubia*

Solução estoque	Constituinte	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
A	CaSO <sub>4</sub>	1,5
B	KCl	0,2
	NaHCO <sub>3</sub>	4,8
	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	6,1

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

Tabela 26 - Composição do meio de cultivo no Meio M4 para *Daphnia magna*

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

Tabela 27 - Composição da solução salina artificial para *Artemia salina*

Produto químico	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
NaCl	24,0
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,5
KBr	0,1
KCl	0,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0
NaHCO <sub>3</sub>	0,2
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11,0

## ANEXO 2

Tabela 28 - Teste populacional em *Ceriodaphnia dubia*

Dia	14 adultos em 200 mL		20 adultos em 200 mL	
	Adultas (ADU)	Neonatas (NEO)	ADU	NEO
1	14	0	20	0
3	14	2	20	0
5	14	17	20	18
8	14	47	20	74
10	14	34	20	58
12	3	10	8	22
15	5	12	1	1

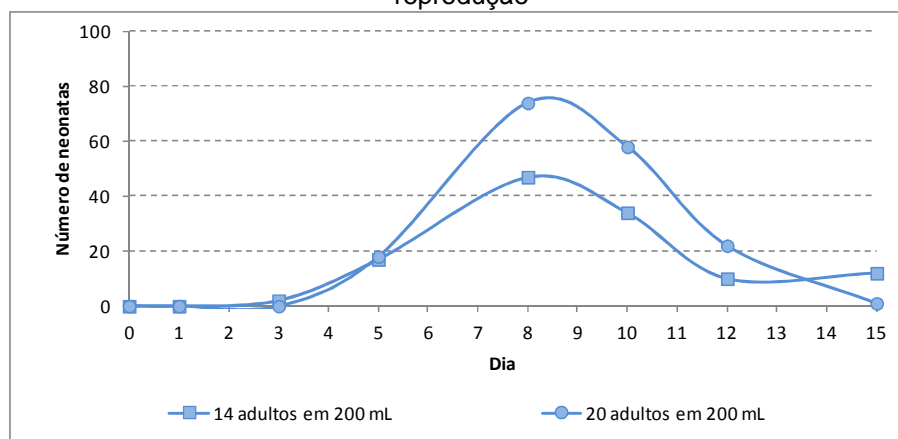
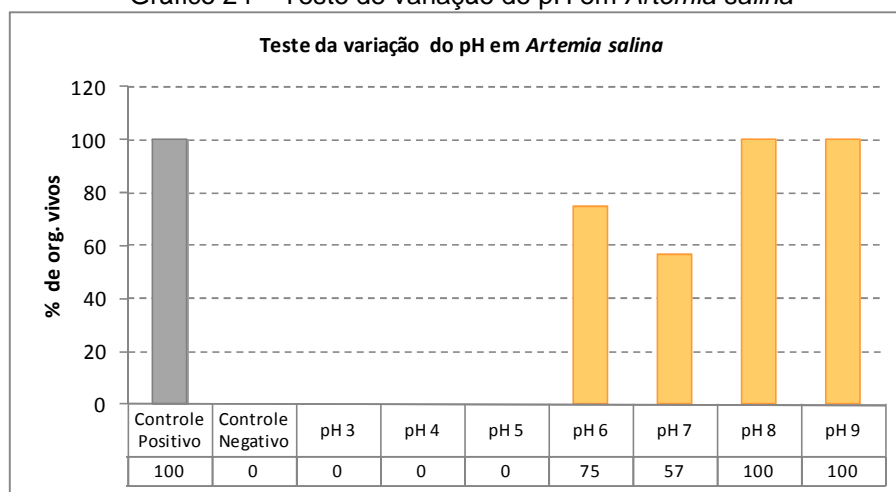
Gráfico 23 – Teste populacional em *Ceriodaphnia dubia* – interferência do n<sup>o</sup> de adultos na reprodução

Tabela 29 – Teste de variação do pH para *Artemia salina*

pH 3			pH 4			pH 5		
Total	M	V	Total	M	V	Total	M	V
9	9	0	9	8	1	11	11	0
9	9	0	12	10	2	10	10	0
pH 6			pH 7			pH 8		
Total	M	V	Total	M	V	Total	M	V
11	3	8	12	5	7	9	0	9
9	2	7	11	5	6	10	0	10
pH 9								
Total	M	V						
9	0	9						
10	0	10						

\* M= Mortos; V = Vivos

Gráfico 24 – Teste de variação do pH em *Artemia salina*Tabela 30 – Teste da diluição para *Artemia salina*

60%			80%			90%		
Total	M	V	Total	M	V	Total	M	V
11	0	11	9	0	9	9	0	9
9	0	9	11	0	11	9	0	9
95%			100%					
Total	M	V	Total	M	V			
10	3	7	9	9	0			
9	2	7	9	9	0			

\* M= Mortos; V = Vivos

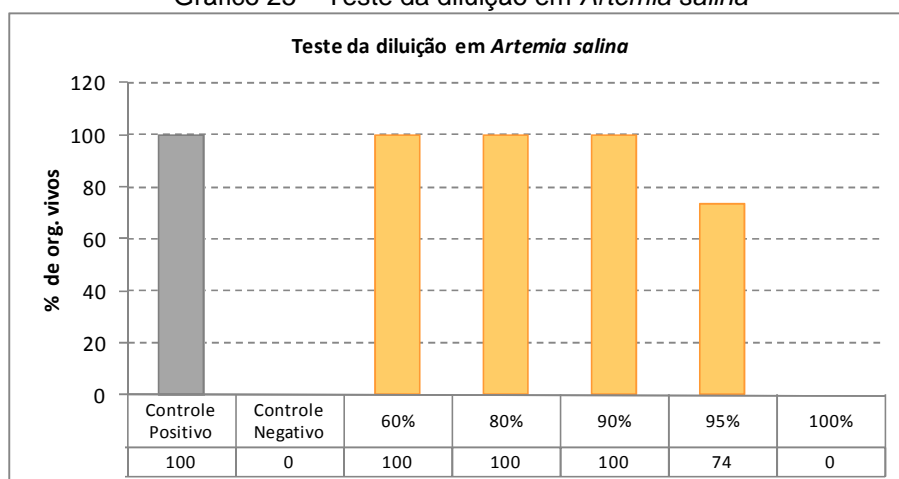
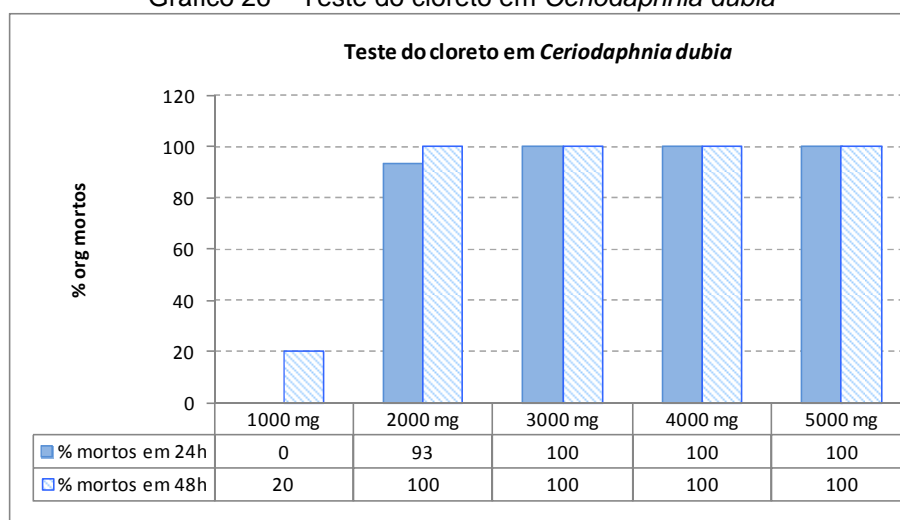
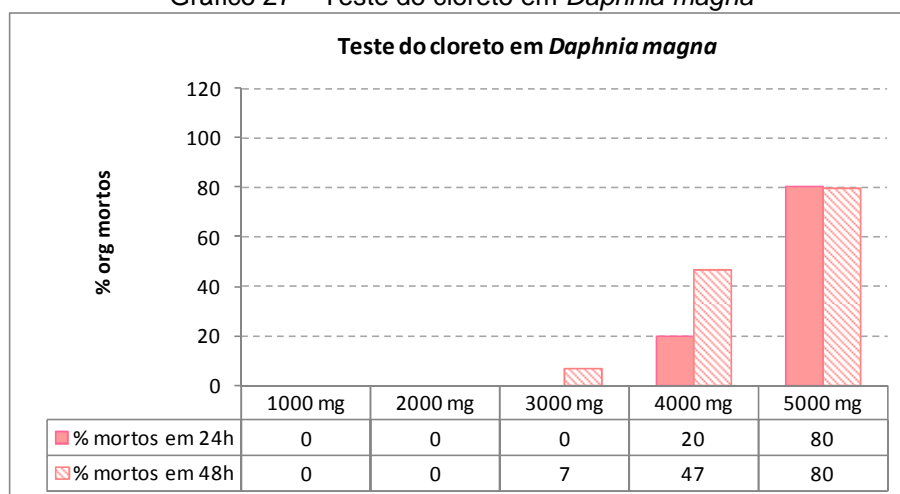
Gráfico 25 – Teste da diluição em *Artemia salina*Gráfico 26 – Teste do cloreto em *Ceriodaphnia dubia*Gráfico 27 – Teste do cloreto em *Daphnia magna*

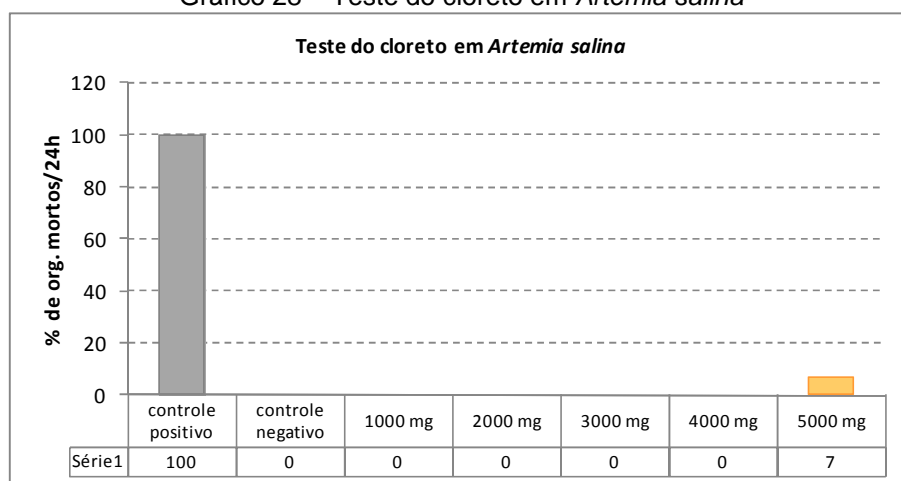
Gráfico 28 – Teste do cloreto em *Artemia salina*

Tabela 31 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado bruto após 24 e 48 h de exposição

Início: 03 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 05 mai 12							Início		Fim		Início	
Hora (h)	Amostra	<i>C. dubia</i>										
		1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	147	--	40	--
24	LIX 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,32	--	151	--	40	--
	LIX 0,05%	2/5	1/5	0/5	3/15	20	7,58	--	160,1	--	52	--
	LIX 0,1%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	7,20	--	169,8	--	53	--
	LIX 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,51	--	0,0002	--	72	--
	LIX 1%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	7,60	--	0,0002	--	68	--
	LIX 2,5%	1/5	1/5	0/5	2/15	13,33	7,81	--	0,0004	--	68	--
	LIX 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,98	--	0,0008	--	100	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	6,22	147	189	40	--
48	LIX 0,01%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	8,32	7,	151	0,0006	40	--
	LIX 0,05%	2/5	1/5	2/5	5/15	33,33	7,58	7,69	160,1	0,0007	52	--
	LIX 0,1%	1/5	0/5	1/5	2/15	13,33	7,20	7,68	169,8	0,0005	53	--
	LIX 0,5%	2/5	0/5	0/5	2/15	13,33	7,51	8,20	0,0002	0,0006	72	--
	LIX 1%	1/5	0/5	1/5	2/15	13,33	7,60	8,27	0,0002	0,0007	68	--
	LIX 2,5%	4/5	2/5	1/5	7/15	46,66	7,81	8,38	0,0004	0,0008	68	--
	LIX 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,98	8,51	0,0008	0,001	100	--

Tabela 32 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia* do lixiviado pré-tratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 e 48 h de exposição

Início: 03 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 05 mai 12		<i>C. dubia</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	147	--	40	--
24	BIO 1 %	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,08	--	0,00029	--	48	--
	BIO 5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,23	--	0,00039	--	68	--
	BIO 10%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,61	--	0,00067	--	68	--
	BIO 15%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,82	--	0,00093	--	68	--
	BIO 20%	3/5	3/5	2/5	8/15	53,33	7,97	--	0,00123	--	96	--
	BIO 25%	2/5	3/5	3/5	8/15	53,33	8,03	--	0,00148	--	108	--
	BIO 50%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,26	--	0,00188	--	140	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	6,89	147	189	40	--
48	BIO 1 %	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,08	8,03	0,00029	0,00056	48	--
	BIO 5%	0/5	0/5	2/5	2/15	13,33	7,23	8,14	0,00039	0,00093	68	--
	BIO 10%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,61	8,09	0,00067	0,00130	68	--
	BIO 15%	1/5	1/5	0/5	2/15	13,33	7,82	8,32	0,00093	0,00131	68	--
	BIO 20%	3/5	3/5	3/5	9/15	60	7,97	8,50	0,00123	0,00147	96	--
	BIO 25%	3/5	3/5	4/5	10/15	66,66	8,03	8,42	0,00148	0,00198	108	--
	BIO 50%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,26	8,76	0,00188	0,00240	140	--

Tabela 33 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 e 48 h de exposição

Início: 10 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 12 mai 12		<i>C. dubia</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	147	--	40	--
24	CFS 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,70	--	160,3	--	48	--
	CFS 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,61	--	154,1	--	48	--
	CFS 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,64	--	167,5	--	48	--
	CFS 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,61	--	0,00019	--	56	--
	CFS 1%	0/5	3/5	0/5	3/15	20	6,56	--	0,00025	--	56	--
	CFS 2,5%	2/5	5/5	5/5	12/15	80	6,46	--	0,00047	--	56	--
	CFS 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,39	--	0,00074	--	80	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	6,89	147	189	40	--
48	CFS 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,70	8,17	160,3	161,1	48	--
	CFS 0,05%	4/5	2/5	2/5	8/15	53,33	6,61	7,41	154,1	164,2	48	--
	CFS 0,1%	1/5	1/5	3/5	5/15	33,33	6,64	6,49	167,5	171,8	48	--
	CFS 0,5%	4/5	2/5	3/5	9/15	60	6,61	6,67	0,00019	0,00019	56	--
	CFS 1%	3/5	3/5	3/5	9/15	60	6,56	6,47	0,00025	0,00024	56	--
	CFS 2,5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,46	6,62	0,00047	0,00040	56	--
	CFS 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,39	6,49	0,00074	0,00069	80	--

Tabela 34 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *C. dubia* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 e 48 h de exposição

Início: 24 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 26 mai 12		<i>C. dubia</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20		148		40	
24	CFSE. 1%	0/5	1/5	0/5	1/15	6,66	6,57	--	0,00027	--	48	--
	CFSE 2,5%	2/5	2/5	2/5	6/15	40	6,41	--	0,00044	--	52	--
	CFSE 5%	2/5	2/5	3/5	7/15	46,66	6,38	--	0,00069	--	53	--
	CFSE 10%	4/5	3/5	5/5	12/15	80	6,34	--	0,00136	--	86	--
	CFSE 15%	4/5	4/5	5/5	13/15	86,66	6,36	--	0,00199	--	108	--
	CFSE 20%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,31	--	0,0020	--	128	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20	6,65	148	164,2	40	42
48	CFSE. 1%	0/5	1/5	2/5	3/15	20	6,57	7,72	0,00027	0,00027	48	50
	CFSE 2,5%	3/5	3/5	3/5	9/15	60	6,41	7,02	0,00044	0,00043	52	58
	CFSE 5%	5/5	4/5	4/5	13/15	46,66	6,38	6,80	0,00069	0,00074	53	63
	CFSE 10%	5/5	5/5	5/5	15/15	86	6,34	6,50	0,00136	0,00119	86	88
	CFSE 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,36	6,57	0,00199	0,00183	108	111
	CFSE 20%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,31	6,40	0,0020	0,00217	128	133

Tabela 35 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 e 48 h de exposição

Início: 10 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 12 mai 12		<i>C. dubia</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	147	--	40	
24	CAG 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,31	--	157,8	--	40	--
	CAG 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,41	--	166,4	--	40	--
	CAG 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,44	--	171	--	56	--
	CAG 0,5%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	6,57	--	0,00022	--	48	--
	CAG 1%	0/5	1/5	0/5	1/15	6,66	6,62	--	0,00030	--	56	--
	CAG 2,5%	1/5	5/5	3/5	9/15	60	6,67	--	0,00056	--	64	--
	CAG 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,63	--	0,00101	--	88	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	6,22	147	4	40	--
48	CAG 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,31	6,26	157,8	160,6	40	--
	CAG 0,05%	0/5	1/5	1/5	2/15	13,33	6,41	6,44	166,4	167,2	40	--
	CAG 0,1%	1/5	2/5	1/5	4/15	26,66	6,44	6,47	171	174,7	56	--
	CAG 0,5%	1/5	2/5	2/5	5/15	33,33	6,57	6,47	0,00022	0,00027	48	--
	CAG 1%	0/5	3/5	1/5	4/15	26,66	6,62	6,47	0,00030	0,00030	56	--
	CAG 2,5%	4/5	5/5	4/5	13/15	86,66	6,67	6,81	0,00056	0,00055	64	--
	CAG 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,63	6,54	0,00101	0,00097	88	--

Tabela 36 - Resultados do ensaio de toxicidade em *C. dubia* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 e 48 h de exposição

Início: 24 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		Dureza ( $\text{mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$ )	
Fim: 26 mai 12		<i>C. dubia</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20	--	148	--	40	--
24	CAGE 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,83	--	0,00034	--	53	--
	CAGE 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	13,33	6,76	--	0,00062	---	63	--
	CAGE 5%	3/5	0/5	1/5	4/15	26,66	6,92	--	0,00108	--	95	--
	CAGE 10%	1/5	2/5		3/10	30	6,85	--	0,00585	--	80	--
	CAGE 15%	5/5	5/5		10/10	100	6,96	--	0,00213	--	160	--
	CAGE 20%	5/5	5/5		10/15	100	6,98	--	0,00266	--	189	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20	6,65	148	164,2	40	42
48	CAGE 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	6,83	6,39	0,00034	0,00034	53	56
	CAGE 2,5%	0/5	1/5	2/5	3/15	20	6,76	7,77	0,00062	0,00063	63	43
	CAGE 5%	5/5	0/5	5/5	10/15	66,66	6,92	8,01	0,00108	0,00106	95	116
	CAGE 10%	4/5	2/5		6/10	60	6,85	7,34	0,00585	0,00059	80	63
	CAGE 15%	5/5	5/5		10/10	100	6,96	7,21	0,00213	0,00199	160	156
	CAGE 20%	5/5	5/5		10/10	100	6,98	7,68	0,00266	0,00260	189	184

Tabela 37 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado bruto após 24 e 48 h de exposição

Início: 30 mai 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 01 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	0,463	--	185	--
24	LIX 0,01%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,81	--	0,496	--	201	--
	LIX 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,56	--	0,475	--	185	--
	LIX 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,47	--	0,511	--	191	--
	LIX 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,85	--	0,565	--	192	--
	LIX 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,13	--	0,625	--	192	--
	LIX 2,5%	0/5	3/5	1/5	4/15	26,66	8,36	--	0,850	--	192	--
	LIX 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,47	--	1,172	--	209	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	5,95	0,463	0,491	185	191
48	LIX 0,01%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	7,81	6,17	0,496	0,499	201	196
	LIX 0,05%	1/5	0/5	0/5	1/15	6,66	7,56	6,21	0,475	0,506	185	195
	LIX 0,1%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,47	6,37	0,511	0,513	191	192
	LIX 0,5%	1/5	1/5	1/5	3/15	20	7,85	6,75	0,565	0,575	192	194
	LIX 1%	2/5	0/5	0/5	2/15	13,33	8,13	7,05	0,625	0,642	192	195
	LIX 2,5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,36	7,62	0,850	0,859	192	195
	LIX 5%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,47	7,90	1,172	1,142	209	210

Tabela 38 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *D. magna* do lixiviado pré-tratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 e 48 h de exposição

Início: 30 maio 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 01 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	0,463	--	185	--
24	BIO 1 %	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20	--	0,557	--	187	--
	BIO 5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,62	--	0,758	--	188	--
	BIO 10%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,75	--	1,017	--	187	--
	BIO 15%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,95	--	1,288	--	188	--
	BIO 20%	2/5	2/5	0/5	4/15	26,66	8,03	--	1,557	--	194	--
	BIO 25%	2/5	4/5	2/5	8/15	53,33	8,12	--	1,800	--	194	--
	BIO 50%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,25	--	2,04	--	200	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	5,95	0,463	0,491	185	191
48	BIO 1 %	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,20	7,64	0,557	0,536	187	188
	BIO 5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,62	7,75	0,758	0,753	188	189
	BIO 10%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,75	7,78	1,017	0,992	187	198
	BIO 15%	2/5	0/5	0/5	2/15	13,33	7,95	7,88	1,288	1,238	188	199
	BIO 20%	2/5	2/5	1/5	5/15	33,33	8,03	8,05	1,557	1,519	194	186
	BIO 25%	5/5	4/5	2/5	11/15	73,33	8,12	8,20	1,800	1,757	194	196
	BIO 50%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	8,25	8,50	2,04	1,86	200	162

Tabela 39 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *D. magna* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 e 48 h de exposição

Início: 05 jun 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 07 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3	Início	Fim						
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	--	0,463	--	194	--
24	CFS 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,14	--	0,502	--	194	--
	CFS 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,24	--	0,504	--	197	--
	CFS 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	0,544	--	199	--
	CFS 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,31	--	0,615	--	200	--
	CFS 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,31	--	0,778	--	200	--
	CFS 5%	0/5	2/5	0/5	2/15	13,33	7,20	--	1,073	--	206	--
	CFS10%	2/5	0/5	1/5	3/15	20	7,08	--	1,663	--	214	--
	CFS 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,82	--	1,93	--	226	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	6,99	0,463	0,448	194	186
48	CFS 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,14	7,22	0,502	0,483	194	187
	CFS 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,24	7,16	0,504	0,482	197	187
	CFS 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	7,26	0,544	0,534	199	191
	CFS 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,31	7,18	0,615	0,588	200	195
	CFS 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,31	7,16	0,778	0,777	200	207
	CFS 5%	0/5	2/5	0/5	2/15	13,33	7,20	7,05	1,073	1,031	206	214
	CFS10%	2/5	1/5	3/5	6/15	40	7,08	7,05	1,663	1,580	214	249
	CFS 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,82	6,80	1,93	1,97	226	242

Tabela 40 - Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *D. magna* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 e 48 h de exposição

Início: 13 jun 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 15 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	--	0,600	--	--	--
24	CFSE 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,22	--	0,580	--	191	--
	CFSE 1%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,14	--	0,564	--	188	--
	CFSE 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,01	--	0,732	--	186	--
	CFSE 5%	3/5	2/5	1/5	6/15	40	6,87	--	1,009	--	231	--
	CFSE 10%	4/5	3/5	3/5	10/15	66,66	6,66	--	1,573	--	218	--
	CFSE 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,47	--	1,85	--	233	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	7,84	0,600	0,451	194	192
48	CFSE 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,22	7,01	0,580	9,542	191	176
	CFSE 1%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,14	7,00	0,564	0,537	188	180
	CFSE 2,5%	1/5	0/5	1/5	2/15	13,33	7,01	7,06	0,732	0,728	186	183
	CFSE 5%	3/5	2/5	3/5	8/15	53,33	6,87	7,08	1,009	1,017	231	192
	CFSE 10%	4/5	5/5	5/5	14/15	93,33	6,66	6,94	1,573	1,544	218	208
	CFSE 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	6,47	6,89	1,85	1,994	233	216

Tabela 41 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 e 48 h de exposição

Início: 01 jun 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 03 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3	Início	Fim						
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	--	0,463	--	185	--
24	CAG 0,05%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,83	--	0,500	--	184	--
	CAG 0,1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,77	--	0,504	--	197	--
	CAG 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,59	--	0,591	--	198	--
	CAG 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,52	--	0,675	--	205	--
	CAG 2,5%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,60	--	0,944	--	205	--
	CAG 5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,21	--	1,330	--	223	--
	CAG10%	2/5	2/5	3/5	7/15	46,66	7,24	--	2,41	--	233	--
	CAG15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,23	--	2,03	--	266	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,25	7,31	0,463	0,490	185	195--
48	CAG 0,05%	0/5	1/5	1/5	2/15	13,33	7,83	7,46	0,500	0,505	184	200
	CAG 0,1%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,77	7,48	0,504	0,509	197	208
	CAG 0,5%	0/5	1/5	1/5	2/15	13,33	7,59	7,65	0,591	0,579	198	203
	CAG 1%	1/5	1/5	0/5	2/15	13,33	7,52	7,57	0,675	0,644	205	188
	CAG 2,5%	1/5	1/5	1/5	3/15	20	7,60	7,25	0,944	0,935	205	204
	CAG 5%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,21	7,58	1,330	1,302	223	213
	CAG10%	2/5	2/5	4/5	8/15	53,33	7,24	7,53	2,41	2,10	233	238
	CAG15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,23	7,50	2,03	1,99	266	267

Tabela 42 - Resultados do ensaio de toxicidade em *D. magna* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 e 48 h de exposição

Início: 13 jun 12		Réplicas (ind. Imóveis / total ind. Expostos)			Total de ind. Imóveis/ total de ind. expostos	% imobilidade	pH		Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )		Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
Fim: 15 jun 12		<i>D. magna</i>					Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Hora (h)	Amostra	1	2	3								
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	--	0,600	--	194	--
24	CAGE 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,43	--	0,625	--	177	--
	CAGE 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,11	--	0,635	--	192	--
	CAGE 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,74	--	0,924	--	188	--
	CAGE 5%	1/5	1/5	0/5	2/15	13,33	7,46	--	1,411	--	204	--
	CAGE 10%	0/5	0/5	1/5	1/15	6,66	7,39	--	2,33	--	232	--
	CAGE 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,34	--	2,14	--	261	--
Controle		0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,35	7,84	0,600	0,451	194	192
48	CAGE 0,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,43	7,35	0,625	0,492	177	183
	CAGE 1%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	8,11	7,05	0,635	0,636	192	185
	CAGE 2,5%	0/5	0/5	0/5	0/15	0	7,74	6,96	0,924	0,901	188	195
	CAGE 5%	1/5	1/5	0/5	2/15	13,33	7,46	7,00	1,411	1,397	204	204
	CAGE 10%	0/5	1/5	2/5	3/15	20	7,39	7,14	2,33	2,05	232	234
	CAGE 15%	5/5	5/5	5/5	15/15	100	7,34	7,3	2,14	2,09	261	256

Tabela 43 - Resultados do ensaio de toxicidade em *A. salina* do lixiviado bruto após 24 h de exposição

Rep.	0,5%			1%			5%			10%			20%			30%			40%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	2	8	10	4	6	10	4	6	10	7	3	10	7	3	10	10	0
2	10	0	10	10	4	6	10	2	8	10	3	7	10	5	5	10	7	3	10	10	0
3	10	0	10	10	1	9	10	2	8	10	2	8	10	4	6	10	7	3	10	10	0
4	10	0	10	10	1	9	10	2	8	10	3	7	10	4	6	10	6	4	10	10	0
Média	10	0	10	10	2	8	10	2,5	7,5	10	3	7	10	5	5	10	6,8	3,3	10	10	0

Tabela 44 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* do lixiviado pré-tratado por stripping de amônia seguido de tratamento biológico após 24 h de exposição

Rep.	1%			5%			10%			20%			30%			40%			50%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	3	7	10	2	8	10	2	8	10	4	6	10	2	8	10	2	8
2	10	0	10	10	0	10	10	1	9	10	5	5	10	4	6	10	0	10	10	2	8
3	10	0	10	10	4	6	10	5	5	10	6	4	10	6	4	10	8	2	10	5	5
4	10	0	10	10	5	5	10	5	5	10	8	2	10	7	3	10	10	8	10	10	0
Média	10	0	10	10	3	7	10	3,3	6,8	10	5,3	4,8	10	5,3	4,8	10	5	5	10	4,8	5,3
Rep.	60%			70%																	
	T	M	V	T	M	V															
1	10	2	8	10	10	0															
2	10	4	6	10	10	0															
3	10	5	5	10	10	0															
4	10	10	0	10	10	0															
Média	10	5,3	4,8	10	10	0															

Tabela 45 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação após 24 h de exposição

Rep.	1%			5%			10%			25%			50%			60%			70%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	1	9	10	0	10	10	2	8	10	1	9	10	4	6	10	10	0
2	10	0	10	10	2	8	10	1	9	10	4	6	10	1	9	10	6	4	10	10	0
3	10	0	10	10	1	9	10	2	8	10	1	9	10	1	9	10	6	4	10	10	0
4	10	0	10	10	2	8	10	1	9	10	2	8	10	2	8	10	9	1	10	10	0
Média	10	0	10	10	1,5	8,5	10	1	9	10	2,3	7,8	10	1,3	8,8	10	6,3	3,8	10	10	0

Tabela 46 – Resultados do ensaio de ecotoxicidade em *A. salina* do lixiviado após pós-tratamento por coagulação-floculação-sedimentação com EDTA após 24 h de exposição

Rep.	1%			5%			10%			25%			50%			60%			70%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	1	9	10	0	10	10	1	9	10	0	10	10	1	9	10	8	2
2	10	0	10	10	1	9	10	2	8	10	2	8	10	0	10	10	5	5	10	9	1
3	10	0	10	10	1	9	10	1	9	10	1	9	10	0	10	10	2	8	10	8	2
4	10	0	10	10	0	10	10	2	8	10	0	10	10	2	8	10	2	8	10	7	3
Média	10	0	10	10	0,8	9,5	10	1,3	8,8	10	1	9	10	0,5	9,5	10	2,5	7,5	10	8	2
Rep.	75%																				
	T	M	V																		
1	10	10	0																		
2	10	10	0																		
3	10	10	0																		
4	10	10	0																		
Média	10	10	0																		

Tabela 47 - Resultados do ensaio de toxicidade em *A. salina* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular após 24 h de exposição

Rep.	5%			10%			25%			50%			60%			70%			80%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	1	9	10	0	10	10	2	8	10	2	8	10	4	6	10	10	0
2	10	0	10	10	0	10	10	2	8	10	2	8	10	1	9	10	2	8	10	10	0
3	10	0	10	10	2	8	10	2	8	10	2	8	10	2	8	10	4	6	10	10	0
4	10	0	10	10	2	8	10	0	10	10	2	8	10	0	10	10	4	6	10	10	0
Média	10	0	10	10	1,3	8,8	10	1	9	10	2	8	10	1,3	8,8	10	3,5	6,5	10	10	0

Tabela 48 - Resultados do ensaio de toxicidade em *A. salina* do lixiviado após pós-tratamento por adsorção em carvão ativado granular com EDTA após 24 h de exposição

Rep.	10%			25%			50%			60%			70%			80%		
	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V	T	M	V
1	10	0	10	10	0	10	10	1	9	10	1	9	10	5	5	10	10	0
2	10	0	10	10	0	10	10	2	8	10	2	8	10	6	4	10	10	0
3	10	0	10	10	0	10	10	0	10	10	2	8	10	7	3	10	10	0
4	10	0	10	10	2	8	10	1	9	10	1	9	10	5	5	10	10	0
Média	10	0	10	10	0,5	9,5	10	1	9	10	1,5	8,5	10	5,8	4,3	10	10	0

### ANEXO 3

Tabela 49 - Especificações técnicas do carvão selecionado durante a fase A

Matéria-prima	Endocarpo do côco
Número de iodo ( $\text{mg.g}^{-1}$ mín)	976
Azul de metileno ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	190
Coefficiente de uniformidade	2,1
Tamanho efetivo (mm)	0,8 – 1,1
Granulometria % retida entre 8x30	91
Densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$0,50 \pm 0,05$
Diâmetro médio dos poros ( $\mu\text{m}$ )	4,72
80 % dos poros entre ( $\mu\text{m}$ )	0,065 – 15,90
Porosimetria por mercúrio %	5,75

Tabela 50 – Resultados obtidos na porosimetria por intrusão de mercúrio

Identificação CCDM	Mercúrio retido ( $\text{cm}^3/\text{Hg}$ )	Volume de Hg penetrado ( $\text{cm}^3/\text{Hg}$ )	Diâmetro médio dos poros ( $\mu\text{m}$ )	80% dos poros entre ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade (%)
CPC120369	0,006	0,012	4,72	0,065 – 15,90	5,75

### ANEXO 4

Toda vidraria utilizada tanto nos ensaios de ecotoxicidade como no monitoramento durante o tratamento do lixiviado foram tratadas segundo um protocolo específico do laboratório. Para cada tipo de ensaio, 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 água sanitária 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 próximo 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.

## BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF) / 21ª edição.

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.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. **Rapid-mix design for mechanisms of alumcoagulation**. Journal American Water Works Association, v.74, n.4, p. 210-216, 1982.

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

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. **Resíduos Sólidos - Classificação: NBR-10004**. 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.

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. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. **NBR 8419**. São Paulo, 1992.

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 Morrocan olive wastes – influence of some factors**. Environmental technolgt, v. 19, p. 1203-1212, 1998.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. 2nd Ed. New York, W. H. Freeman, 2000.

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

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.

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.

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 397, 03 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que 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. Brasília, 2008.

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.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

CASTILHOS JUNIOR, A.B., DALSASSO, 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.

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

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 à remoção de carga orgânica recalcitrante.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.

CATALDO, D.A.; HAROON, M.; SCHRADER, L.E.; YOUNGS, V.L. **Rapid Colorimetric Determination of Nitrate in Plant Tissue by Nitration of Salicylic Acid.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.6, p.71-80, 1975.

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.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

CHRISTENSEN, T.H.; KJELDTSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRESCHTSEN, H.J.; HERON, G. **Biogeochemistry of landfill leachate plumes.** Applied Geochemistry, v.16. p.659-718, 2001.

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.

COTMAN, M.; GOTVAJN, A.Z. **Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate.** Journal of hazardous materials, v.178, p. 298-305, 2010.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. **Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose.** In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de

1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** – Volume I. , Rima editora, São Carlos – SP, 2005.

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 engineering 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, F.; COSTA, R.H.R.; GOMES, L.P.; FERREIRA, J.A.; BEAL, L.L.; CASTILHOS JR, A.B.; SILVA, S.M.C.P.; CAMPOS, J.C.; LOPES, D.D.; BOFF, R.D.; SILVA, J.D. **Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos.** In: CASTILHOS JR. A.B. (coord). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GOMES, L.P.; LANGE, L.C.; JUCÁ, J.F.T.; FERNANDES, F.; SILVA, S.M.C.P. **Processos de monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos.** In: CASTILHOS JR. A.B. (coord). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GOTVAJN, 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.

HARMEL, V.C. **Padronização de um teste de toxicidade crônica com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* para análise de qualidade de águas superficiais**. Dissertação apresentada ao Centro Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2004.

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.

HUO, S.; XI, B.; YU, H; HE,L.; FAN, S.; LIU, H. **Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages**. Journal of Environmental sciences, v. 20, p. 492-498, 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](http://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.

JONES, M.N.; BRYAN, N.C. **Colloidal properties of humic substances**. Advances in colloidal and interface science, v. 78, p.1-48, 1998.

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

KHALILI, N.R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÁS, J. **Production of micro – and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation.** Carbon 38, 2000.

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, p.80-100, 2006.

KURODA, E. K. **Avaliação da filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento em sistemas de duplas filtração.** Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002.

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.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. **Geração e características do lixiviado.** In: GOMES, L.P (Coord). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies.** 5 ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, c1999. 1 v.

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

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.

MARINGONDA JUNIOR, A. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativados, composto por reator anóxico e aeróbio em série.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 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.

MORAIVA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas.** Tese apresentada ao programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAWE, B.; RAMTEKE, D.S.; VOGELPOHL, A. **Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate.** Chemical Engineering and processing, v. 34, p. 299-303, 1995.

NÓBREGA, S.W.; RODRIGUES, C.C.; SILVA JUNIOR, J.R.; COELHO, D.G. **Remoção de cor do chorume através da combinação de processos físico-químicos**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

PARANÁ, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 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 Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 0070/2009 – CEMA**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Curitiba, 2009.

PARANÁ, Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instituto Ambiental do Paraná. **Resolução Conjunta Nº 01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA**. Estabelecer requisitos, critérios técnicos e procedimentos para a impermeabilização de áreas destinadas a implantação de Aterros Sanitários, visando à proteção e a conservação do solo e das águas subterrâneas. Curitiba, 2006.

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.

QUEIROZ, L .M.; AMARAL, M.S.; MORITA, D.M.; YABROUDI, S.C.; SOBRINHO, P.A. **Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 16, n.4, p. 403-410, 2011.

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.

RIVAS, F.J.; BELTRÁN. F.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. **Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics**. Water Research, v.37, p.4823-4834, 2003.

ROCHA, J.C. ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo, Editora UNESP. 2003.

RODRIGUÉS, J., CASTRILLÓN, L.; MARAÑÓN, E.; SASTRE, H.; FERNÁNDES, E. **Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption**. Water research, v. 38, p.3297-3303, 2004.

RODRIGUES, M.R.M. **Tratabilidade do lixiviado efluente da lagoa facultativa do aterro de Curitiba por lodos ativados**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

ROSA, I.D.A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular**. Dissertação apresentada ao curso de Tecnologia Ambiental da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto, 2008.

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.

SMISEK, M.; CERNY, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. Elsevier, New York, 1970.

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 em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002

SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. **Water Quality & Treatment. A Handbook of Community Water Supplies**. American Water Works Association. Chapter 13 – Adsorption of organic compounds. Fifth Edition, 1999.

SWIATKOWSKI, A. **Industrial carbon adsorbents**. In: Dabrowski, A. (ed) Adsorption and its applications in industry and environmental protection; Studies in surface science and catalysis, v.120, p. 69-93, 1998.

TAKENAKA, R.A. **Avaliação da toxicidade de *Microcystis aeruginosa* e de florações naturais de cianobactérias de reservatórios do rio Tietê, SP**. Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2007.

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

TELLES, C.A.S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário**. Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2010.

TOLEDO, A.P.P. **Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimentos**. Dissertação – Instituto de Química de São Paulo, 1973.

VALENCIA, C.A.V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2007.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado – Teoria e aplicações para projetos de operação**. Campina Grande: Epgraf, 1999.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG - 2<sup>o</sup> edição. 2002.

ZANTA, V.M.; MARINHO, M.J.M.R.; LANGE, L.C.; PESSIN, N. **Resíduos sólidos, saúde e meio ambiente: impactos associados aos lixiviados de aterro sanitário**. In: CASTILHOS JR, A.B. (coord.) Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES 2006.

ZSHONGHUA, H.; SRINIVASAN, M.P.; YAMING, N. **Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons**. Carbon, v. 29, p. 877-886, 2001.

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.

WISZNIOWSKI, J., ROBERT, D., SURMACZ-GORSKA, J., MIKSCH, K.,WEBER, J.V. **Landfill leachate treatment methods: A review**. Environmental Chemistry Letters, v. 4, p.51-61, 2006.