



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANELISE PASSERINE DE CASTRO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLIELETRÓLITO NO
PROCESSO DE FLOCULAÇÃO COMO PÓS-TRATAMENTO
DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VISANDO À
REMOÇÃO DE CARGA ORGÂNICA RECALCITRANTE**

LONDRINA
2012

ANELISE PASSERINE DE CASTRO

**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 do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Márcia
Cesário Pereira da Silva

LONDRINA
2012

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C355i Castro, Anelise Passerine de.
Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como
pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando a remoção de
carga orgânica recalcitrante / Anelise Passerine de Castro. – Londrina,
2012.
149 f. : il.

Orientador: Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva.
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. Floculação – Teses. 3. Aterro
sanitário – Lixiviação – Teses. 4. Engenharia sanitária– Teses. I.
Silva, Sandra Márcia Cesário Pereira da. 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

*Aos meus pais, irmã e avó, pelo incentivo
e presença constante nos diversos
momentos da minha vida.*

A José Cesar, pelo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em princípio, a Deus pela vida e oportunidades concedidas. Também por me fortalecer em momentos de desânimo e angústia e colocado em meu caminho pessoas valiosas que sempre me incentivaram a vencer meus próprios limites e dificuldades.

Não teria chegado até este ponto se não fosse o apoio irrestrito e incondicional de minha mãe, Cleuza. Seus conselhos e palavras de incentivo permitiram que pudesse caminhar e continuar sonhando com um futuro melhor.

À Prof.^a e orientadora Dra. Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva, pelo encorajamento, bom humor e exemplo de vida profissional e pessoal nestes dois anos de intenso convívio.

Ao meu noivo, Cesar, por sempre ter me acompanhado e demonstrado, através de suas atitudes e pensamentos, que a Fé é essencial e indispensável para se viver.

Ao meu pai, irmã e avó por depositarem suas confianças em mim e por me aconselharem a não desistir na primeira barreira encontrada.

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita pelos ensinamentos repassados e por sua disponibilidade, auxílio e paciência nos momentos de dúvida.

Ao Prof. Dr. Pedro Além Sobrinho pelas contribuições dadas ao andamento da pesquisa e disposição em ajudar nos momentos de dúvida.

A Lara por me acompanhar em muitos dos experimentos realizados e me ajudar nas análises e na realização dos testes de jarro.

Aos amigos do Laboratório de Hidráulica e Saneamento: Marcos, Francine, Aline, Cristiane, Flávia, Camila, Nayara, Andreliza, Renan e Sheedy pela convivência, ajuda e momentos de descontração.

Aos meus tios, Cleudenil e Lourdes, por me abrigarem em sua casa.

Aos Prof.^{os} João Carlos e Luiz Henrique, pelo apoio prestado na discussão de resultados, análises realizadas e elaboração de gráficos.

Aos funcionários da UEL, em especial ao André, Sr. Francisco, Sr. Reginaldo, Pedrinho e Sr. Carlos, pela ajuda concedida e compreensão.

Ao Elson Felice e André Hossaka pelo auxílio na interpretação e discussão de resultados.

Ao Audinil pela confecção de equipamentos utilizados durante a pesquisa.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento da UEL, na figura de seus docentes, por oferecerem e manterem este curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa auxílio.

E a todos aqueles, que embora não citados, contribuíram de uma alguma forma para a realização deste trabalho.

CASTRO, Anelise Passerine. **Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando à remoção de carga orgânica recalcitrante**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.

RESUMO

Esta pesquisa objetiva avaliar os efeitos da adição de polieletrólitos à etapa de floculação do processo físico químico utilizado como pós- tratamento do lixiviado submetido a pré-tratamento biológico para remoção de cor verdadeira e DQO. Foram realizados ensaios por meio de teste de jarros, empregando como coagulante o cloreto férrico e polieletrólitos de cargas catiônica, aniônica e não iônica. A técnica de planejamento experimental foi utilizada para a otimização das variáveis dosagem de ferro, pH e dosagem de polieletrólito e possibilitou avaliar separadamente as influências das condições operacionais sobre as respostas remoção de cor verdadeira e DQO, bem como verificar qual condição experimental resulta em maiores eficiências de tratamento para o lixiviado do Aterro Sanitário Municipal de Rolândia/PR. Dentre os polieletrólitos utilizados, o de carga catiônica apresentou as maiores remoções de DQO e cor verdadeira, como também foi mais eficiente na minimização do tempo de sedimentação quando comparados ao tempo encontrado utilizando-se somente o coagulante cloreto férrico e demais polieletrólitos. Para tais condições, foram obtidas remoções de até 98,5% para cor verdadeira e 84% para DQO empregando 300 mg Fe^{+3}/L e 2,0 mg de polieletrólito catiônico.

Palavras-Chave: Lixiviado de resíduos sólidos urbanos. Polieletrólito. Planejamento de experimentos. Velocidade de sedimentação.

CASTRO, Anelise Passerine. **Adding polyelectrolyte flocculation process in the post-treatment of landfill leachate of urban solid waste.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2011

ABSTRACT

This research aims to evaluate the effects of adding the polyelectrolyte flocculation stage of the physical process used for a chemical post-treatment of the leachate subjected to pre-biological treatment for removal of COD and true color. Jar tests were conducted, in which ferric chloride acted as a coagulant, as well as cationic polyelectrolyte, anionic and nonionic. The technique of experimental design was used for optimization of following variables: doses of iron, pH, and polyelectrolyte dosing. This technique allowed us to evaluate separately the influence of operating conditions on the responses of true color removal and COD, and to verify the experimental condition that results in greater efficiencies for the treatment of Municipal Rolandia / PR landfill leachate. Among the polyelectrolytes used, the cationic charge presented the highest removal of COD and true color, and it was also more effective in minimizing the settling time when compared to the time found using only the coagulant ferric chloride and other polyelectrolytes. Under these conditions removals of up to 98.5% for true color and 84% for COD were obtained using 300 mg Fe^{+3}/L and 2.0 mg of cationic polyelectrolyte.

Keywords: Landfill leachate. Polyelectrolyte. Factorial experiments. Sedimentation rate

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fases de estabilização dos resíduos sólidos dispostos no aterro segundo modelo elaborado por Pohland e Harper (1985)	24
Figura 3.2 - Massas molares do lixiviado estabilizado de Belo Horizonte, associadas às frações de substâncias húmicas, com respectiva DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado em estudos realizados por Moravia (2010)	29
Figura 3.3 - Mecanismos metabólicos para nitrificação e desnitrificação	38
Figura 3.4 - Processo de remoção de nitrogênio por via curta.....	39
Figura 3.5 - Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.....	42
Figura 3.6 - Tamanho de partículas dos constituintes do esgoto e faixa de atuação das unidades de tratamento por tamanho de partículas	43
Figura 3.7 - Alteração na distribuição do tamanho da partícula do esgoto, devida a adição de coagulante (linha tracejada).....	44
Figura 3.8 - Diagrama de solubilidade para o ferro (III) elaborado por Armitarajah e Mills	46
Figura 3.9 - (a) Superfície de contorno e (b) superfície de resposta com respectivas indicações do steepest ascent.....	62
Figura 4.1 - Vista aérea do Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos de Rolândia (PR)	68
Figura 4.2 (a) - Vista geral do sistema piloto composto por dois reservatórios de 250L e da estrutura utilizada para facilitar a operação (b) - Detalhe do reservatório e respectivos dispositivos implantados onde eram realizadas as fases de <i>stripping</i> de amônia e lodo ativado	71
Figura 4.3 - Caixa de 500 L utilizada armazenamento de lixiviado tratado biologicamente	73
Figura 4.4 - Equipamento de teste de jarros utilizado para a realização dos experimentos	74
Figura 4.5 - Curva de calibração utilizada para determinação de ferro residual	84

Figura 5.1 - Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> para B1	87
Figura 5.2 - Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> para B2	88
Figura 5.3 - Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> para B3	88
Figura 5.4 - Fase aeróbia e anóxica de B1 do processo de lodo ativado	91
Figura 5.5 - Fase aeróbia e anóxica de B2 do processo de lodo ativado	92
Figura 5.6 - Fase aeróbia e anóxica de B3 do processo de lodo ativado	93
Figura 5.7 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de Fe ⁺³	98
Figura 5.8 - Superfície de resposta para variável remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de Fe ⁺³	99
Figura 5.9 - Superfície de contorno para a variável remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de Fe ⁺³	100
Figura 5.10 - Superfície de resposta para variável remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de Fe ⁺³	101
Figura 5.11 - Superfície de contorno em função da dosagem de Fe ⁺³ e do pH, no processo físico-químico com adição de polieletrólito catiônico, para remoção de DQO.....	105
Figura 5.12 - Superfície de contorno em função da dosagem de Fe ⁺³ e polieletrólito catiônico para remoção de DQO	106
Figura 5.13 - Superfície de contorno para a remoção de cor verdadeira em função do pH e dosagem de Fe ⁺³	108
Figura 5.14 - Superfície de contorno para remoção de cor verdadeira em função do pH e dosagem de polieletrólito catiônico	108
Figura 5.15 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO em função da dosagem de Fe ⁺³ e polieletrólito catiônico	111
Figura 5.16 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO em função da dosagem de Fe ⁺³ e polieletrólito não iônico.....	114
Figura 5.17 - Superfície de contorno do experimento para variável remoção de DQO em função da dosagem de Fe ⁺³ e polieletrólito aniônico.....	119
Figura 5.18 - Curvas da interface clarificação/adensamento por gravidade em função do tempo de sedimentação na ausência de polieletrólito e presença de polieletrólitos catiônico, não iônico e aniônico.....	1124

Figura 5.19 -Curvas de clarificação por gravidade em função de tempo de sedimentação para as condições testadas	126
Figura 5.20 -Curvas da interface de clarificação/adensamento por gravidade em função do tempo de sedimentação para diferentes dosagens de polieletrólito catiônico.....	128
Figura 5.21 -Curvas de sedimentação de lodo proveniente do processo de sedimentação-floculação-sedimentação adicionado de polieletrólito catiônico.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Quantificação e especiação das substâncias húmicas presentes nos lixiviados de aterros de RSU	31
Tabela 3.2 -	Tipos de sedimentação observados no tratamento de esgotos	50
Tabela 3.3 -	Indicações de usos de polieletrólitos de acorco com faixas de pH, cargas dos sólidos em suspensão no meio líquido e utilizações mais frequentes.....	54
Tabela 3.4 -	Síntese das principais informações de trabalhos científicos que adicionaram polieletrólito ao processo de floculação no tratamento por coagulação-floculação-sedimentação de lixiviados	57
Tabela 3.5 -	Valores máximos de lançamento para alguns compostos segundo a Resolução CONAMA 430/2011	64
Tabela 3.6 -	Valores limites para cursos d'água classe 2, de acordo com resolução CONAMA 357/2005	65
Tabela 4.1 -	Parâmetros investigados e metodologia utilizada para a caracterização do lixiviado	69
Tabela 4.2 -	Freqüência de monitoramento dos parâmetros adotada para as etapas de tratamento por <i>stripping</i> de amônia e lodo ativado em batelada.....	72
Tabela 4.3 -	Variáveis de níveis definidos para o planejamento inicial para otimização das condições de coagulação química	75
Tabela 4.4 -	Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe ⁺³ (mg/L) e pH.....	75
Tabela 4.5 -	Polieletrólitos testados nos experimentos	75
Tabela 4.6 -	Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização do polieletrólito catiônico	77
Tabela 4.7 -	Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes o pH e as dosagens de Fe ⁺³ (mg/L) e polieletrólito catiônico.....	78
Tabela 4.8 -	Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação de polieletrólito catiônico e cloreto férrico	79

Tabela 4.9 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagens de Fe+3 (mg/L) e polieletrólito catiônico (mg/L)	79
Tabela 4.10 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização do polieletrólito não iônico.....	80
Tabela 4.11 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe+3 (mg/L) e polieletrólito não iônico, em mg/L.....	80
Tabela 4.12 - Repetição das condições de maior remoção para DQO e cor verdadeira (ensaios 7 e 8) e delineamento dos experimentos <i>Steepest ascent</i> em função das variáveis independentes dosagem de Fe+3 em mg/L e polieletrólito não iônico, em mg/L.....	81
Tabela 4.13 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação de polieletrólito aniônico.....	82
Tabela 4.14 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe+3 em mg/L e polieletrólito aniônico, em mg/L.....	82
Tabela 5.1 - Caracterização do lixiviado do Aterro Sanitário do município de Rolândia	86
Tabela 5.2 - Características do lixiviado após o processo de <i>stripping</i> de amônia e lodo ativado em batelada	95
Tabela 5.3 - Resultados do planejamento DCCR 22 para as variáveis naturais dosagem de Fe+3 (mg/L) e pH.....	96
Tabela 5.4 - Efeitos da dosagem de Fe+3 (mg/L) e pH e sua interação sobre a variável resposta remoção de DQO	97
Tabela 5.5 - Efeitos da dosagem de Fe+3 (mg/L) e pH e sua interação sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira	99
Tabela 5.6 - Resultados do planejamento DCCR 23 para as variáveis naturais dosagem de Fe+3, pH e dosagem de polieletrólito catiônico	103
Tabela 5.7 - Efeitos das variáveis dosagem de Fe+3 (mg/L), pH e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO	104

Tabela 5.8 - Efeitos das variáveis dosagem de Fe+3 (mg/L), pH e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira	107
Tabela 5.9 - Resultados do planejamento DCCR 22 para as variáveis naturais dosagem de Fe+3 (mg/L) e polieletrólito catiônico	109
Tabela 5.10 - Efeitos das variáveis dosagem de Fe+3 (mg/L) e dosagem de polieletrólito e sua interação sobre a variável resposta remoção de DQO	109
Tabela 5.11 - Efeitos das variáveis dosagem de Fe+3 (mg/L), pH e dosagem de polieletrólito e sua interação sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira	110
Tabela 5.12 - Resultados do planejamento DCCR 22 para as variáveis dosagem de Fe+3 e dosagem de polieletrólito não iônico	112
Tabela 5.13 - Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO	113
Tabela 5.14 - Efeitos das variáveis dosagem de ferro e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira	115
Tabela 5.15 - Resultados do <i>steepest ascent</i> para as variáveis naturais dosagem de Fe+3 e polieletrólito não iônico.....	116
Tabela 5.16 - Resultados do planejamento DCCR 22 para as variáveis dosagem de Fe+3 e dosagem de polieletrólito aniônico	118
Tabela 5.17 - Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO	118
Tabela 5.18 - Efeitos das variáveis dosagem de ferro e dosagem de polieletrólito aniônico e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira	120
Tabela 5.19 - Ferro residual no efluente do processo de coagulação-floculação-sedimentação dos experimentos realizados	121
Tabela 5.20 - Ensaios realizados para determinação das melhores condições de sedimentação do lodo	124

Tabela 5.21 - Ensaio realizado para otimização da sedimentação do lodo quando aplicado polieletrólito catiônico.....	127
Tabela 5.22 - Resultados das remoções de DQO e cor verdadeira em função da variação da dosagem de polieletrólito catiônico.....	129
Tabela 5.23 - Resultados das remoções de DQO, cor verdadeira e cor aparente para amostras em função do ajuste do pH do sobrenadante do teste de jarros com 300 mg/L Fe ⁺³ , pH 4,0 e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico	132
Tabela 5.24 - Ferro residual nas amostras com pH corrigido.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO _{5,20 °C}	Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias a 20°C
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETEs	Estação de Tratamento de Esgoto
Gf	Gradiente de floculação
Gmr	Gradiente de mistura rápida
G . t	Número adimensional de CAMP
HU	Humina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
Namon	Nitrogênio Amoniacal
NKT	Nitrogênio Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
PAC	Policloreto de Alumínio
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de ionização máxima para a amônia
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PR	Paraná
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
SH	Substâncias húmicas
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
RBS	Reator em bateladas seqüenciais
RSUs	Resíduos Sólidos Urbanos
SF	Sólidos Fixos
SSF	Sólidos em Suspensão Fixos
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SVT	Sólidos Voláteis Totais

SRtefl	DQO residual do efluente analisado
SRtgl	DQO residual da glicose
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
Tfloc	Tempo de floculação
Tmr	Tempo de mistura rápida
Ton	tonelada
UEL	Universidade Estadual de Londrina
uH	Unidade de Hazen
Vs	velocidade de sedimentação

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de alumínio
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CH_4	metano
CO_2	Gás Carbônico
Fe	Ferro
FeCl_3	Cloreto férrico
$\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cloreto férrico penta hidratado
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido férrico
G	Gradiente de Velocidade
h	Hora
H_2	Hidrogênio
H_2O	Água
HCl	Ácido Clorídrico
H_2S	Ácido Sulfídrico
KDa	Quilo Dalton
Kg/hab./dia	Quilograma por habitante por dia
mg	Miligramas
mg/L	Miligramas por Litro
mg Fe^{+3} /L	miligramas de ferro trivalente por litro
mgO_2/L	Miligramas de Oxigênio por Litro
Mn	Manganês
MnSO_4	Sulfato de manganês
mV	milivolt
N_2	Nitrogênio Molecular
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetros
NH_3	Amônia Livre
NH_4^+	Íon amônio
NH_2OH	Hidroxilamina
N-NH ₃	Nitrogênio amoniacal
NO_2^-	Nitrito

NO_3^-	Nitrato
NTU	Unidade Nefelométrica
O_2	Oxigênio
Pt-Co	Platina Cobalto
s	segundos
μm	micrômetro
ψ_0	Potencial de Nernst
ψ_s	Potencial de Stern

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVO GERAL	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	LIXIVIADO DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS	23
3.1.1	RECALCITRÂNCIA DOS LIXIVIADOS DE ATERROS DE RSU	25
3.2	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	27
3.3	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS DE RSUs.....	31
3.3.1	<i>Stripping</i> de Amônia.....	35
3.3.2	Tratamento Biológico: Lodo Ativado em Batelada Sequencial	36
3.3.3	Tratamento Físico-químico: Coagulação-floculação-sedimentação	41
3.3.3.1	Tratamento físico químico: coagulação-floculação-sedimentação em lixiviados	51
3.4	POLIELETRÓLITOS	52
3.4.1	Aplicação de Polieletrólitos ao tratamento de lixiviados.....	55
3.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	59
3.5.1	<i>Steepest ascent</i>	61
3.6	LEGISLAÇÃO PERTINENTE	62
4	MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	67
4.2	TRATAMENTO BIOLÓGICO PRECEDIDO DE <i>STRIPPING</i> DE AMÔNIA	69
4.3	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO- SEDIMENTAÇÃO	73
4.4	TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO- SEDIMENTAÇÃO COM ADIÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NO PROCESSO DE FLOCULAÇÃO	76
4.4.1	Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito Catiônico no Processo de Floculação.....	77

4.4.2	Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito não Iônico no Processo de Floculação	79
4.4.3	Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito Aniônico no Processo de Floculação	81
4.5	INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS RESULTANTES DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	82
4.6	ANÁLISE DA CLARIFICAÇÃO E ADENSAMENTO PRO GRAVIDADE	83
4.7	DETERMINAÇÃO DE FERRO RESIDUAL	83
4.8	AJUSTE DE PH	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE ROLÂNDIA	85
5.2	<i>STRIPPING</i> DE AMÔNIA	87
5.3	TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODO ATIVADO EM BATELADA SEQUENCIAL COM REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR VIA CURTA	89
5.4	TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO	96
5.5	COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO CATIÔNICO	102
5.6	COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO NÃO IÔNICO	112
5.7	COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO ANIÔNICO	117
5.8	ANÁLISES DE FERRO	121
5.9	TESTES DE CLARIFICAÇÃO E ADENSAMENTO POR GRAVIDADE	123
5.9.1	Testes de Sedimentação dos Lodos Utilizando Polieletrólito Catiônico	127
5.10	AJUSTE DE PH	132
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	135
7	CONCLUSÕES	136
8	SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES	137
9	REFERÊNCIAS	138

1 INTRODUÇÃO

De acordo com levantamento realizado pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) para o ano de 2009, a geração *per capita* média brasileira de resíduos domiciliares e públicos é de 0,96 Kg/hab./dia. Extrapolando esse valor à estimativa da população nacional, recentemente divulgada pelo IBGE, a geração de resíduos sólidos urbanos diária seria de aproximadamente 183 mil toneladas.

Dentre as formas de processamento destes resíduos, a maior parte (aproximadamente 59% de acordo com SNIS, 2009) é disposta no solo, em forma de aterros sanitários, aterros controlados ou vazadouros a céu aberto.

Deve-se considerar que o grande avanço no Brasil foi a aprovação da Lei nº 12.305/2010, que define a Política Nacional de Resíduos Sólidos, pois além de instituir a política, tem uma contribuição educacional muito significativa principalmente por destacar diretrizes relacionadas com a gestão integrada e o gerenciamento dos resíduos sólidos, onde a coleta seletiva e a compostagem se apresentam como um importante instrumento da política nacional. Além disso, prevê a extinção dos lixões no Brasil até 2014.

No entanto, mesmo adotando-se a disposição por aterros sanitários, que se apresenta ainda como a técnica a ser mais aplicada atualmente no panorama brasileiro, haverá ainda a produção do lixiviado e conseqüentemente os riscos do efeito da poluição são motivos de preocupação e estudos direcionados.

A infiltração e percolação das águas pluviais através da massa de resíduos provocam também a migração de uma série de compostos químicos orgânicos e inorgânicos através da zona não saturada do solo e alguns desses compostos podem vir a atingir a zona saturada e, portanto, poluir o aquífero e o solo.

O lixiviado caracteriza-se por apresentar composição variada dependendo da idade do aterro sanitário, do grau de estabilização do material sólido, das características do material aterrado e das condições climáticas (CASTILHOS JR, 2006). Em geral, apresenta como características altas concentrações de N-amoniaco, de matéria orgânica e de compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

No entanto, definir um sistema de tratamento ainda se configura como um grande problema, devido à sua complexidade, variação de características de um local para outro, sazonalidade e também ao longo da vida útil de um aterro, apresentando constantes mudanças no que se refere à vazão gerada, à composição química e à concentração. Logo, um sistema para o seu tratamento deve apresentar uma grande flexibilidade de operação.

O que mais se observa em aterros sanitários é a implantação de sistemas de tratamento semelhantes aos projetados para esgoto sanitário, principalmente a construção de lagoas anaeróbias ou facultativas. Estas acabam trabalhando mais propriamente como tanques de contenção ou acúmulo, do que como sistemas de tratamento, visto que a sua eficiência é muito baixa, mesmo com tempos de detenção hidráulica elevados.

Deste modo, está havendo um esforço de pesquisadores para buscar soluções que possam ser aplicados na realidade brasileira.

Dentre os tratamentos utilizados, os que empregam processos biológicos são os mais empregados.

Neste sentido, os resultados obtidos na rede de pesquisa do Programa de saneamento básico - Prosab mostraram que os tratamentos biológicos, para o tratamento do lixiviado dos aterros brasileiros, são eficientes na remoção de compostos nitrogenados. Entretanto, para a diminuição da carga orgânica (em especial na forma de DQO), tais sistemas não são suficientes, sendo necessária a associação com processos físico-químicos.

Dentre os mais utilizados, a coagulação-floculação-sedimentação com cloreto férrico como coagulante como pós tratamento pode ser uma alternativa de remoção de compostos orgânicos e recalcitrantes.

No entanto, embora apresente boas perspectivas de remoção de DQO e cor verdadeira de lixiviados previamente tratados por processo biológico, tal técnica possui como desvantagem baixas velocidades de sedimentação, o que dificulta a aplicação da mesma em escala real.

Neste contexto, a adição de polieletrólitos no processo surge como uma alternativa que visa aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos e a resistência às forças de cisalhamento. Portanto, esta é a proposta desta dissertação: avaliar a influência da adição de polieletrólitos no processo de pós tratamento de lixiviado por coagulação-floculação e sedimentação.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos da adição de polieletrólitos à etapa de floculação do pós- tratamento físico-químico de lixiviado, submetido a tratamento biológico por lodos ativados em batelada, para a remoção de cor e DQO e na velocidade de sedimentação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar qual polieletrólito, associado ao processo de coagulação com cloreto férrico, resulta em maiores eficiências de remoção de cor verdadeira, DQO e velocidade de sedimentação para o lixiviado estudado;
- Avaliar os efeitos das variáveis pH, dosagem de coagulante, e de polieletrólito, bem como suas inter-relações e as melhores condições operacionais no processo de coagulação-floculação-sedimentação para remoção de cor e DQO.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIXIVIADO DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS

O lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos é um líquido resultante da interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica de resíduos e da infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos (ZANTA *et al.*, 2006), apresentando cor escura e alto potencial de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Em geral, apresenta como características altas concentrações de N-amoniaco, matéria orgânica e compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIOWSKI, *et al.* 2006; KJELDSEN *et al.*, 2002), requerendo, portanto, tratamentos específicos que reduzam sua carga tóxica e poluidora.

Segundo Renou *et al.* (2008), as taxas de fluxo de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e suas características estão intimamente ligadas à precipitação, escoamento superficial e infiltração ou intrusão de águas subterrâneas. O autor destaca que o clima também tem uma grande interferência no processo de lixiviação por afetar os fluxos de precipitação e evaporação, bem como a natureza dos resíduos aterrados, grau de compactação dos mesmos, idade do aterro e método de impermeabilização do local.

Devido às condições anaeróbias, o interior dos aterros se apresenta como um reator, nos quais o processo de biodegradação e estabilização provocam a redução da carga orgânica e a conversão dos resíduos sólidos em materiais mais propensos às atividades de micro-organismos decompositores.

A fim de descrever estes processos, vários autores propuseram modelos para interpretação dos mesmos. Dentre estes, um dos mais adotados é o proposto por Pohland e Harper (1985) *apud* Cintra (2003). Composto por cinco fases distintas e sequenciais, os autores caracterizaram cada fase por meio de parâmetros como N₂, DQO, CH₄, CO₂, SVT, H₂ e O₂, as quais são descritas a seguir.

A primeira fase (Fase I), denominada de ajustamento inicial, caracteriza-se pela curta duração, estando associada ao baixo teor de oxigênio e a decomposição microbiana aeróbia. Ocorre a produção de CO₂, água e calor,

acompanhado da elevação da temperatura e dissolução de sais. A carga orgânica é extremamente alta.

Na fase seguinte (II), ocorre a transição de ambiente aeróbio para anaeróbio. Nesta, concentrações de DQO e ácidos graxos voláteis voltam a ser detectáveis.

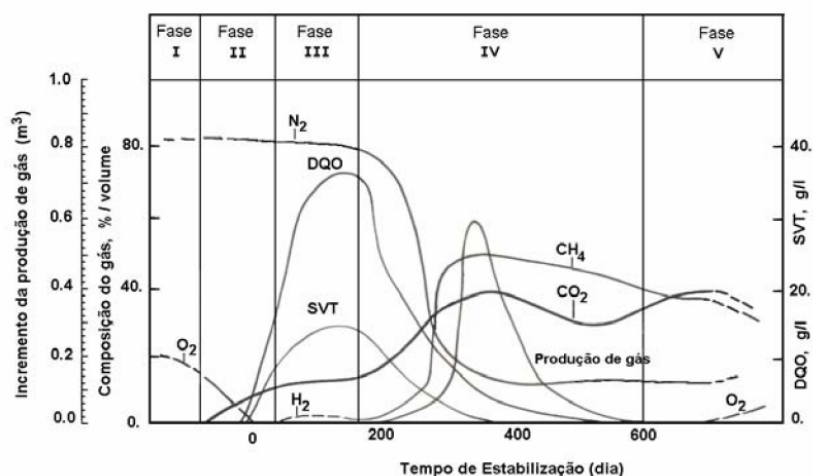
Na fase III, correspondente à formação de ácidos, as concentrações de ácidos graxos voláteis aumentam devido a hidrólise dos resíduos sólidos em consonância com a diminuição do pH e complexação de espécies metálicas.

Posteriormente, na fase IV, ocorre a fermentação metanogênica, na qual os ácidos intermediários são convertidos a metano e dióxido de carbono, gerando um maior volume de gases. Ocorre a diminuição da carga orgânica e o aumento do pH, de forma que os metais dissolvidos na fase anterior são complexados e precipitados.

Por fim, na fase de maturação final (fase V), a atividade microbiológica e a produção de gases decaem juntamente com carga orgânica, porém, poderá ocorrer, a formação de substâncias de difícil degradação. Há uma queda gradativa na produção de metano e CO_2 , em contrapartida com o aumento das concentrações de O_2 e N_2 .

Um esquema representativo das fases de degradação é apresentado na figura 3.1.

Figura 3.1- Fases de estabilização dos resíduos sólidos dispostos no aterro segundo modelo elaborado por Pohland e Harper (1985).



A importância destes modelos se dá pelo fato de que o conhecimento prévio da fase da digestão anaeróbia predominante no aterro sanitário possibilita determinar o tratamento adequado do lixiviado gerado.

3.1.1 Recalcitrância dos Lixiviados de Aterros de RSU

À dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza associa-se o termo recalcitrância. Desta forma, um dos principais indícios de recalcitrância é a incapacidade de microorganismos degradarem ou transformarem as mesmas.

Segundo Silva (2002), a dificuldade na ocorrência de biodegradação, pode se dar por diversos fatores, dentre os quais:

- i) estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- ii) ação tóxica da molécula sobre a microflora ou inativação de enzimas chaves do metabolismo celular;
- iii) complexação ou interação da molécula com elementos ou compostos químicos tornando-a pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização.

Em lixiviados, autores como Pacheco e Peralta-Zamora (2004) e Han *et al.* (2009) ressaltam que a característica recalcitrante é maior naqueles provenientes de aterros mais velhos. Isto se daria em razão do aumento na concentração de bactérias metanogênicas, levando à produção de percolados com características básicas e que conteriam espécies muito mais recalcitrantes do que as produzidas nas fases preliminares de decomposição.

A fim de avaliar esta característica nos lixiviados, um dos parâmetros mencionados na literatura é a relação DBO/DQO. Associada ainda ao estágio de degradação em que o maciço se encontra, esta relação pode indicar também o estágio de estabilidade dos aterros sanitários de acordo com Gomes *et al.* (2006). Segundo os autores, uma relação de DBO/DQO próxima a 0,5 indica um aterro novo e instável; quando a relação está no intervalo 0,1-0,5, indicaria um aterro moderadamente estável, enquanto valores abaixo de 0,1 caracterizariam um aterro estável e velho.

À DQO, em especial, pode ser associada uma parcela comumente denominada DQO inerte ou recalcitrante.

Segundo Chernicharo (2007), esta parcela do parâmetro refere-se ao substrato orgânico que não pode ser degradada por microorganismos fermentativos, constituindo-se numa matéria orgânica biologicamente resistente e que, mesmo após o tratamento biológico, permanece inalterada no efluente tratado.

Metcalf & Eddy (2003) ressaltam que esta fração inerte pode estar presente no afluente ou ser produzida através do metabolismo dos microorganismos do próprio sistema. Durante o tratamento, a fração particulada pode ser diretamente sedimentada ou adsorvida por uma massa de microorganismos que posteriormente sedimentarão. Porém, a fração da DQO inerte solúvel, na maioria dos processos, não sofre alteração, saindo do sistema na mesma concentração de entrada.

No entanto, conforme afirma Amaral *et al.* (2008), embora a DQO seja um parâmetro que provê um balanço de elétrons e energia entre o substrato orgânico, biomassa e oxigênio utilizado, ele não seria capaz de diferenciar a matéria orgânica biodegradável da inerte, nem mesmo a matéria orgânica presente no afluente daquela produzida pelo sistema de tratamento biológico.

Germili *et al.* (1991), corrobora com tal afirmação apontando que a fração de material inerte mascara o resultado de tratabilidade biológica e dificulta o estabelecimento de um critério de limitação expresso em termos de DQO.

Desta forma, para a real determinação de DQO inerte, seriam necessárias outras metodologias de análise.

Dentre alguns métodos elaborados para esse fim, Amaral *et al.* (2008) afirma que o proposto por Germili *et al.* (1991) é o mais confiável, já que o mesmo foi testado com o mesmo efluente com diferentes diluições, e os resultados obtidos indicaram que todos os testes apresentaram a mesma quantidade de DQO inerte, mas com diferentes tempos de incubação.

Tal método consiste no monitoramento de dois reatores em paralelo inoculados com a mesma DQO inicial, um alimentado com o efluente em questão e outro com glicose. Assume-se, então que a fração de DQO inerte da glicose é nula, e que, portanto, a DQO inerte do efluente é a diferença da DQO residual do efluente (SRtefl) e da solução de glicose no final do experimento (SRtgl), em que a atividade biológica já foi encerrada. Sua principal vantagem é a praticidade operacional, já que

envolve o monitoramento de apenas dois reatores; no entanto, está sujeito a problemas de adaptação da cultura microbiológica.

Entretanto, a DQO, devido a sua simplicidade e disponibilidade de uso, é um dos parâmetros mais utilizados para determinação de matéria orgânica no tratamento de efluentes, sendo também muito empregada para verificação de eficiência de remoções de compostos orgânicos em tratamentos de águas residuárias.

De acordo com Chen (1996), Kurniawan *et al.* (2006) (a), Iaconi *et al.*, (2011), dentre outros, o caráter recalcitrante do lixiviado se daria em função da presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas complexas como as substâncias húmicas.

Além disso, por serem constituídas por polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta, vários autores também relacionam os altos valores de cor no lixiviado de RSU às mesmas (TATSI, *et al.* 2002; ZOUBOULIS, *et al.* 2003; RENOUE *et al.*, 2008). Ainda de acordo com Eduardo (2007), as substâncias húmicas também conferem características como tensoatividade, atividade fotoquímica, alta capacidade de tamponamento, afetando e variando a toxicidade do efluente, além de solubilizar determinados metais.

3.2 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As substâncias húmicas (SH) são frações ativas de matéria orgânica presente naturalmente em solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (KANG, *et al.*, 2002; WENG, *et al.*, 2006) constituindo-se numa mistura de compostos orgânicos, incluindo vegetais e restos de animais.

De acordo com Stevenson (1994) *apud* MORAVIA (2010), as mesmas originam-se da oxidação e polimerização da matéria orgânica, sendo altamente heterogêneas em termos de composição elementar, funcionalidade química e distribuição de tamanho molecular.

De acordo com a solubilidade em soluções extratoras de diferentes valores de pH, as substâncias húmicas podem ser classificadas em três frações: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU).

A fração de AH se solubiliza em meio alcalino, precipitando na acidificação. Já a fração de AF, após ser dissolvida em meio básico, apresenta

solubilidade em qualquer valor de pH, enquanto a fração HU é insolúvel em qualquer condição de pH.

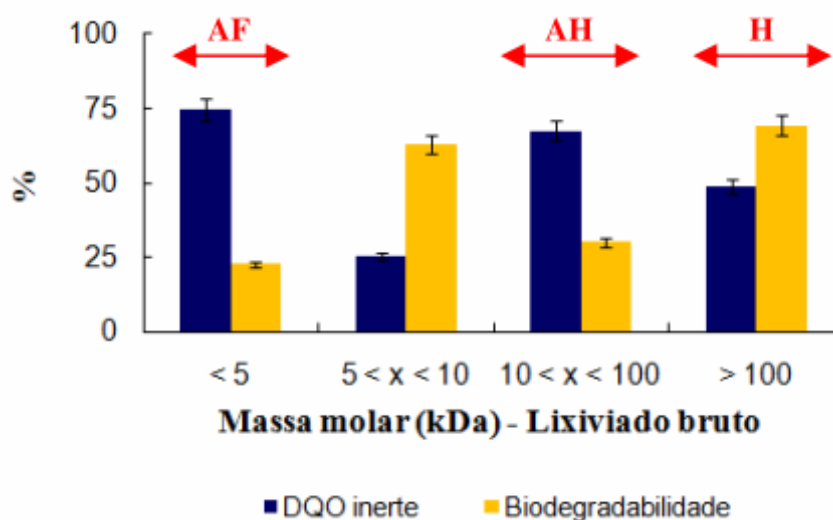
Estruturalmente, as três frações são similares, porém diferem em massa molar e conteúdo de grupos funcionais.

Moravia (2010), após quantificar e analisar as composições do lixiviado proveniente do aterro municipal de Belo Horizonte (implantado em 1975), verificou as massas molares presentes na amostra, através de uma célula de ultrafiltração, e associou-as às frações das substâncias húmicas. O autor ainda verificou a biodegradabilidade da amostra por meio de uma adaptação do método de Zahn-Wellens. Para tanto, o pesquisador monitorou o decaimento de DQO em reatores aerados de 2 litros, alimentados com a amostra do lixiviado, solução de nutrientes contendo CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 e tampão fosfato e inoculados com lodo proveniente de reatores aeróbios. Assim, após um período de 15 dias, a biodegradabilidade pôde ser associada ao percentual do parâmetro DQO removido.

De acordo com resultados apresentados pelo autor, o extrato com massa molar inferior a 5kDa apresentou-se de difícil degradação, estando associado aos ácidos fúlvicos.

Na fração com massa molar entre 10 a 100 kDa, verificou-se a presença de ácidos húmicos e características altamente refratárias. Já no extrato com massa molar superior a 100 kDa, a biodegradabilidade seria elevada e a presença de huminas foi verificada. Estas concentrações, bem como sua relação com a biodegradabilidade e DQO inerte são apresentadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Massas molares do lixiviado estabilizado de Belo Horizonte, associadas às frações de substâncias húmicas, com respectiva DQO inerte e biodegradabilidade em estudos realizados por Moravia (2010).



É importante ressaltar, conforme afirma Harmsen (1983) *apud* Christensen *et al.* (1998) que em lixiviados na fase metanogênica, 33% do carbono orgânico dissolvido são compostos com altas massas moleculares e baixa biodegradabilidade, correspondente às substâncias húmicas.

Por isso, muitos autores, conforme apresentado na Tabela 3.1, quantificaram e especiaram a composição das substâncias húmicas presentes nos lixiviados de aterros de RSU a fim de verificar, dentre outros, a biodegradabilidade dos mesmos e suas interações com compostos metálicos.

Objetivando remover as substâncias húmicas da água, inúmeros pesquisadores testaram técnicas de tratamento para alcançar tal feito.

Neste sentido, estudos desde a década de 70, apontam que o uso dos processos de coagulação-floculação-sedimentação alcançam resultados satisfatórios de remoção das SH.

Um deles, Amy *et al.* (1985), realizando ensaios no teste de jarros com água sintética, ao ajustar o pH para o processo de coagulação, verificou sua enorme influência no comportamento das SH em meios líquidos. Isso porque o mesmo age diretamente na configuração da molécula e na densidade da carga devido à ionização de grupos ácidos funcionais, afetando os mecanismos de associação de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos nos ácidos húmicos e fúlvicos e influenciando na complexação e hidrolização de íons metálicos. O autor

também verificou que pHs baixos conduzem a uma maior remoção de substâncias húmicas, tanto para os coagulantes a base de alumínio como ferro.

Segundo o pesquisador, as substâncias húmicas são efetivamente eliminadas quando utilizados sais de ferro ou alumínio como coagulantes aliados aos polieletrólitos catiônicos. Devido ao seu alto peso molecular, algumas pontes inter-partículas poderiam ocorrer entre os ácidos húmicos e fúlvicos e o polímero, o que neutralizaria as cargas, formando partículas desestabilizadas que geram os flocos.

Em lixiviados, Amokrane *et al.* (1997) e Monje-Ramirez & Velásquez (2004) relatam a remoção de substâncias húmicas, correlacionando-a às remoções de matéria orgânica na forma de DQO, através da aplicação das técnicas de coagulação, com índices iguais a 55% e 67%, respectivamente.

Hilal *et al.* (2008) ao realizarem ensaio de coagulação em lixiviados, verificaram que os índices de remoção das SH eram maiores quando os metais coagulantes foram utilizados associados aos polieletrólitos catiônicos. Estes resultados, segundo o autor, demonstram que não ocorre a competição na neutralização de cargas ou no local de ligação entre os sais de coagulação e os polieletrólitos.

Tabela 3.1 - Quantificação e especificação das substâncias húmicas presentes nos lixiviados de aterros de RSU.

Autor	Amostra	Idade do aterro ou célula	Composição das substâncias húmicas		
			Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Humina
Moravia, 2010	Lixiviado do Aterro de Belo Horizonte (MG) – amostra coletada em período seco	33 anos	74,9%	17,7%	7,4
	Lixiviado do Aterro de Belo Horizonte (MG) – amostra coletada em período chuvoso	33 anos	68,8%	26,9%	4,3%
Huo <i>et al.</i> , 2008	Lixiviado do Aterro de Resíduos Sólidos de Pequim, China	10 anos	48,9%	44,1%	7%
Nanny e Ratasuk, 2002	Lixiviado do Aterro Norman, Canadá	Aterro operou de 1922 até 1985	50,9%*	11,5%*	--
	Lixiviado de East Oak Landfill, Oklahoma	4 anos	65,8%*	14,7%*	--
	Lixiviado de Southeast Landfill Authority	40 anos	56%*	6,1%*	--
Han <i>et al.</i> , 2009	Lixiviado de aterro municipal de Inchion, Korea	6 meses	38,5%*	0,68%*	--
	Lixiviado de aterro municipal de Inchion, Korea	10 anos	55,6%*	8,6%*	--
Christensen et.al. (1998)	Lixiviado do aterro de Vejen, Dinamarca	Aterro em fase metanogênica	56,8-62,3%*	8,8-14,6%*	--

*(índice obtido da matéria orgânica dissolvida)

3.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS DE RSUS

Devido a sua carga tóxica e poluidora, o lixiviado requer tratamentos para atender aos padrões de emissão estabelecidos pelos Órgãos ambientais.

No entanto, existem dificuldades relacionadas com a seleção do processo de tratamento, impostas justamente pelas variações de suas características, conforme mencionado anteriormente, tanto em termos de quantidade como em qualidade, em função da operação e idade do aterro, fatores como clima, atividades operacionais do aterro, tipo de resíduo disposto, dispositivos de proteção instalados.

Com relação a isto, muitos autores relatam suas experiências na literatura mundial.

Catapreta, Batista e Simões (2007), por exemplo, verificaram, ao longo de seis anos de monitoramento de uma célula no aterro de Belo Horizonte, através dos parâmetros pH, DQO e ácidos voláteis, que a fase ácida teve a duração de apenas 150 dias. Segundo os próprios autores, esta rápida transição para a fase metanogênica ocorreu devido à presença de resíduos de construção e demolição nas camadas de cobertura do aterro, o que contribuíram para o aumento da alcalinidade do sistema. Já dados de Clareto e Campos (1996), para o lixiviado do aterro Delta I A, de Campinas, apontam que a fase acidogênica perdurou por quatro anos, enquanto Silva (2004), ao monitorar as variações de pH, DQO e DBO na célula AC-02 do Aterro São Giácomo, em Caxias do Sul (RS), verificou que a mesma fase durou em torno de 960 dias, de modo que a fase metanogênica só teve início após o encerramento das operações de enchimento da célula.

As flutuações na qualidade do lixiviado que ocorre ao longo do tempo devem ser consideradas nos projetos de sistemas de tratamentos a serem adotados. Chen (1996), por exemplo, verificou, ao monitorar os parâmetros DQO e DBO em nove aterros sanitários em Taiwan, que as razões de DBO/DQO diminuam nitidamente no primeiro ano de operação do aterro e progressivamente com o aumento da idade do mesmo. Segundo a autora, este processo indica que as reações microbiológicas atuam prioritariamente durante um ano e meio para depois entrarem em um período estacionário. Este processo incide diretamente sobre o tratamento empregado, já que o lixiviado proveniente de aterros de maior idade requer um tratamento adicional ao biológico.

Dentre os inúmeros processos que podem ser empregados para o tratamento de lixiviado, Lange *et al.* (2006) elencaram os principais processos utilizados no Brasil, tais como recirculação, lagoas de estabilização, filtros

anaeróbios, processos químicos e físicos e o tratamento conjunto com o esgoto sanitário nas ETEs.

O processo de recirculação é um método empregado através da incorporação do lixiviado sobre a camada final de cobertura do aterro. Utilizada para acelerar o processo de degradação dos resíduos sólidos em aterros, a técnica constitui-se numa maneira de gerenciamento do lixiviado que favorece o fornecimento de micro-organismos e misturas de nutrientes necessários à degradação anaeróbia (SPONZA e AGDAG, 2004).

Outra vantagem adicional do tratamento seria a redução de volume por evaporação, principalmente em aterros localizados nas regiões tropicais. Silva (2002) relata que favorecido pelas condições de elevada temperatura ambiente, radiação solar incidente e bons índices de ventos, o Aterro Metropolitano de Gramacho, localizado em Duque de Caxias no estado do Rio de Janeiro, utiliza esta técnica desde 1997.

Já San e Onay (2001) alertam que quando realizada com grandes volumes, a recirculação pode resultar em problemas como saturação e acidificação do solo. Relacionando-se ainda a alta quantidade de lixiviado recirculado, Sponza e Agdag (2004) verificaram em seus estudos que a capacidade tampão do sistema anaeróbio pode ser esgotada e a atividade metanogênica paralisada.

Alguns autores mencionam o uso de lagoas de estabilização como um processo muito empregado no Brasil para o tratamento dos lixiviados de aterros sanitários, o que seria justificável pelas condições climáticas favoráveis, disponibilidade de área territorial (MARTINS *et al.*, 2010), baixo custo de implantação e manutenção, facilidade de operação em condições de flutuações das cargas aplicadas e remoção de compostos orgânicos, nitrogênio, fósforo e micro-organismos patogênicos (MAYNARD *et al.*, 1999). No entanto, outros autores afirmam que as lagoas apresentam dificuldades na remoção dos compostos refratários e amônia (FERNANDES *et al.*, 2006; MORAVIA, 2007; CASTILHOS JR. *et al.*, 2009), apresentando geralmente, nos efluentes, concentrações finais de matéria orgânica superiores àquelas exigidas pelos órgãos ambientais.

Já o filtro anaeróbio visa a estabilização da matéria orgânica do lixiviado. Constituídos de material suporte inerte, no qual ficam aderidos os microorganismos que atuam na estabilização da matéria orgânica. Alimentado com concentrações variando de 2.690 a 8.860 mg/L de DBO e 5.345 a 14.670 mg/L de

DQO e com tempo de detenção hidráulica de aproximadamente 56 dias, Fleck (2003) conduziu uma pesquisa, na qual o tratamento de lixiviados por esta técnica apresentou eficiências de remoção de 82% para DBO e 78% para DQO.

Dacanal e Beal (2010) observaram que a operação dos filtros anaeróbios possibilitou índices de remoção em torno de 90% para matéria orgânica. Entretanto, para tal, eram necessários tempos de detenção hidráulica superiores a 50 dias. Outra desvantagem da técnica, segundo Bidone (2007) é que a remoção de Nitrogênio amoniacal é desprezível, devendo ser adotado um tratamento posterior para remoção do mesmo.

O tratamento combinado de lixiviado e esgoto sanitário refere-se à mistura ao afluente da estação de tratamento, de modo a resultar em um efluente tratado que atenda às exigências legais ambientais. No entanto, ainda é preciso verificar melhor as interferências que o lixiviado pode promover nos processos de tratamento, especialmente nos biológicos.

Jucá (2002) alerta que as ETE's não estão preparadas para receber efluentes diversificados e com altas concentrações de componentes orgânicos e inorgânicos. O autor ainda ressalta que outro ponto desfavorável é a elevação dos custos devido ao transporte.

Os métodos de tratamento físico-químico visam a diminuição da carga poluente dos efluentes através da redução de sólidos em suspensão, partículas coloidais, cor, compostos tóxicos e material flutuante (RENOU *et.al.*, 2008).

Em geral, os métodos físicos químicos também são empregados conjuntamente com outros tratamentos a fim de promover uma eficiência de remoção de poluentes que atenda às condições legais exigidas. Dentre os processos mais empregados estão a flotação, eletrólise, separação por membranas, adsorção, processos oxidativos avançados e coagulação-floculação-sedimentação (CASTILHOS JUNIOR *et al.*, 2006).

Nesta dissertação, foi empregado o tratamento de lixiviado por lodo ativado em batelada, precedido por *stripping* de amônia, e pós tratamento por coagulação-floculação-sedimentação. Por este motivo, tais processos são descritos a seguir.

3.3.1 *Stripping* de Amônia

O processo de *stripping* baseia-se na transferência de massa que acelera a volatilização de compostos de uma fase líquida para uma fase gasosa (LaGREGA *et al.*, 2001). Souto (2009) ainda define que o arraste de gás pode ser acelerado forçando o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover ou que, se o contiver, este esteja em concentrações suficientemente baixas para que o processo de transferência não seja significativamente prejudicado.

Para os gases amônia (NH_3), gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S), que sofrem ionização no meio aquoso, somente as formas não ionizadas podem ser removidas por arraste, já que as formas ionizadas são totalmente solúveis (METCALF & EDDY, 2003).

Muito utilizado para a remoção de amônia em lixiviados, o processo de *stripping* não tem efeito sobre outras formas de nitrogênio, além de não ser sensível a substâncias tóxicas e permitir o controle da quantidade de amônia a ser removida, sua operação e manutenção serem fáceis e não apresentam riscos aos operadores. No entanto, Qasim e Chiang (1994) ressaltam que o processo é extremamente dependente das condições climáticas e pode causar poluição atmosférica pela emissão de compostos orgânicos voláteis e de amônia. Além disso, quando usada a aeração, os custos de manutenção e operação são elevados.

Alguns autores mencionam o ajuste de pH para valores acima de 10 ou 11 a fim de favorecer o tratamento e remover metais. Pesquisadores como Cheung, Chu e Wong (1997), Marttinen *et al.* (2002), Ozturk *et al.* (2003), dentre outros, realizaram a alcalinização dos lixiviados em pHs 11 e 12, verificando que as remoções alcançadas em pHs elevados eram superiores quando comparadas aos experimentos realizados sem ajuste de pH. Entretanto, conforme ressalta Metcalf & Eddy (2003), a elevação do pH aumenta os custos de tratamento devido aos produtos adicionados e também origina maiores problemas de manutenção devido ao pH alto. Souto (2009) ainda corrobora afirmando que a alcalinização prévia do lixiviado não foi essencial para a remoção prévia do nitrogênio amoniacal.

Diante do exposto, deve-se considerar também que o ajuste de pH para valores elevados com a finalidade de remover previamente o nitrogênio amoniacal do lixiviado será prejudicial a uma posterior etapa biológica, devido à

provável eliminação de micro-organismos e a necessidade da redução de pH a valores próximos à neutralidade, envolvendo novamente a adição de produtos químicos no processo e acarretando elevação de custos.

3.3.2 Tratamento Biológico: Lodo Ativado em Batelada Sequencial

De acordo com von Sperling (2008), o processo de lodo ativado consiste em favorecer o desenvolvimento de uma cultura microbiológica aderidas a flocos, de modo a metabolizar, reduzir e oxidar compostos orgânicos.

Num sistema de bateladas, ou intermitente, as unidades de tanque de aeração, decantadores primários e secundários, bem como os processos e operações são incorporadas num único tanque, porém em momentos diferentes. Isso porque o sistema opera em etapas seqüenciais de enchimento, reação, sedimentação e retirada do sobrenadante. Deste modo, a massa biológica permanece no reator durante vários ciclos (CHERNICHARO, 2007).

Além disso, o sistema pode ser configurado de acordo com os diferentes despejos existentes e objetivos peculiares a serem alcançados durante o tratamento. Conforme ressalta Lopes *et al.* (2009), as etapas do processo podem ser modificadas em termos de duração, presença ou não de aeradores, misturas e seqüências alternadas, dentre outras.

Por estes motivos, pesquisadores vêm estudando a técnica de tratamento através do sistema em bateladas sequenciais de lodo para lixiviados com o intuito de remover nitrogênio através do processo de nitrificação/desnitrificação (MARINGONDA JÚNIOR, 2008; HOSSAKA, 2008; TRENNEPOHL, 2009; FELICI, 2010; SANTANA, 2011).

Na nitrificação, o nitrogênio amoniacal (N-amon) é oxidado para nitrito (NO_2^-) e, posteriormente, a nitrato (NO_3^-). O aceptor final de elétrons utilizados é o oxigênio, sendo que o processo é realizado por bactérias quimioautotróficas que convertem carbono inorgânico em orgânico, obtendo energia para crescimento através da oxidação do N-amoniacal ou nitrito.

Na oxidação do N-amoniacal para nitrito via hidroxilamina (NH_2OH) – denominada nitritação, há predominância de bactérias do gênero *Nitrosomonas* sp e *Nitrospira* sp. Já na fase seguinte, a nitratação, é atribuída às bactérias do gênero *Nitrobacter* sp e *Nitrospira* sp.

No entanto, com o aumento da temperatura e dependendo da concentração de amônia ionizada, uma inversão na taxa de crescimento destes grupos pode ocorrer. Isto porque, em soluções aquosas, o N-amoniacal pode apresentar-se como amônia livre (NH_3) ou íons amônio (NH_4^+), dependendo da ação de fatores como pH e temperatura. Assim, o equilíbrio entre essas formas de N-amoniacal pode ser expresso pela equação 1.

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

Na qual:

- $[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$ = Concentração de N-amoniacal;
- pKa = Constante de ionização máxima para a amônia;
- $\text{pKa} = 4 \times 10^{-8} \times t^3 + 9 \times 10^{-5} \times t^2 - 0,0356t + 10,072$;
- t = temperatura em °C.

Portanto, por ser altamente dependente das atividades bacterianas, o processo sofre influência de inúmeros fatores ambientais.

Dentre alguns podem ser citados (LOPES et al., 2009):

- Temperatura: deve situar-se na faixa de 25° a 36°C;
- pH: deve ser mantido entre 7,2 a 8,0. No caso do lixiviado, pela elevada concentração de N-amoniacal, a inibição da nitrificação pode ser associada à presença de amônia livre e ácido nitroso, que é dependente do pH;
- oxigênio dissolvido (OD): em valores superiores a 1,0 mg/L, as taxas de nitrificação tendem a decrescer.
- substâncias tóxicas ou inibidoras: compostos como hidroxilamina na forma não ionizada, que acumulam-se em sistemas com altas concentrações de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, deficiente em oxigênio e pH elevado, são inibidoras de bactérias nitrificantes.

Na etapa seguinte, ou seja na desnitrificação, ocorre a conversão do nitrato para gás nitrogênio, tendo como doador de elétrons compostos orgânicos ou inorgânicos reduzidos, como o sulfeto ou o hidrogênio.

A fim de que ocorra o processo, é necessário que o meio contenha carbono orgânico a ser utilizado como fonte de energia pelas bactérias para a conversão do nitrogênio oxidado em nitrogênio gasoso (N_2). Para tanto, este carbono pode ser obtido por fonte interna ou externa (metanol, etanol ou acetato, por exemplo).

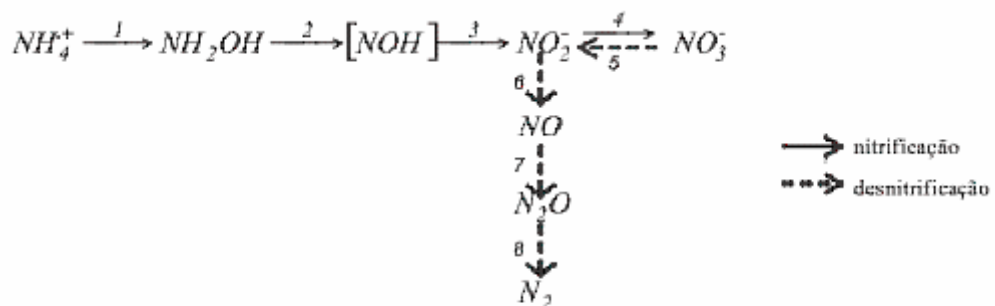
A velocidade de desnitrificação é dependente da concentração de nitrato, da biomassa ativa e da concentração e natureza da fonte de carbono (LOPES *et al.*, 2009), da temperatura, do pH, OD e de substâncias que podem inibir ou reduzir a velocidade da atividade biológica.

Segundo Van Haandel (1999) existem quatro condições básicas para que o processo ocorra:

- presença de nitrato (ou nitrito);
- ausência de oxigênio dissolvido, pois em concentrações maiores a 1,0 mg/L, o oxigênio é utilizado como acceptor de elétrons em vez do nitrato;
- presença de massa bacteriana que utilize NO_3^- ou NO_2^- como acceptor de elétrons;
- presença de energia e carbono (doador de elétrons adequado).

Na figura 3.3, é apresentada uma representação dos mecanismos dos dois processos.

Figura 3.3 - Mecanismos metabólicos para nitrificação e desnitrificação.

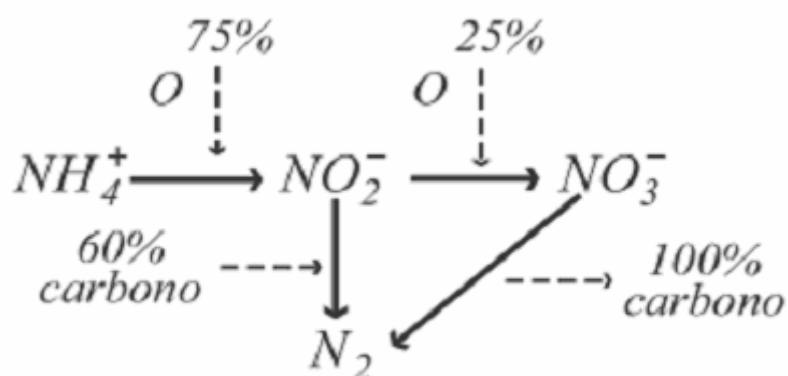


1: oxidação do N-amoniaco para hidroxilamina; 2/3: oxidação hidroxilamina para nitrito e
 4: nitrito para nitrato; 5: redução do nitrato para nitrito; 6/7/8: nitrito é convertido para produtos gasosos.

Fonte: Khin e Annachatre (2004).

Uma variante deste processo seria a remoção de nitrogênio por via curta. Por meio desta, a oxidação do nitrito para nitrato é impedida, o que gera uma economia de aproximadamente 25% de consumo de oxigênio e 40% de fonte de carbono externo, além de também proporcionar redução na geração de lodo e do tempo de reação na nitrificação e desnitrificação (PAMBRUN, PAUL e SPERANDIO, 2008). Na figura 3.4 é apresentado o esquema de remoção de nitrogênio por via curta.

Figura 3.4 - Processo de remoção de nitrogênio por via curta



Fonte: Panbrun, Paul e Sperandio (2008)

Deve-se destacar que a remoção biológica de nitrogênio pela via curta tem sido promissora para águas residuárias com elevadas concentrações de nitrogênio, como é o caso do lixiviado. Isto se deve ao fato de que o próprio substrato, dependendo das concentrações do nitrogênio, inibe com mais intensidade a transformação de nitrito para nitrato.

Um dos autores que empregou o tratamento por lodo ativado para remover nitrogênio via curta foi Hossaka (2008). Operando o sistema por batelada, o autor realizava a remoção prévia de $N-NH_3$ por tanques de *stripping*, para posteriormente dar sequência ao tanque de aeração do sistema biológico. Nesta etapa, após alguns experimentos, foi adotado o tempo de detenção hidráulica de 14 dias nos tanques de stripping, obtendo remoções de 35-50% de N-amoniaco. Obtendo-se essas remoções, o conteúdo desta etapa era transferido aos tanques de aeração.

Neles, ao detectar-se que o teor de $N-NH_3$ já estava próximo a zero, e que havia ocorrido oxidação para nitrito, a aeração era desligada e dava-se início à fase anóxica no mesmo tanque, utilizando como fonte externa de carbono, o etanol para a conversão do nitrato para gás nitrogênio.

Acompanhando, em específico, duas bateladas do processo completo, o pesquisador verificou que a redução prévia das concentrações de amônia favoreceu o sistema de lodo ativado, pois ao reduzir o consumo de alcalinidade durante a fase de nitrificação, evitou a necessidade da complementação de alcalinidade ao sistema. A operação do sistema de forma intermitente também se mostrou favorável à remoção de nitrogênio por mecanismo via curta, de modo que as altas concentrações de N-amoniaco associadas a um pH natural do lixiviado, da ordem de 8-9, contribuiu para manter as concentrações de amônia livre em níveis que inibissem as bactérias oxidantes de nitrito e impedindo a formação de nitratos.

Empregando o mesmo sistema utilizado por Hossaka (2008), Felice (2010) monitorou, posteriormente, três bateladas do tratamento do lixiviado proveniente do Aterro Controlado de Resíduos Sólidos de Londrina, com pH de 8,3, DBO de 159 mg O_2/L , DQO de 2973 mg O_2/L e N-amon de 1040 mg $N-NH_3/L$.

Na fase de stripping, o TDH foi variável em torno de 17 a 25 dias, e alcançando remoções de 48-59% para nitrogênio amoniaco.

A duração das fases aeróbia e anóxica foi de 6 a 10 dias e 39 a 66 horas, respectivamente. As remoções de DQO encontradas foram baixas, por volta de 6 a 15%, denotando a difícil biodegradabilidade do lixiviado estudado. Já para o $N-NH_3$, remoções próximas a 90% foram obtidas.

Por estas razões, Felice (2010) empregou como pós-tratamento a técnica de coagulação-floculação-sedimentação utilizando sais de ferro e alumínio com o intuito de remover materiais de difícil degradação, como, por exemplo, as substâncias húmicas.

3.3.3 Tratamento Físico-químico: Coagulação-floculação-sedimentação

Os processos de coagulação-floculação-sedimentação são amplamente utilizados para a remoção de impurezas coloidais.

A coagulação, ou também mistura rápida, é um fenômeno de ordem química e física, no qual, respectivamente, ocorrem as reações do coagulante com o despejo a ser tratado, formando espécies hidrolisadas, e o transporte destes para promover o contato entre as impurezas presentes no meio (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Empregada para remoção de partículas coloidais, que não são removidas por sedimentação simples, a coagulação química em sistemas de tratamento de água residuárias e nos de abastecimento público, alteram a força iônica dos meio aquosos através da adição de coagulantes, que sob forte agitação, agirão dependendo das características da água, colóides e pH, dentre outros.

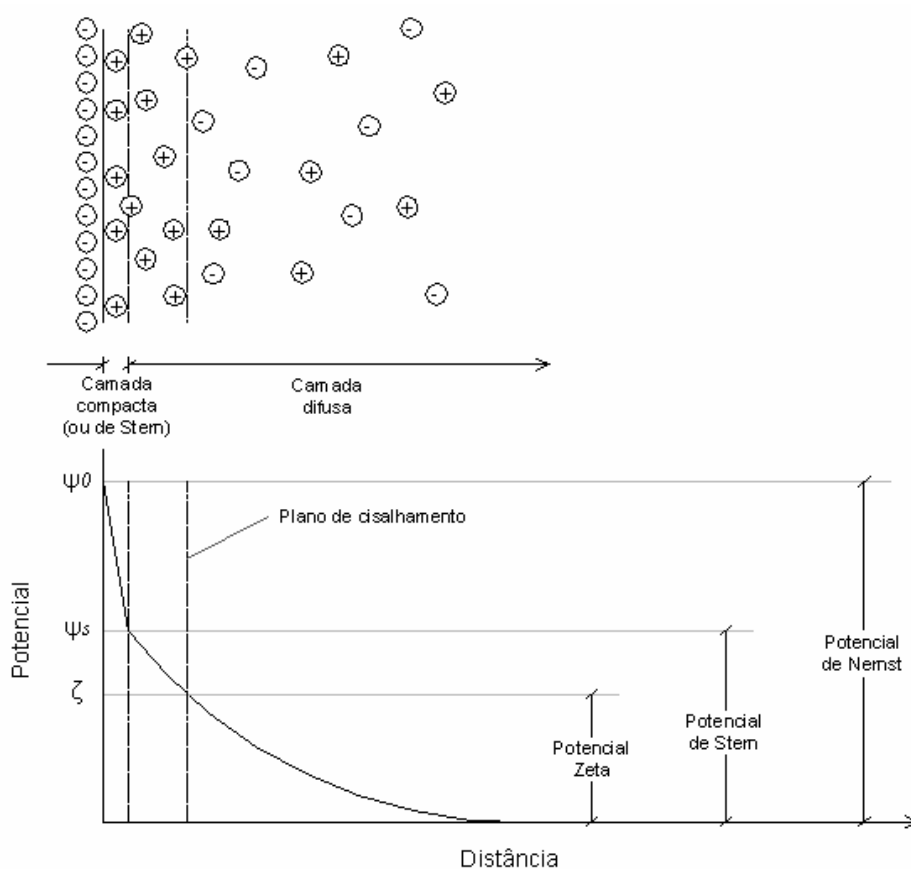
As partículas coloidais em águas residuárias apresentam cargas que induzem às forças de repulsão elétrica que promovem sua estabilidade (O'MELIA, 1985 *apud* SANTOS, 2006). Desta forma, o processo promove a desestabilização destas partículas para possibilitar o crescimento das mesmas pela colisão entre si.

Outros íons de carga oposta podem aderir-se à superfície de um coloide pela ocorrência de forças de atração eletrostática e de van der Waals, as quais conseguem superar as forças de cisalhamento decorrentes da agitação térmica.

No entanto, em torno dessa camada fixa de íons, forma-se outra, sendo esta difusa em virtude da agitação térmica.

A dupla camada elétrica formada, portanto, consiste da camada compacta (camada de Stern), na qual o potencial elétrico cai linearmente de ψ_0 (potencial de Nernst) para ψ_s (potencial de Stern), e da camada difusa, na qual o potencial cai exponencialmente de ψ_s a 0 (a certa distância da partícula, na solução), conforme ilustrado na Figura 3.5 (METCALF e EDDY, 2003).

Figura 3.5 – Modelo de Stern para a dupla camada elétrica



Fonte: Metcalf e Eddy (2003).

Quando uma partícula se encontra em uma solução eletrolítica e uma corrente elétrica passa através dessa solução, a partícula, dependendo de sua carga, é atraída para um dos eletrodos, carregando consigo uma nuvem de íons. O potencial na superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e o meio em que ela está inserida é denominado “potencial zeta”; ou seja, é a medida do potencial (em mV) de um colóide em suspensão, na fronteira entre a camada de Stern e a camada difusa. Essa medida é realizada por um equipamento que permite medir a velocidade de migração de partículas coloidais quando sujeitas a uma diferença de potencial (velocidade de eletroforese)

O mesmo varia de acordo com a composição do pH e da concentração de íons da solução, sendo utilizado para indicar a estabilidade de uma solução coloidal. Assim, quanto maior o potencial zeta mais provável que a

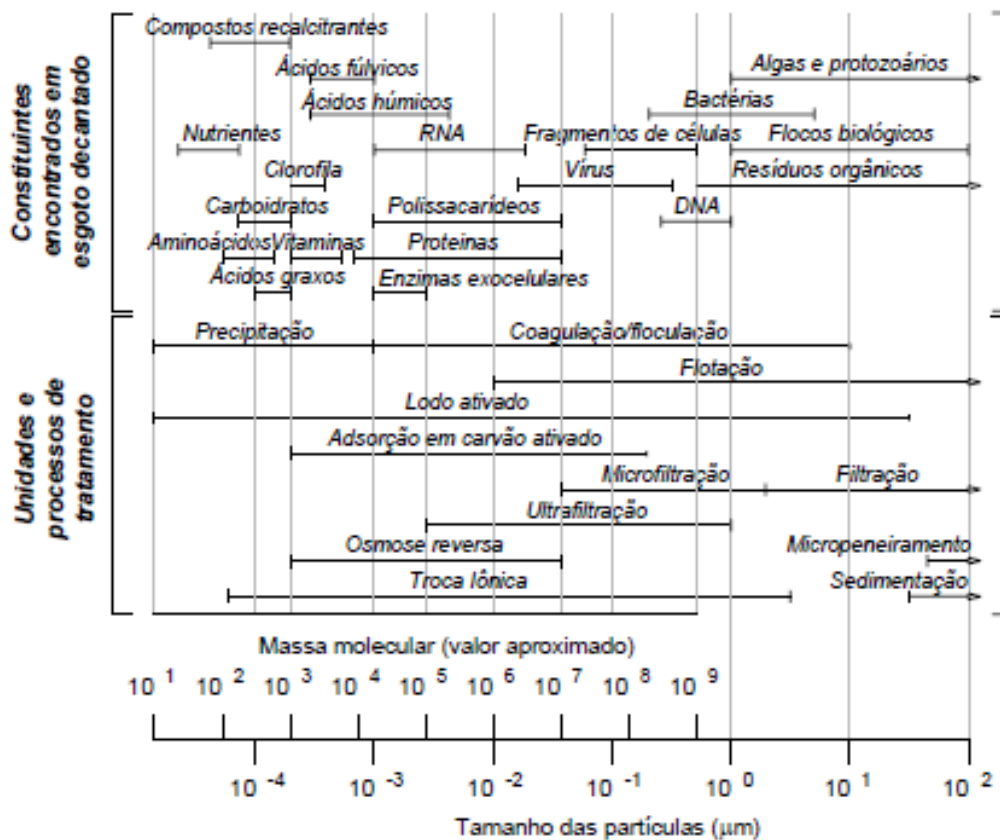
suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), o tamanho das partículas coloidais geralmente encontradas em águas residuárias é de 0,01 a 1 μm .

Levine *et al.* (1985) *apud* Santos (2006) ressaltam que o conhecimento da distribuição de tamanho de partículas contribui para a escolha e o aperfeiçoamento das tecnologias de tratamento e para a adoção de procedimentos operacionais apropriados, já que os processos de transferência de massa, adsorção e difusão e as reações bioquímicas são influenciados por estas.

A figura 3.6 apresenta a classificação de partículas por faixa de tamanho e faixa de atuação das unidades de tratamento em relação a tamanho de partículas dos constituintes do esgoto.

Figura 3.6 - Tamanho de partículas dos constituintes do esgoto e faixa de atuação das unidades de tratamento por tamanho de partículas

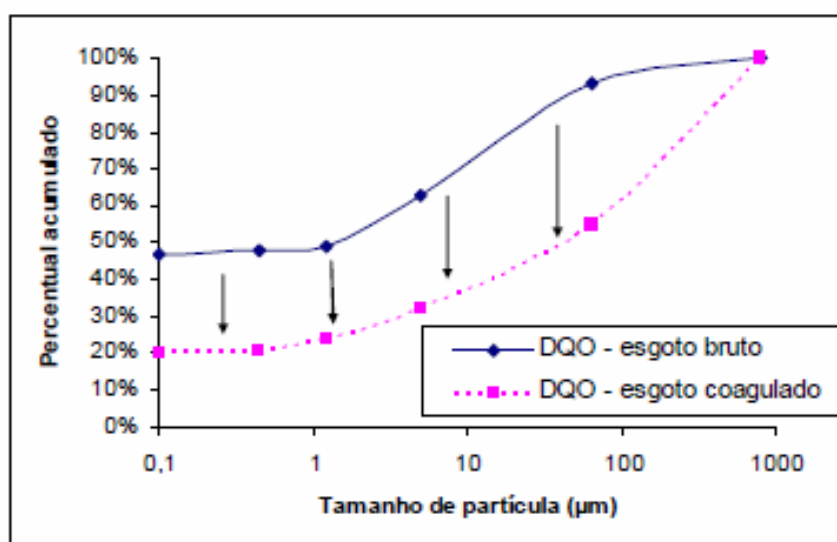


Fonte: Adaptado de Levine *et al.* (1985).

É importante ressaltar que conforme as águas residuárias são transferidas pelas unidades do sistema de tratamento, a distribuição do tamanho das partículas pode mudar consideravelmente.

Com relação a isso, Mels (2001) realizou análises quanto a mudança na distribuição de tamanho das partículas ao adicionar-se um coagulante ao esgoto, conforme apresentado na Figura 3.7. Através dos resultados encontrados, o autor verificou que o tratamento seria mais eficiente se fossem adotados sistemas de separação de sólidos como decantadores, flotadores ou filtros.

Figura 3.7 - Alteração na distribuição do tamanho da partícula do esgoto, devida a adição de coagulante (linha tracejada)



Fonte: Mels (2001).

Quatro mecanismos para a desestabilização de partículas coloidais carregadas, individuais ou combinados, podem agir no processo de coagulação (DI BERNARDO & DANTAS, 2005):

- Compressão da dupla camada elétrica, no qual um meio com grande força iônica, acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa. Esta, para se manter eletricamente neutra, tem seu volume reduzido.

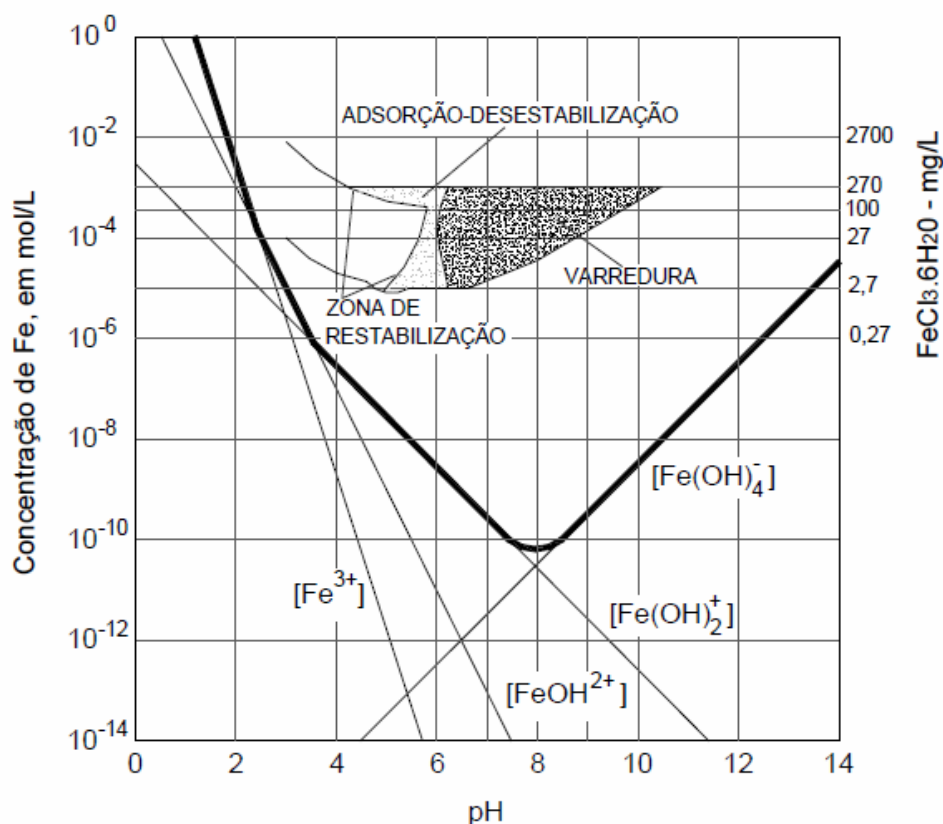
- Adsorção e neutralização, a qual consiste nas interações entre coagulante, colóide e solvente.
- Varredura, caracterizado pela utilização de altas dosagens de coagulante, gerando grandes flocos que sedimentam ou flutam mais facilmente do que os flocos obtidos com a coagulação realizada nos mecanismos de adsorção e neutralização de cargas. É dependente da dosagem de coagulante, pH e concentração de íons no meio.
- Adsorção e formação de pontes, que por envolver o uso de polímeros de grande peso molecular, originam pontes entre a superfície à qual estão aderidos a outras partículas.

De acordo com o produto químico utilizado, tais mecanismos podem variar. A seguir são descritos os mecanismos atuantes de acordo com a utilização de sais hidrolisados e polieletrólitos.

A coagulação com sais metálicos hidrolisados de ferro e alumínio é um fenômeno mais complexo do que com a adição de polieletrólitos, no qual os produtos de hidrólise dos sais é que são os verdadeiros responsáveis pela coagulação sendo predominantes os mecanismos de adsorção-neutralização e varredura.

O íon ferro, utilizado nesta pesquisa, tem a formação de suas espécies mononucleares em função da solubilidade no pH. Na figura 3.8 é apresentado o diagrama de projeto e operação para coagulação com cloreto férrico desenvolvido por Amirtharajah e Mills (1982).

Figura 3.8 - Diagrama de solubilidade para o ferro (III) elaborado por Amirtharajah e Mills (1982).



Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro (i.e., $\text{Fe}(\text{OH})_3$) situa-se entre pH 7 e 9, com solubilidade mínima em pH 8,0 e as linhas mais espessas representam a concentração total aproximada de ferro solúvel após a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Um aspecto importante em relação aos diagramas de coagulação é que, dependendo do mecanismo no qual a coagulação seja realizada, são determinadas as condições iniciais de mistura mais adequadas.

No mecanismo por adsorção e neutralização de cargas, as substâncias que apresentam grande afinidade por espécies químicas na superfície das partículas são adicionadas a ou formadas na solução coloidal. Assim, ocorrem a adsorção de espécies hidrolisadas mono e polinucleares do metal nas partículas coloidais encontradas na água residuária. Nesse mecanismo, pode ocorrer reversão da carga dos colóides se houver adsorção excessiva de espécies hidrolisadas em decorrência de dosagem elevada.

Já no mecanismo de coagulação por varredura, quando um sal metálico é usado em concentração suficientemente alta para causar a rápida precipitação de hidróxido metálico, as partículas coloidais podem ser "capturadas" por estes precipitados. Se concentração suficiente de sal metálico for adicionada, grandes quantidades de flocos do hidróxido metálico são formadas, de modo que após uma etapa posterior de "macro-floculação" (floculação ortocinética), os flocos formados podem sedimentar facilmente e, à medida que sedimentam, "varrer" a água contendo partículas coloidais (ØDEGAARD, 1978).

Logo se o mecanismo for adsorção e neutralização de cargas, a mistura do coagulante com a água residuária deve ser rápida e intensa (gradiente de mistura elevado), porque a formação das espécies hidrolisadas mono e polinucleares é extremamente rápida, da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} s. Caso a mistura não seja intensa e rápida, a formação dessas espécies não é otimizada, podendo haver, por exemplo, a formação de precipitados em determinadas regiões. Já se o mecanismo de coagulação for a varredura, entretanto, o tempo de mistura pode ser maior e a intensidade menor, já que a formação de precipitados ocorre em alguns segundos (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982).

Diante do exposto fica evidente a complexidade das várias reações químicas que ocorrem na coagulação com sais de ferro.

Com polieletrólitos, a desestabilização de colóides pode ocorrer por adsorção e neutralização de carga, adsorção e formação de pontes poliméricas ou, simultaneamente, por esses dois mecanismos. Maiores descrições sobre estes compostos são apresentados no item 3.4.

Deve-se salientar que em virtude das características das águas residuárias variarem de um lugar para outro testes em escala de bancada e piloto devem ser efetuados para poder estabelecer as doses de coagulantes mais adequadas.

O processo de coagulação constitui-se na etapa mais delicada do tratamento, já que as eficiências das fases posteriores são altamente dependentes desta.

Conforme ressalta Di Bernardo *et al.* (2002), a eficiência do processo é altamente influenciada pela dosagem de coagulante e pH de coagulação. No entanto, o autor afirma que não há dosagem ou pH ótimo para a realização do fenômeno, mas sim um par de valores apropriado para determinado efluente

específico. Por isso, são realizados ensaios em equipamentos de teste de jarros para reproduzir em escala de bancada as condições de coagulação a serem adotadas em escala real.

Uma vez que as partículas foram desestabilizadas, a etapa seguinte é a formação dos flocos. A floculação é um mecanismo que se propõe, através do transporte de partículas desestabilizadas, induzir contato entre as mesmas para que haja formação de aglomerados sedimentáveis.

As colisões entre as partículas ocorrem por três formas principais ou mecanismos distintos de transporte, que são: a) movimento browniano das partículas (floculação pericinética), b) floculação ortocinética, c) sedimentação diferencial (APHA, AWWA, WEF, 2005).

O mecanismo de transporte atuante dependerá da dimensão das partículas desestabilizadas e da formação e crescimento dos flocos. Por exemplo, para partículas com diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$, o transporte devido ao movimento browniano é mais importante, caracterizando a floculação pericinética. Esta fase se completa em segundos, limitando o tamanho do floco na ordem de 0,1 a $1\mu\text{m}$. (BRATBY et al, 1977).

Já a existência de gradientes de velocidade em escoamentos laminares ou turbulentos pode permitir a colisão entre partículas primárias e sua posterior agregação, caracterizando a floculação ortocinética.

Caso seja admitida a inexistência de um campo de velocidades e partículas com mesma massa específica, mas, com diferentes diâmetros, estas terão também, diferentes velocidades de sedimentação, o que caracterizará a sedimentação diferencial.

No entanto, cabe ressaltar que para flocos com diâmetros maiores que $1,0\mu\text{m}$ os mecanismos de transporte ortocinético e sedimentação diferencial, são mais relevantes.

Desta forma, para que ocorra a floculação, é necessário que se introduza energia ao meio de forma adequada.

Logo, uma agitação relativamente lenta é promovida a fim de gerar choques entre as partículas desestabilizadas e aglomerá-las em partículas maiores (flocos) que poderão ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração rápida (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Os autores ainda acrescentam que quando a floculação é realizada com agitação muita intensa, as forças de cisalhamento podem

causar a ruptura dos flocos e, que a partir de determinado período do processo, pode ocorrer a erosão dos flocos.

O principal parâmetro de controle da energia para mistura é o chamado gradiente de velocidade, que está associado à variação da velocidade do escoamento, sendo normalmente expresso em s^{-1} . De acordo com resultados obtidos por Argaman & Kaufman (1970) *apud* Di Bernardo & Dantas (2005), concluiu-se que o processo de floculação depende de um tempo mínimo, abaixo do qual não é obtida eficiência desejada e que esta pode ser obtida para dois valores distintos de gradiente (Gf). Por isso criou-se o número adimensional de CAMP igual a $G \cdot t$, o qual relaciona os valores de gradiente de velocidade e tempo de detenção e que são usados na interpretação da adequação do grau de mistura a ser imposto na floculação.

Por vezes, é necessária a adição de polímeros como auxiliares do processo de floculação a fim de aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos, reduzir a ação de forças de cisalhamento dos mesmos durante a veiculação da água floculada e diminuir a dosagem de coagulante primário, o que concorre para a melhoria da qualidade do efluente tratado e redução no volume de lodo gerado.

A sedimentação, por sua vez, trata-se de um fenômeno físico no qual, em decorrência da ação da gravidade, as partículas em suspensão apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica. Dessa forma, a velocidade do processo é altamente dependente das dimensões das partículas e de sua massa específica e sua ocorrência propicia a clarificação do meio líquido, separando o meio em parte líquido e sólido.

De acordo com Tchobanoglous e Schroeder (1985) *apud* Von Sperling (2011), existem quatro tipos distintos de sedimentação, sendo provável que durante o processo mais de um tipo ocorra.

Na tabela 3.2 é apresentado os tipos de sedimentação de acordo com a sedimentação em esgotos.

Tabela 3.2 - Tipos de sedimentação observados no tratamento de esgotos.

Tipo	Descrição	Exemplo de aplicação/ocorrência
Discreta	As partículas se sedimentam, mas não se aglutinam, sendo preservadas as características de tamanho, forma e densidade.	Caixa de areia
Floculenta	As partículas aglomeram-se à medida que se sedimentam. As características físicas são alteradas com o tamanho do floco e em decorrência da sedimentação.	Decantadores primários Parte superior dos decantadores secundários Tratamento físico-químico
Zonal	Quando a concentração de sólidos é muito elevada, forma-se um manto que se sedimenta como uma massa única de partículas. Há uma separação nítida entre a fase sólida e a fase líquida.	Decantadores secundários
Compressão	Se a concentração de sólidos for ainda mais elevada, a sedimentação pode ocorrer por compressão da estrutura das partículas.	Fundo de decantadores secundários. Adensadores por gravidade.

Na sedimentação floculenta, em especial, predominante no processo utilizado neste trabalho, as partículas aglomeradas (flocos) tendem a crescer à medida em que se sedimentam. Com o aumento destes flocos, a velocidade de sedimentação é aumentada.

Com relação a velocidade de sedimentação, enquanto Bratby et al (1977) estipularam que o tempo de sedimentação adotado deveria ser relativamente longo, Pádua (1994) discorda e afirma que velocidades de sedimentação baixas não são aplicáveis em escalas reais.

Von Sperling (2011) ainda ressalta que são úteis os testes em uma coluna de sedimentação a fim de permitir a seleção da taxa de aplicação superficial ideal. Em geral, tais resultados são apresentados na forma de curvas ou de uma malha, mostrando as porcentagens de remoção de partículas em determinadas profundidades e tempos.

3.3.3.1 Tratamento físico químico: coagulação-floculação-sedimentação em lixiviados

Embora os métodos de tratamento atualmente mais utilizados empreguem o processo biológico, diversos estudos têm demonstrado que em lixiviados de aterros com mais de 10 anos, já estabilizados e que apresentam uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, o tratamento biológico é pouco eficiente para remoção de matéria orgânica com características refratárias (TATSI *et al.*, 2003; ZOUBOULIS, CHAI e KATSOYIANNIS, 2004; WISZNIOWSKI, *et al.* 2006); no entanto, tal etapa se mostra necessária para remoção de compostos nitrogenados. Por isto, essa forma de tratamento deve sempre vir acompanhada de outras tecnologias de tratamento físico-químico (KURNIAWAN, LO e CHANG, 2006 - b).

Dentre um vasto leque de tratamentos físico-químicos que podem ser aplicados ao lixiviado pré-tratado por processos biológicos, as principais vantagens que podem ser mencionadas incluem, em geral, partida de operação de forma imediata, facilidade de automação do sistema, pouca sensibilidade à mudanças de temperatura, necessidade de pouco material para instalação e simplicidade das instalações.

No entanto, estas são contrapostas pela geração de grandes quantidades de lodo devido à adição de produtos químicos que encarecem a operação.

Nesse contexto, o pós-tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação pode ser uma alternativa para a remoção de compostos indesejáveis, como os recalcitrantes, que não foram removidos pelo tratamento de natureza biológica, visando principalmente a remoção de DQO e cor a níveis legais para, posteriormente, serem lançados no ambiente.

Como a coagulação envolve a adição de produtos químicos para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos e facilitar a remoção de sólidos em suspensão, o processo é eficaz para a remoção de compostos de alto peso molecular, tais como ácidos fulvídicos e ácidos húmicos, em lixiviados.

Felici (2010), utilizando lixiviado proveniente de aterro com características de fase metanogênica, com relação DBO/DQO de 0,05, verificou que o uso combinado do processo biológico de lodo ativado em batelada e físico químico

por coagulação-floculação-sedimentação, com o coagulante a base de ferro, apresentou remoções de 98% e 80,9%, respectivamente, para as variáveis cor verdadeira e DQO no tratamento. Entretanto, a velocidade de sedimentação encontrada foi muito baixa, não se mostrando aplicável à escala real, sendo necessário obter uma alternativa para aumentar a velocidade e conseqüentemente reduzir o tempo de sedimentação.

Neste sentido, a adição de polieletrólitos no processo de coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de lixiviado surge como alternativa para aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos e a resistência às forças de cisalhamento.

3.4 POLIELETRÓLITOS

Os polieletrólitos, também chamados de polímeros, são utilizados com eficiência, sob a forma de floculantes ou resinas, em tratamento de efluentes através da introdução de monômeros, tais como metacrilatos e acrilaminas, de cadeia longa e alto peso molecular (PEREIRA *et. al*, 2006).

Em meio aquoso, apresentam grande número de cargas em sua cadeia molecular, podendo ser sintéticos ou naturais. São utilizados normalmente como coagulantes secundários e, principalmente como auxiliar de coagulação ou floculação, reduzindo o consumo de coagulantes primários (CAVALCANTI, 2009).

A classificação dos polímeros varia de acordo com a sua carga elétrica; os carregados positivamente são chamados de catiônicos, os que não possuem carga elétrica são os não iônicos e os que apresentam sítios ionizáveis negativos denominam-se aniônicos (SANTOS FILHO, 1985, *apud* HOFFMAN, 2007).

Tanto os polímeros não iônicos como aniônicos atuam gerando “pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia do polímero gerando flocos de maior diâmetro.

Já os polímeros catiônicos neutralizam as cargas elétricas superficiais dos sólidos em suspensão, incrementando o tamanho dos flocos formados. Entretanto, quando são utilizados polímeros catiônicos de massa molecular muito elevada, além de reduzir a carga superficial das partículas, esses polímeros também formam pontes poliméricas de acordo com o mecanismo descrito a seguir.

Segundo Osajima (2009), os polieletrólitos possuem tendência a formar agregados com espécies carregadas, dentre as quais contra-íons inorgânicos de baixa massa molar, corantes orgânicos com grupos iônicos, surfatantes iônicos, partículas coloidais e superfícies sólidas. A interação entre polieletrólitos e estas moléculas determina a formação de estruturas coloidais organizadas que, em sistemas de decantação, operam pela lei da gravidade.

Para desestabilizarem colóides, tais substâncias devem conter grupos químicos capazes de interagir com sítios na superfície da partícula coloidal. Assim, quando uma molécula polimérica entra em contato com um colóide, alguns desses grupos adsorvem à superfície da partícula, deixando o restante da molécula na solução. Se uma segunda partícula com algum sítio adsorvente vago entrar em contato com este segmento estendido, pode haver a adesão, formando-se um complexo partícula-polímero-partícula no qual o polímero serve como uma “ponte”. Se não houver uma segunda partícula disponível, entretanto, o segmento estendido pode adsorver a outros sítios na partícula original, de modo que não poderá mais formar pontes (LA MER e HEALY, 1963).

Estes autores, ainda fazem as seguintes afirmações, que explicam o fenômeno:

- A desestabilização pode ser obtida de modo eficiente com o uso de polímeros com carga similar à da partícula coloidal;
- A desestabilização ocorre de modo “otimizado” quando apenas uma fração dos sítios disponíveis na superfície da partícula é utilizada;
- Dosagens excessivas de polímeros podem saturar as superfícies coloidais, produzindo a reestabilização do colóide devido à indisponibilidade de sítios para a formação de pontes poliméricas;
- Sob certas condições, um sistema que foi desestabilizado e agregado pode ser reestabilizado por agitação excessiva, devido à quebra das ligações polímero-superfície e à possibilidade de que os segmentos distendidos dobrem-se sobre si mesmos.

O'Melia (1985) ressalta ainda que existe uma relação direta entre a disponibilidade de superfícies para adsorção nos colóides e a quantidade de polímero necessária para produzir o melhor grau de desestabilização.

Na Tabela 3.3 é apresentada uma correlação dos polieletrólitos às cargas de sólidos presentes no meio que possibilitariam maiores interações entre o produto e o meio, bem como as faixas de pH recomendadas para o emprego de cada tipo de polieletrólito e usos mais comuns.

Tabela 3.3 - Indicações de usos de polieletrólitos de acordo com faixas de pH, cargas dos sólidos em suspensão do meio líquido e utilizações mais frequentes.

Polieletrólito	Faixa de pH recomendada	Carga de sólidos em suspensão	Usos mais comuns
Catiônico	1 a 14	Sólidos negativamente carregados	Água bruta, efluentes industriais têxteis e de papel, além de efluentes contendo produtos químicos orgânicos.
Aniônico	7 a 14	Sólidos positivamente carregados	Efluentes de indústria de galvanoplastia e siderúrgicas.
Não iônico	1 a 8	-----	Despejos contendo suspensão ácida em associação com flocculantes inorgânicos.

Fonte: Adaptado de Cavalcanti (2009).

A preparação da solução de polímeros pode ser feita em um dispositivo único de preparação e dosagem de polímero: partindo-se do produto em pó e /ou emulsão, a solução de polímeros é preparada em dosagens variando de 0,1 % a 1,0% (m/v).

Desde a década de 1970, os polímeros sintéticos têm sido muito utilizados como auxiliares de floculação em tratamento de água. Segundo Di Bernardo & Dantas (2005), o uso de polímeros em estações de tratamento de água podem reduzir o consumo de coagulantes primários, bem como os gastos com produtos químicos e o volume de lodo gerado no decantador. Vantagens potenciais também podem ser citadas com relação a maior densidade do lodo e facilidade de ser desidratado, melhorando o manuseio e disposição (ANDREOLI *et al.*, 2001).

De acordo com Matsumoto (2004), a adição de polieletrólitos ainda aumenta a velocidade de sedimentação dos flocos e a resistência às forças de cisalhamento. Como as impurezas têm seu tamanho e densidade aumentados, as velocidades de sedimentação também são maiores e, em consequência, são

permitidos menores períodos de retenção e maiores cargas superficiais nos decantadores.

Neste sentido, em efluente oriundo das etapas de acabamento molhado do couro, Hoffman (2007) observou que a adição do polieletrólito teve uma influência positiva na obtenção de um clarificado de boa qualidade em menor tempo, quando comparada ao tratamento onde foi adicionado somente o coagulante.

3.4.1 Aplicação de Polieletrólitos ao tratamento de lixiviados

Vários autores, como Sletten *et al.* (1995), Amokrane *et al.* (1997), Lin e Chang (2000), dentre outros, já utilizaram o polieletrólito em processos experimentais de tratamento por coagulação, floculação e sedimentação em lixiviado bruto e pré-tratado.

Sletten *et al.* (1995) ao adicionarem polieletrólito aniônico verificaram que a velocidade de sedimentação das partículas floculadas aumentou consideravelmente.

Amokrane *et al.* (1997) relataram que o tamanho dos flocos gerados no processo de coagulação-floculação dificultava a sedimentação do lodo gerado. Por isso, realizaram estudos para melhorar este parâmetro, adicionando polieletrólitos catiônicos, aniônicos e não iônicos ao processo de floculação. Com as dosagens otimizadas e a combinação do coagulante sulfato de alumínio e polieletrólito aniônico e cloreto férrico com polieletrólito não iônico, o tempo de sedimentação caiu de 2 horas para 30 minutos.

Dentre os coagulantes utilizados no processo de tratamento físico-químico, Bila (2000) verificou que o cloreto férrico apresentou maiores índices de remoção de DQO quando comparado ao sulfato de alumínio.

Tatsi *et al.* (2003) também verificaram que cloreto férrico em associação com polieletrólitos aniônicos, permitem remoções de DQO acima de 80%, em detrimento do sulfato de alumínio, cujas maiores remoções obtidas foram de 66%.

Marañon *et al.* (2008) ao realizarem experimentos com os coagulantes sulfato e policloreto de alumínio e cloreto férrico concluíram que o sal a base de ferro combinado com pH 3,8 proporcionou remoções de aproximadamente 28% para DQO, 78% para cor e 90% para turbidez. Quando adicionados polieletrólitos ao processo de floculação não houve aumento nas eficiências de remoção para os

parâmetros analisados, porém as condições de sedimentação melhoraram significativamente devido à formação de flocos mais densos.

A Tabela 3.4 sintetiza as principais informações técnicas de trabalhos que empregaram o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação em lixiviados e adicionaram polieletrólitos ao processo.

Tabela 3.4 - Síntese das principais informações de trabalhos científicos que adicionaram polieletrólito ao processo de floculação no tratamento por coagulação-floculação-sedimentação de lixiviados.

Autor	Coagulantes testados e dosagens utilizadas (mg/L)	Polieletrólito e dosagens utilizadas (mg/L)	Observações	Eficiências de remoção/redução
Bila, 2000	Cloreto férrico: 700-950	Catiônico Nalco 4684: 1,5-12 Catiônico Nalco 7128: 6 Aniônico Adecon P301: 6 Aniônico Adecon P341: 6	O tratamento físico-químico foi utilizado como primário. As maiores remoções ocorreram em pH 4,0 e com polieletrólito catiônico.	DQO: 45%
Bila <i>et al.</i> , 2005	Cloreto férrico: 400-950 Sulfato de alumínio: 700-950	Catiônico Nalco 4684: 3,0 Catiônico Nalco 7128: 3,0	As maiores remoções ocorreram da utilização de sulfato de alumínio e cloreto férrico com polieletrólito Nalco 7128 e Nalco 4684, respectivamente. O tratamento primário foi por processo físico-químico.	FeCl ₃ + Nalco 4684: DQO: 43% DBO: 40% Al ₂ (SO ₄) ₃ + Nalco 7128: DQO: 40% DBO: 39%
Amokrane <i>et al.</i> , 1997	Sulfato de alumínio: 945 Cloreto férrico: 1950	Catiônico FO7140: 40 Não iônico AH912BPM: 40 Aniônico: AN934BPM: 40	O polieletrólito catiônico não apresentou bons resultados. As maiores remoções obtidas foram da combinação de: - FeCl ₃ + não iônico; - Al ₂ (SO ₄) ₃ + aniônico.	FeCl ₃ + não iônico: Turbidez: 95% DQO: 55% Al ₂ (SO ₄) ₃ + aniônico Turbidez: 87% DQO: 42%
Sletten <i>et al.</i> , 1995	-----	Aniônico: 20 mg/L	A velocidade de sedimentação aumentou de 5 a 10 X com a adição de polieletrólito	-----
Zhang <i>et al.</i> , 2005	-----	Percol 710: 0,5 Percol 712: 0,5	Obteve-se aumento da velocidade de sedimentação com a adição de somente 0,5 mg/L de polieletrólito	Volume de lodo (em 3 minutos): 50% Volume final: 28%
Amir <i>et al.</i> , 2009	Sulfato ferroso: 10.000	Aniônico	Utilizou-se de um planejamento central composto rotacional 2 ²	DQO: 21,54% Cor aparente: 42% Turbidez: 31,20%
			O tratamento físico-químico foi	

Silva <i>et al.</i> , 2004	Sulfato de alumínio: 700	Catiônico Nalco 7128: 3	empregado como primário para remover compostos recalcitrantes.	DQO: 27% Cor: 70%
Máximo, 2007	Tanino vegetal:500-1500	Aniônico PA 524: 1,0 a 2,25	A autora optou pelo tanino vegetal com o intuito de não incrementar metais no efluente.	Turbidez: 19% DQO: 37% Cor aparente: 51%
Ntampou <i>et al.</i> , 2006	Cloreto férrico	Catiônico: 10	Antes da coagulação, o lixiviado passou por uma etapa de ozonização. Houve redução do volume de lodo gerado com a adição de polieletrólito	-----

3.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Por ser altamente dependente das dosagens de coagulante, polieletrólito e do pH, dentre outros parâmetros, a técnica de tratamento coagulação-floculação-sedimentação deve ser implementada corretamente a fim de otimizar a remoção de poluentes com carga orgânica de difícil degradação biológica.

Por este motivo, um planejamento de experimentos eficiente pode diminuir custos, tempo e maximizar a qualidade final dos processos, fornecendo informações seguras sobre o processo e minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box et al.1978).

De acordo com Montgomery & Runger (2008), esta técnica constitui-se num conjunto de ferramentas estatísticas e matemáticas utilizadas para modelar e prever respostas de interesse que podem ser afetadas por um grupo de variáveis de entrada e, que por serem possíveis de mensuração e controle, podem ser otimizadas.

Coleman & Montgomery (1993) descrevem as principais etapas a serem seguidas para o desenvolvimento de um planejamento experimental como:

- Caracterização do problema.
- Escolha dos fatores de influência e níveis, definindo-se o nível específico a ser utilizado em cada ensaio, bem como o controle dado às mesmas.
- Seleção das variáveis de resposta, de forma a se garantir a objetividade na análise dos resultados.
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento, no qual são definidos o tamanho da amostra, a sequência de execução dos ensaios, a aleatorização dos mesmos e a blocagem, se necessária;
- Condução do experimento, a qual garante a validade experimental e exige do pesquisador conhecimentos profundos sobre instrumentos, equipamentos e métodos de controle e monitoramento.
- Análise dos dados, através de métodos estatísticos para possibilitar confiabilidade e validade aos resultados e determinar

os erros associados nas conclusões, de acordo com um dado grau de confiança estabelecido previamente.

- Conclusões e recomendações, as quais permitirão a tomada de decisões a respeito do processo estudado.

Dentre as muitas vantagens proporcionadas pelo uso da técnica, Werkema & Aguiar (1996) elencam a redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação; estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos; determinação da confiabilidade dos resultados; realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios; seleção das variáveis influentes no processo; representação do processo estudado através de expressões matemáticas e elaboração de conclusões por meio de resultados qualitativos.

Box *et al.* (1978) relatam que o planejamento de experimentos aliado à metodologia da superfície de resposta (MSR) permite a obtenção de variáveis mais significativas e seus respectivos efeitos no modelo, os diagramas de Pareto que indicam a significância estatística das variáveis e as curvas de níveis (em 2D) e superfícies de respostas (em 3D) que demonstram o nível de cada resposta em função da variação simultânea das variáveis.

De acordo com Montgomery & Runger (2008), a MSR consegue encontrar uma aproximação adequada entre a relação verdadeira das variáveis independentes e dependentes. Segundo os autores, um polinômio de primeiro grau pode ser utilizado para modelar as respostas obtidas. No entanto, se houver curvatura no sistema, um modelo de segunda ordem tem de ser usado.

É importante ressaltar que estes modelos polinomiais apresentam uma aproximação razoável da relação funcional verdadeira sobre o espaço das variáveis independentes para uma região relativamente pequena, não podendo ser extrapolados para além das faixas estudadas.

Empregando o planejamento de experimentos, Monje-Ramirez & Velásquez (2004), observaram que as variáveis que mais afetam a remoção de DQO e cor são pH e dosagem de coagulante. Pelos modelos de remoção encontrados, verificou-se também uma importante inter-relação entre os dois parâmetros independentes. Pelas condições otimizadas para os coagulantes policloreto de alumínio e sulfato ferroso, os autores concluíram que o segundo foi mais efetivo para a remoção (65% de remoção) de DQO que o primeiro (56% de remoção).

Ghafari *et al.* (2009) realizaram estudo investigando a influência das dosagens dos coagulantes policloreto de alumínio (PAC) e alumínio e das variações do pH no tratamento de lixiviado estabilizado. Através de um delineamento central composto (DCC) 3^2 , com quatro repetições no ponto central, pôde-se obter superfícies de respostas e modelos de remoção para as variáveis DQO, turbidez, cor e sólidos totais, otimizando, desta forma, as condições de coagulação para ambos os coagulantes.

Através da ferramenta de delineamento central composto rotacional (DCCR) 2^2 , Amir *et. al* (2009) realizaram treze experimentos tomando como variáveis independentes a dosagem de sulfato ferroso e pH, e como variáveis dependentes as remoções de cor aparente, DQO e turbidez. Para todos os modelos encontrados, os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,92 e os efeitos lineares, quadráticos e de interação mostraram-se de significativo efeito.

Também Rocha *et al.* (2010), avaliaram as condições de coagulação através de um planejamento fatorial 2^4 utilizando-se das variáveis massa de coagulante, gradiente de floculação e os tempos de floculação e sedimentação. Interpretando as superfícies de respostas obtidas e os gráficos de Pareto para as variáveis respostas remoção de turbidez e cor, os autores verificaram que quanto maior a velocidade de floculação, maiores seriam os índices de remoção da cor; no entanto, efeito contrário se daria nos níveis de eficiência para redução de turbidez pelo fato da estrutura do floco sofrer maiores forças de desestruturação.

3.5.1 *Steepest ascent*

O *steepest ascent* é uma metodologia estatística utilizada com o intuito de explorar a região ótima encontrada no delineamento experimental.

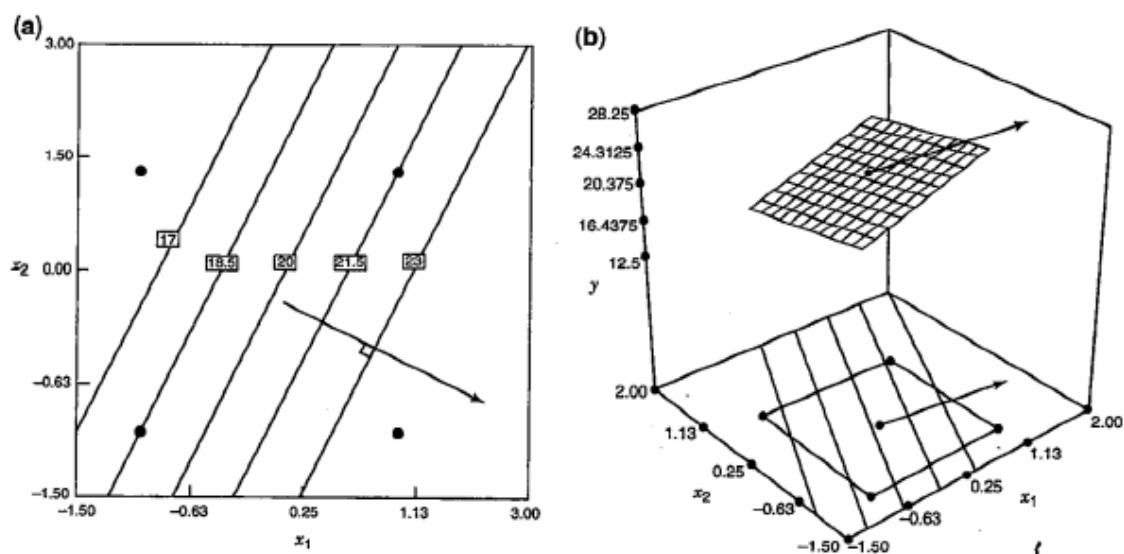
Ou seja, trata-se de uma etapa na obtenção da resposta ótima depois de os fatores importantes serem previamente identificados através do planejamento experimental e é empregado para decidir as próximas atividades que busquem atingir pontos de maiores eficiências ou ganhos (MONTGOMERY & RANGER, 2008).

Em geral, um modelo de regressão de primeira ordem, pré-determinado conforme apresentado anteriormente, é suficiente para atingir os objetivos. No entanto, o pesquisador precisa verificar se as condições operacionais

podem ainda ser otimizadas, realizando, para tanto, um número mínimo adicional de experimentos através do *steepest ascent*.

Na figura 3.9 é apresentada uma superfície de resposta, juntamente com a de contorno, nos quais é indicada a direção mais eficiente para se conduzir um determinado experimento.

Figura 3.9 - (a) Superfície de contorno e (b) superfície de resposta com respectivas indicações do *steepest ascent*.



De acordo com esta representação, verifica-se uma tendência à obtenção de melhores resultados quando a variável x_1 encontra-se em seus maiores níveis; neste sentido, a metodologia *steepest ascent* pode ser utilizada a fim de explorar esta região e ajudar na identificação das melhores combinações dos níveis das variáveis estudadas, possibilitando maiores ganhos ao processo.

3.6 LEGISLAÇÃO PERTINENTE

O lixiviado originado pela decomposição dos resíduos sólidos urbanos apresenta alta carga poluidora que, em contato com os sistemas naturais, alteram a qualidade ambiental dos solos e das águas subterrâneas.

Entre os impactos causados pelos lixiviados no meio hídrico pode-se citar a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido gerando a mortandade

dos seres aquáticos, a eutrofização dos corpos hídricos e a bioacumulação de substâncias tóxicas que possam estar presentes no composto (ZANTA *et al.*, 2006). Por essa questão é tão importante que a disposição final dos resíduos seja realizada de uma forma segura para não causar danos à saúde pública e minimizando os impactos ambientais.

No solo, as partículas negativas existentes naturalmente no meio podem ligar-se às estruturas catiônicas presentes no lixiviado, como os metais pesados (NASCIMENTO, 2008). A retenção de espécies metálicas é algo preocupante devido ao fato de não serem degradáveis, permanecendo por longos períodos no solo e sedimentos. Também em função da contaminação do solo e através da percolação, os lençóis freáticos podem ser atingidos (COELHO *et al.*, 2002).

Desta forma, são listados neste item, as legislações, a nível federal e estadual e os principais valores de parâmetros relacionados ao tema estudado.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) define como uma de suas diretrizes, a destinação final adequada de rejeitos e a adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias ambientalmente saudáveis para minimizar impactos ambientais. Como no Brasil, em geral, adota-se o tratamento de resíduos sólidos urbanos pela disposição no solo, a produção de lixiviados ainda continua sendo um dos principais problemas advindos dos RSUs. Entretanto, mesmo com estes problemas tão iminentes, a PNRS não apresenta qualquer instrução com relação ao tratamento de lixiviados,

Recentemente publicada, a Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011 é a primeira legislação brasileira a nível federal que faz referencia aos padrões de lançamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos.

Alterando a Resolução anterior (357 de 17 de março de 2005), a presente define em seu artigo 16, dentre outras, as seguintes condições:

- pH entre 5 a 9;
- Temperatura inferior a 40° C, não podendo causar no corpo receptor variação superior a 3° C na zona de mistura;
- materiais sedimentáveis até 1 mL/L;
- ausência de materiais flutuantes;
- remoção de no mínimo 60% de DBO_{5-20°C}.

Para parâmetros inorgânicos, são apresentados valores máximos permitidos, os quais são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Valores máximos de lançamento para alguns compostos segundo a Resolução 430/2011.

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

Quanto ao corpo receptor, quando for permitido o lançamento após processo de tratamento, para parâmetros como cor verdadeira, turbidez, dentre outros, os valores limites são fixados pela Resolução CONAMA 357/2005, de 17 de março de 2005. Nesta resolução, de acordo com a classe atribuída a um dado recurso hídrico, padrões máximos de enquadramento do mesmo são descritos.

Deste modo, em um corpo d'água classe 2, os valores máximos permitidos são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Valores limites para cursos d'água classe 2, de acordo com Resolução CONAMA 357/2005.

Parâmetro	Valor Máximo
Cor Verdadeira	até 75 Pt-Co
Turbidez	até 100 UNT
DBO 5 dias a 20°C	até 5 mg O ₂ /L
Oxigênio dissolvido	não inferior a 5 mg O ₂ /L
Fósforo total (em ambientes lênticos)	até 0,030 mg P/L
Fósforo total (em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários de ambiente lênticos)	0,050 mg P/L
Fósforo total (em ambiente lótico)	0,1 mg P/L
Nitrito	1,0 mg N-NO ₂ /L
Nitrato	10 mg N-NO ₃ /L
Nitrogênio Amoniacal Total	3,7 mg N-NH ₃ /L - pH<7,5
	2,0 mg N-NH ₃ /L - 7,5<pH≤ 8,0
	1,0 mg N-NH ₃ /L - 8,0<pH≤ 8,5
	0,5 mg N-NH ₃ /L -pH > 8,5

A nível estadual, a Resolução conjunta N° 01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA estabelece a impermeabilização com geomembrana, compatível aos resíduos e efluentes líquidos, das áreas destinadas à implantação de Aterros Sanitários, a fim de proteger e promover a conservação do solo e das águas subterrâneas. E em seu artigo 5º, há ainda a exigência de que todo o lixiviado gerado no aterro seja recirculado, mantendo-se um sistema de tratamento em circuito fechado.

No entanto, atualmente já há resultados de pesquisas que evidenciam que o emprego de tratamentos biológicos aliados a pós-tratamentos, como os processos físico-químicos, possibilitam atingir padrões de lançamentos semelhantes aos estabelecidos para outros efluentes.

Neste contexto pode ser citada a Resolução SEMA/PR N° 001/07, que ao dispor sobre licenciamento ambiental e estabelecer condições e padrões ambientais para empreendimentos de saneamento, permite o lançamento, direto ou indireto, de efluentes das ETE's, nos corpos de água com padrões de DBO₅₋₂₀ até 90 mg O₂/L e DQO até 225 mg O₂/L.

Já a RESOLUÇÃO SEMA Nº 038/09, que dispõe de parâmetros para licenciamento ambiental e de postos e sistemas retalhistas de combustíveis para o estado do Paraná, define que o lançamento das águas residuárias provenientes destes setores devem ser inferiores a 100 mg O₂/L para DBO₅₋₂₀ e 300 mg O₂/L para DQO.

Através do anexo 7 da Resolução SEMA 70/2009, as condições e padrões de lançamento de variados efluentes líquidos industriais são apresentadas. Dentre alguns, pode-se citar os de curtume, cujos valores não podem ultrapassar 100 mg O₂/L para DBO₅₋₂₀ e 350 mg O₂/L para DQO e os efluentes da indústria papelreira, nas quais as demandas permitidas são de 50 mgO₂/L para DBO₅₋₂₀ e 300 mg/L para DQO.

Para fins de comparação, no Estado de Minas Gerais, por exemplo, através da Deliberação Normativa COPAM/CERH Nº 01/2008, são apresentados parâmetros de lançamento para o efluente de percolados de aterros sanitários municipais. Para DBO é definido o limite de 60 mg O₂/L ou tratamento com eficiência de redução de no mínimo 60% e média anual mínima de 70%, enquanto que para DQO, os valores máximos permitidos são 180 mg O₂/L ou tratamento com no mínimo 55% de redução e média anual igual ou superior a 65%.

Deste modo, é possível afirmar que são necessárias revisões e estudos a cerca do assunto, bem como avaliações sobre sistemas de tratamento de lixiviados na remoção de poluente, especialmente, com relação às exigências de recirculação dos lixiviados como única forma de tratamento dos mesmos.

Com relação a toxicidade, a Resolução CONAMA 357/2005 (art. 34), afirma que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Para tanto, testes de ecotoxicidade deveriam ser realizados de acordo com critérios das agências ambientais regionais.

No estado do Paraná, os testes de toxicidade de efluentes de aterro sanitário deverão ser realizados empregando organismos como a *Daphnia magna* e a *Vibrio fischeri*. (Resolução CEMA 70/09 – Anexo 7B).

Por fim, deve-se destacar que políticas e incentivos às pesquisas deveriam ser intensificados, bem como uma maior atuação da fiscalização dos órgãos ambientais, a fim de os impactos da poluição causados por esta fonte possam ser diminuídos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados durante a condução da pesquisa.

Todas as pesquisas experimentais e as análises de parâmetros foram realizadas nas dependências do Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL – Universidade Estadual de Londrina.

Os tratamentos empregados para o lixiviado durante a pesquisa consistiram basicamente das etapas stripping de amônia e tratamento biológico em batelada para gerar o efluente a ser submetido a pós-tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

Deste modo, com o intuito de facilitar a descrição e entendimento, do método empregado, as atividades foram subdivididas em 8 tópicos conforme se segue.

4.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

O lixiviado utilizado nos experimentos foi coletado no mês de Abril de 2011 no Aterro Sanitário de Resíduos Sólidos Urbanos do município de Rolândia-PR. Uma única coleta, de aproximadamente 5000 m³, foi realizada após um período de estiagem, o que permitiu que o lixiviado não estivesse diluído.

A amostra foi transportada através de caminhão e acondicionada em uma caixa de fibra de vidro instalada em um andaime de apoio, para permitir o carregamento do sistema de tratamento sem necessidade de bombeamento.

O Aterro de Rolândia está localizado na PR 170 e encontra-se em operação desde o ano de 2003. Na Figura 4.1, o polígono em vermelho delimita a área do mesmo.

Figura 4.1 - Vista aérea do Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos de Rolândia (PR).



Fonte: Google Earth, 2011.

Para as análises de caracterização do lixiviado, os métodos analíticos utilizados foram os descritos em Apha, Awwa, Wef (2005) e Cataldo et al (1975), sendo que as análises foram realizadas antes e após cada etapa dos processos de tratamentos empregados.

Na Tabela 4.1 são listados os métodos analíticos empregados para as caracterizações do lixiviado.

Tabela 4.1 - Parâmetros investigados e método analítico para caracterização do lixiviado.

Parâmetro	Método
pH	4500-H ⁺ B - Método potenciométrico ¹
Temperatura	2550 B - Termômetro de Mercúrio ¹
Cor verdadeira (uH)	2120 C - Método espectrofotômetro ¹
Cor aparente (uH)	2120 C - Método espectrofotômetro ¹
Turbidez (uT)	2130 B - Método nefelométrico ¹
DBO	5210 B - Teste DBO 5 dias a 20°C ¹
DQO	5220 C - Método do refluxo fechado ¹
Cloreto	4550 B – Método Argentométrico ¹
N-amoniacal	4500-NH ₃ B e C - Destilação e Titulação ¹
NKT	4500-Norg B e C - Micro-Kjeldhal ¹
Nitrito	4500-NO ₂ B - Método colorimétrico ¹
Nitrato	Método do ácido salicílico ²
Sólidos Totais	2540 B - Sólidos Totais secos a 103-105°C ¹
Sól. Suspensão	2540 E - Sólidos Voláteis incinerados a 550°C ¹

¹ Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2005).

² Cataldo et al (1975).

4.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO PRECEDIDO DE *STRIPPING* DE AMÔNIA

Após a coleta, o lixiviado bruto foi submetido ao processo de stripping de amônia e posteriormente ao de lodo ativado. Ressalta-se que ambos os processos ocorreram no mesmo tanque, a fim de simplificar a operação e custos, e que a alimentação do sistema piloto era do tipo intermitente (batelada).

O sistema piloto era constituído de dois reservatórios de fibra de vidro de volume útil de 250L cada, com diâmetro variável ao longo de sua altura, conforme mostrado nas Figuras 4.2.

Em cada um deles foi instalada uma pá metálica ligada a um motor que possuía controle de rotação para promover a mistura completa do líquido sem provocar aeração. Com a finalidade de manter os sólidos em suspensão, a movimentação das mesmas foi mantida na etapa de stripping e nas fases anaeróbia e anóxica do tratamento por lodo ativado.

Ainda no interior de cada reservatório, na base, foi instalado um sistema de distribuição de ar confeccionado com tubos de PVC perfurados que eram conectados a um compressor de ar. O mesmo era dotado de uma válvula de controle para regular a quantidade de ar injetada na fase de nitrificação por via curta e, posteriormente, para o corte de aeração na fase de desnitrificação.

Observa-se que o piloto foi construído em duplicata e a operação iniciou com a fase de stripping somente em um dos tanques. Assim que se deu o início da fase aeróbia do processo de lodo ativado neste primeiro tanque, foi dada partida à operação da outra unidade, com a fase de stripping e assim sucessivamente até a realização de todas as bateladas.

Isto foi necessário em função do tempo da fase de stripping que durava praticamente a quantidade de dias das duas etapas (aeróbia e anóxica) do processo de lodo ativado. Desta forma, quando um dos sistemas iniciava a fase aeróbia, o outro iniciava a fase de stripping e quando o primeiro concluía a fase anóxica do processo de lodo ativado, retirava-se o sobrenadante, que era reservado em outra unidade para posteriormente ser submetido ao processo físico-químico.

Assim, o outro tanque já era preenchido com o lixiviado para o início da nova fase de stripping, enquanto o outro iniciava a fase aeróbia do processo de lodo ativado. Desta forma, os dois sistemas trabalhavam concomitantemente, porém em processos distintos.

É importante ressaltar que após a finalização das sequências de tratamento, o lodo gerado durante a etapa biológica era repassado de um tanque para outro, em suas respectivas etapas biológicas a fim de favorecer a próxima batelada.

Para facilitar a operação do piloto, principalmente a retirada do sobrenadante tratado, os tanques foram dispostos numa estrutura de 2,5 m de altura (figura 4.2 - a)

Na fase aeróbia, após a remoção do N-am e acúmulo de nitritos com formação mínima de nitrato, o aerador era desligado e, após 30 minutos de repouso do sistema, acionava-se o revolvimento pelas pás agitadoras, com controle da rotação, para evitar a aeração do líquido, e adicionava-se etanol como fonte externa de carbono, para que ocorresse o processo de desnitrificação.

A quantidade de etanol adicionada no sistema era calculada em função da relação entre consumo de DQO para que ocorresse a remoção de nitrito e nitrato presentes em cada batelada.

Os parâmetros de monitoramento e as respectivas frequências estão apresentadas na tabela 4.2 de acordo com as fases de stripping e de lodo ativado.

Figura 4.2 (a) Vista geral do sistema piloto composto por dois reservatórios de 250 L e da estrutura utilizada para facilitar a operação. (b) Detalhe do reservatório e respectivos dispositivos implantados, onde eram realizadas as fases de stripping e lodo ativado.



(a)



(b)

Tabela 4.2 - Frequência de monitoramento dos parâmetros adotada para as etapas de tratamento por *stripping* de amônia e lodo ativado em batelada.

Frequência de Monitoramento									
Parâmetros	<i>Stripping</i>			Aeróbio			Anóxico		
	Início	Diário	Final	Início	Diário	Final	Início	3 em 3 horas	Final
pH	X	X	X	X	X	X	X	X	X
OD	X	X	X	X	X	X	X		X
Temperatura	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Alcalinidade	X	X	X	X	X	X	X	X	X
N-amon	X	X	X	X	X	X	X		X
NKT	X	X(*)	X	X	X(*)	X	X		X
Nitrito	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nitrato	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DBO	X		X	X		X	X		X
DQO	X		X	X		X	X	X	X
Sólidos	X		X			X			X

(*) Realizada a cada dois dias

Ao final da fase anóxica de cada batelada, as pás eram desligadas e o sobrenadante coletado após 3 horas de sedimentação. Este tempo foi adotado com o intuito de concentrar o lodo formado durante a operação do sistema e, assim, obter um volume maior de sobrenadante, que seria utilizado para o pós tratamento.

Os sobrenadantes das etapas anóxicas das três bateladas foram armazenados em uma caixa de 500 L, conforme apresentado na Figura 4.3, para a homogeneização dos sobrenadantes das três bateladas, que foi posteriormente submetido ao tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

Figura 4.3 - Caixa de 500 L utilizada armazenamento de lixiviado tratado biologicamente.



A duração das etapas do ciclo de tratamento biológico era controlada pela remoção de N-amoniacoal e formação de nitritos e nitratos, como condição para o alcance da eficiência do processo, e por este motivo, o tempo de detenção hidráulica foi variável.

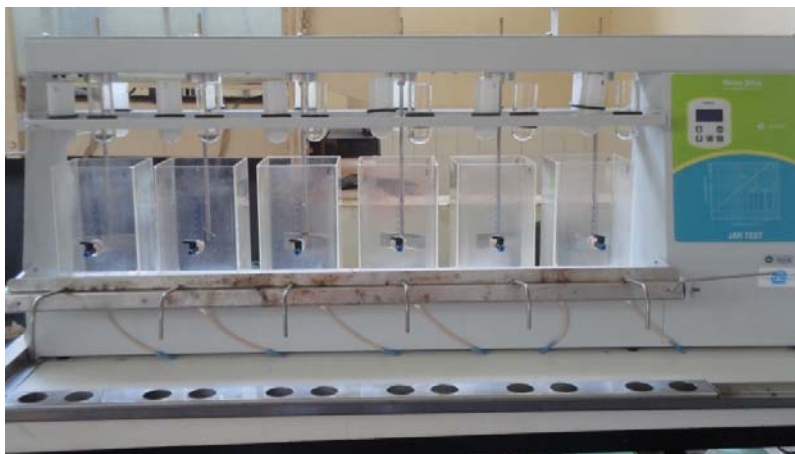
Durante o período de abril a agosto de 2011, foram monitoradas três bateladas, gerando um volume aproximado de 400 L de efluente.

4.3 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

Posteriormente à etapa biológica, foi empregado o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação.

Os testes foram realizados em escala de bancada no equipamento teste de jarros marca Nova Ética, modelo 218/LBD, conforme apresentado na Figura 4.4, simulando as condições operacionais em escala real.

Figura 4.4 - Equipamento teste de jarros utilizado para a realização dos experimentos



Nessa fase do tratamento foi empregado como coagulante químico o cloreto férrico, visto que de acordo com resultados obtidos por Felici (2010), foi mais eficiente que o policloreto de alumínio para remoção de DQO e cor.

Para ajustar o pH, quando necessário, utilizou-se ácido clorídrico 10% (v/v) e hidróxido de sódio 2N.

Também tomando como base os resultados encontrados por Felici (2010), para o gradiente de mistura rápida, foi utilizado o valor de 600 s^{-1} e, para o gradiente de mistura lenta, 20 s^{-1} .

O tempo de sedimentação foi estipulado em 6 horas, também em função do observado por Felici (2010), resultando numa velocidade de sedimentação de partículas (V_s) de $0,02139 \text{ cm/min}$. Da mesma forma procedeu-se para fixação do tempo de mistura rápida (T_{mr}) em 60 segundos e o tempo de floculação (T_{floc}) em 20 minutos.

Após a sedimentação, coletava-se o sobrenadante dos jarros para análise de cor verdadeira e DQO, verificando-se assim a eficiência das dosagens e variações do pH testadas.

Com o intuito de otimizar as condições a serem empregadas nesta etapa do tratamento, foram aplicadas técnicas de planejamento experimental.

Inicialmente, o planejamento foi empregado na otimização das variáveis dosagem de cloreto férrico (em $\text{mg Fe}^{+3}/\text{L}$) e pH para o processo de coagulação química. Para tanto, realizou-se um delineamento central composto rotacional (DCCR) da ordem de 2^2 , com quatro pontos centrais. As variáveis e níveis utilizados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização das condições de coagulação química.

Variáveis independentes	-1	0	1
Dosagem Fe ⁺³ (mgL ⁻¹)	300	400	500
pH	3,0	4,0	5,0

A definição destas variáveis bem como suas faixas de variação foi baseada na literatura (BILA, 2000; TATSI, 2003; MONJE-RAMIREZ & VELÁSQUEZ, 2004; DI BERNARDO, DANTAS, 2005; ROEHRS, 2007; AZIZ *et al.*, 2007; MARAÑÓN *et al.*, 2008; FELICI, 2010), a qual evidenciava a influência do pH e da dosagem do coagulante sobre as eficiências de remoção para DQO e cor verdadeira.

Pela utilização das ferramentas de planejamento experimental foram delineados 12 experimentos, apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe⁺³ em mg/L e pH.

Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de cloreto férrico (em mg FeCl ₃ /L)	pH	Dosagem de cloreto férrico	pH
1	300	3	-1	-1
2	300	5	-1	+1
3	500	3	+1	-1
4	500	5	+1	+1
5	260	4	- 1,4	0
6	540	4	1,4	0
7	400	2,6	0	-1,4
8	400	5,4	0	1,4
9	400	4	0	0
10	400	4	0	0
11	400	4	0	0
12	400	4	0	0

A partir dos resultados obtidos, foi então dado prosseguimento às atividades laboratoriais para avaliar a influência da adição de polieletrólitos, realizando-se novos planejamentos experimentais.

4.4 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM ADIÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NO PROCESSO DE FLOCULAÇÃO

Para as etapas subsequentes, foram utilizados os mesmos parâmetros operacionais de gradientes e tempos da etapa anterior, modificando-se somente os tempos de sedimentação, que passaram de 6H para 2H e, conseqüentemente, a velocidade de sedimentação (de 0,02139 cm/min para 0,064 cm/min). Também foi empregada a técnica de planejamento experimental.

Foram testados três polieletrólitos da marca Kemira (todos a base de poliacrilamida), cujas especificações são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Polieletrólitos testados nos experimentos.

Polieletrólito	Especificação	Produto
Catiônico	C8392 - carga 10%	Poliacrilamida catiônica
Não iônico	N300 - carga 0%	Poliacrilamida
Aniônico	A130- carga 30%;	Poliacrilamida aniônica

Todos os polieletrólitos são encontrados na forma de pó solúvel, sendo necessária a etapa de preparo dos mesmos, em água ultrapura, para posterior uso. Todas as soluções foram preparadas no Laboratório de Saneamento da UEL no aparelho teste de jarros, sob forte agitação (350 rpm), com concentrações de 1g/L.

Nos itens 4.4.1 a 4.4.3 são apresentados os delineamentos experimentais para os polieletrólitos catiônico, não iônico e aniônico, respectivamente.

É importante ressaltar que nos novos planejamentos realizados, para a definição das faixas das dosagens de coagulante, foram levados em consideração os apontamentos de Di Bernardo & Dantas (2005) e Marañon *et al.* (2008) de que a

adição de polieletrólito ao processo de tratamento poderia levar à redução das dosagens de coagulantes químicos.

4.4.1 Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito Catiônico no Processo de Floculação

Para o planejamento realizado com polieletrólitos de carga catiônica foram realizados dois delineamentos consecutivos, gerando um total de 24 ensaios.

No planejamento inicial, a variação do pH foi mantida conforme os níveis do planejamento anterior (item 4.3) a fim de verificar possíveis interações com os mecanismos de ação do polieletrólito.

As dosagens de polieletrólito catiônico foram baseadas nos valores utilizados por Bila *et al.* (2005), Silva (2002), Lopez *et al.* (2004), Marañon *et al.* (2008), Silva *et al.* (2004) e Hilal *et al.* (2008).

A Tabela 4.6 apresenta as variáveis e níveis definidos para utilização da técnica de planejamento experimental.

Tabela 4.6 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação de polieletrólito catiônico.

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
Dosagem Fe ⁺³ (mgL ⁻¹)	200	300	400
pH	3,0	4,0	5,0
Polieletrólito catiônico (mgL ⁻¹)	1,0	2,0	3,0

A primeira técnica utilizada foi um planejamento DCCR 2³, com duas repetições no ponto central, gerando 18 experimentos. O delineamento do mesmo pode ser visualizado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes o pH e as dosagens de Fe^{+3} em mg/L e polieletrólito catiônico (mg/L) e pH.

Ensaio	Variáveis não codificadas			Variáveis Codificadas		
	Dosagem de cloreto férrico (em mg FeCl_3/L)	pH	Dosagem polieletrólito catiônico (mg/L)	Dosagem de cloreto férrico	pH	Dosagem polieletrólito catiônico
1	200	3	1	-1	-1	-1
2	200	3	3	-1	-1	+1
3	200	5	1	-1	+1	-1
4	200	5	3	-1	+1	+1
5	400	3	1	+1	-1	-1
6	400	3	3	+1	-1	+1
7	400	5	1	+1	+1	-1
8	400	5	3	+1	+1	+1
9	132	4	2	-0,68	0	0
10	468	4	2	+1,68	0	0
11	300	2,32	2	0	-0,68	0
12	300	5,68	2	0	+1,68	0
13	300	4	0,32	0	0	-0,68
14	300	4	3,68	0	0	+1,68
15	300	4	2	0	0	0
16	300	4	2	0	0	0
17	300	4	2	0	0	0
18	300	4	2	0	0	0

A fim de otimizar as dosagens de polieletrólito catiônico e cloreto férrico (em mg Fe^{+3}/L) e a partir dos resultados encontrados no primeiro delineamento foi realizado um segundo planejamento.

Em função dos resultados encontrados, a variável pH não foi variada, fixando-a no valor 4,0.

Assim, foi delineado um planejamento experimental 2^2 , conforme faixas apresentadas nas tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 - Variáveis e níveis definidos para a otimização da aplicação de polieletrólito catiônico e cloreto férrico.

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
Dosagem Fe^{+3} (mgL^{-1})	300	350	400
Polieletrólito catiônico (mgL^{-1})	2,0	3,0	4,0

Tabela 4.9 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe^{+3} em mg/L e polieletrólito catiônico, em mg/L .

Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de cloreto férrico (em $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	Dosagem de cloreto férrico	Polieletrólito catiônico
1	300	2	-1	-1
2	300	4	-1	+1
3	400	2	+1	-1
4	400	4	+1	+1
5	350	3	0	0
6	350	3	0	0

4.4.2 Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito não Iônico no Processo de Floculação

Através dos experimentos realizados nas etapas 4.3 e 4.4.1, os quais permitiram a identificação do valor otimizado 4,0 para a variável pH, nos delineamentos com polieletrólito não iônico, o parâmetro não foi variado, sendo utilizado este valor nos experimentos seguintes.

Tal decisão ainda pode ser fundamentada por considerações de Eckenfelder (1989) *apud* Eduardo (2007) e Matsumoto & Guilherme (2000), segundo os quais, os mecanismos de atuação do polieletrólito não são afetados pelas variações de pH do meio.

Além disso, considerando ainda o exposto por Cavalcanti (2009), o qual ressalta que a melhor faixa de pH para atuação do polieletrólito não iônico é de 1 a 8, depreende-se que o valor de tal parâmetro utilizado durante os experimentos encontra-se apropriado ao processo de tratamento.

Variando-se somente as dosagens de cloreto férrico ($\text{mg Fe}^{+3}/\text{L}$) e polímero não iônico, foi empregado um delineamento 2^2 , com duas repetições no ponto central. Nas Tabelas 4.10 e 4.11 são apresentadas, respectivamente, as variáveis e níveis definidos para a realização dos ensaios e o delineamento obtido para os mesmos.

Tabela 4.10 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação de polieletrólito não iônico.

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
Dosagem Fe^{+3} (mgL^{-1})	300	350	400
Polieletrólito não iônico (mgL^{-1})	1,0	2,0	3,0

Tabela 4.11 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe^{+3} em mg/L e polieletrólito não iônico, em mg/L .

Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de cloreto férrico (em $\text{mg FeCl}_3/\text{L}$)	Polieletrólito não iônico (mg/L)	Dosagem de cloreto férrico	Polieletrólito não iônico
1	300	1	-1	-1
2	300	3	-1	+1
3	400	1	+1	-1
4	400	3	+1	+1
5	350	2	0	0
6	350	2	0	0

Nesta etapa, foram realizados mais quatro experimentos adicionais através da técnica *steepest ascent* e duas repetições no melhor ponto de remoção de DQO e cor verdadeira obtidas através do delineamento anterior, para verificar a possibilidade de otimizar o processo.

Deste modo, novas dosagens de polieletrólito e coagulante foram testadas (ensaios 9 a 12), conforme Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Repetição das condições de maior remoção para DQO e cor verdadeira (ensaios 7 e 8) e delineamento dos experimentos *Steepest ascent* em função das variáveis independentes dosagem de Fe^{+3} em mg/L e polieletrólito não iônico, em mg/L.

Ensaios	Variáveis	
	Dosagem de cloreto férrico (em mg FeCl_3/L)	Polieletrólito não iônico (mg/L)
7	300	3
8	300	3
9	300	3,5
10	275	4,0
11	275	4,5
12	250	4,5

4.4.3 Tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação com Adição de Polieletrólito Aniônico no Processo de Floculação

No planejamento realizado com polieletrólitos aniônicos também não ocorreu a variação do pH, sendo o valor mantido em 4,0.

Esta decisão foi tomada em consideração ao valor otimizado do pH determinado na etapa 4.3

As dosagens de polieletrólito aniônico foram baseadas nos valores utilizados por Sarasa *et al.* (2006) e Marañon *et al.* (2008).

A Tabela 4.13 apresenta as variáveis e níveis definidos para utilização da técnica de planejamento experimental, enquanto na Tabela 4.14 encontra-se o delineamento do experimento.

Tabela 4.13 - Variáveis e níveis definidos para o planejamento inicial para otimização da aplicação de polieletrólito aniônico.

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
Dosagem Fe ⁺³ (mgL ⁻¹)	200	300	400
Polieletrólito aniônico (mgL ⁻¹)	1,0	2,0	3,0

Tabela 4.14 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes dosagem de Fe⁺³ em mg/L e polieletrólito aniônico, em mg/L.

Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis Codificadas	
	Dosagem de cloreto férrico (em mg FeCl ₃ /L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	Dosagem de cloreto férrico	Polieletrólito aniônico
1	300	1	-1	-1
2	300	3	-1	+1
3	400	1	+1	-1
4	400	3	+1	+1
5	350	2	0	0
6	350	2	0	0

4.5 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS RESULTANTES DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A análise dos resultados foi realizada após cada aplicação do planejamento experimental. Os resultados das análises de DQO e cor das amostras coletadas do sobrenadante de cada ensaio realizado foram processados através do software Statística 8.0, obtendo-se as superfícies de respostas de acordo com a variável selecionada e as equações dos modelos determinados para as faixas das variáveis estabelecidas no estudo.

A interpretação destes permitiu o delineamento dos novos experimentos realizados até a identificação dos pontos ótimos das dosagens de coagulante, pH e dosagens de polieletrólitos, assim como a identificação dos fatores que influenciam no processo e suas interações.

4.6 ANÁLISE DA CLARIFICAÇÃO E ADENSAMENTO POR GRAVIDADE

Após a obtenção e avaliação dos resultados das variáveis respostas remoção de DQO e cor verdadeira para os tratamentos físico-químicos empregados, foram realizados os ensaios de clarificação e adensamento por gravidade para verificar a influência da aplicação de polieletrólitos sobre o processo de sedimentação dos flocos.

Para tanto, provetas de 1L (com altura máxima de 35 cm) foram utilizadas para representar colunas de sedimentação. As amostras de lixiviado passaram pelo processo de coagulação e floculação no teste de jarros, para depois serem transferidas às colunas. Ao término da transferência, iniciava-se a contagem do tempo e dos volumes sedimentados em períodos pré-estabelecidos.

As condições experimentais (dosagens de coagulante e polieletrólito) utilizadas em cada experimento desta etapa foram determinadas seguindo os melhores resultados obtidos nos ensaios das etapas 4.3 e 4.4.

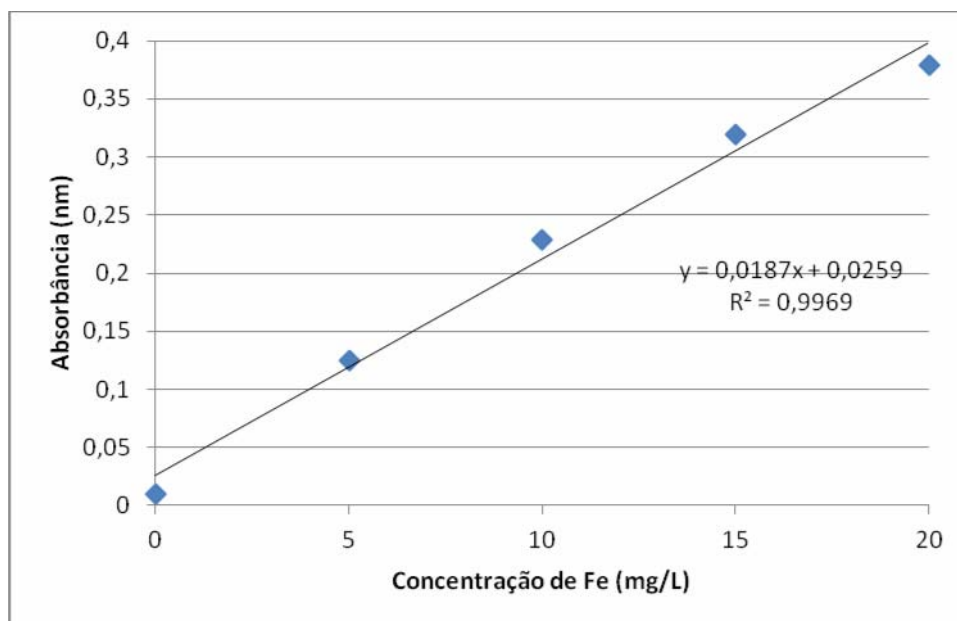
Com a definição do polieletrólito mais eficiente para remoção de cor verdadeira e DQO e também para o processo de sedimentação, foram realizados novos testes variando as dosagens de polieletrólito aplicadas ao processo. Estes ensaios visavam verificar se as condições da velocidade de sedimentação (V_s) passariam por melhorias significativas que justificassem o aumento da dosagem de polímeros.

4.7 DETERMINAÇÃO DE FERRO RESIDUAL

As determinações de ferro residual nas amostras de lixiviado tratado pelo processo de coagulação-floculação-sedimentação foram realizadas num equipamento de absorção atômica GBA – 932 AA.

Para tanto, foi construída uma curva de calibração de 0 a 20 mg/L, no comprimento de onda de 248 nm, conforme mostra a Figura 4.5.

Figura 4.5 - Curva de calibração utilizada para determinação de ferro residual.



4.8 AJUSTE DE PH

Após a definição das melhores condições do processo de tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, aplicando-se polieletrólito à floculação, foram realizados ensaios para adequabilidade do pH aos padrões de lançamento de efluentes definidos pela legislação ambiental vigente.

Para tanto, foi empregado uma solução de cal 3% (m/v) a fim de que as amostras da condição experimental selecionada tivesse seu pH variado de 5,0 a 9,0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante toda a pesquisa, pois para atingir os objetivos propostos foi necessário gerar o efluente a ser submetido ao pós-tratamento pelo processo físico- químico.

Portanto, foram realizadas as fases relativas ao stripping de amônia e ao processo de lodo ativado para remoção de matéria orgânica e nitrogênio, antes da realização da fase principal desta pesquisa.

Assim, seguem-se as características do lixiviado utilizado e a descrição dos resultados encontrados no tratamento biológico com remoção prévia de N-amoniacal, abordando-se inicialmente os dados relativos ao sistema de *stripping* e posteriormente ao reator biológico.

Em seguida serão apresentados os resultados encontrados com o pós-tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação, sem e com a adição de polieletrólitos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE ROLÂNDIA

Após coleta do lixiviado no Aterro Sanitário do Município de Rolândia e armazenamento no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, foi realizada a sua caracterização através dos parâmetros apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Caracterização do lixiviado do Aterro Sanitário do Município de Rolândia

Parâmetros Medidos	Valores médios
pH	8,30
Alcalinidade	4779,0 mg CaCO ₃ /L
Temperatura	21,5 °C
Oxigênio Dissolvido	0,90 mg O ₂ /L
Cor Aparente	5100 (Pt-Co)
Cor Verdadeira	4987 (Pt-Co)
N-amoniacoal	1025 mg N-NH ₃ /L
NKT	1110 mg N-NH ₃ /L
Nitrito	0,1 mg N-NO ₂ /L
Nitrato	0,8 mg N-NO ₃ /L
DBO	110 mg O ₂ /L
DQO	2450 mg O ₂ /L
DBO/DQO	0,05
Sólidos Totais	6180 mg/L
Sólidos Voláteis Totais	1590 mg/L
Sólidos Fixos Totais	4590 mg/L
Sólidos Totais em Suspensão	280 mg/L
Sólidos Voláteis em Suspensão	140 mg/L
Sólidos Fixos em Suspensão	137 mg/L
Fósforo Total	2,5 mg PO ₄ /L

De acordo com resultados apresentados, pôde-verificar que o aterro de Rolândia encontra-se na fase metanogênica, evidenciado pelos valores elevados de pH, do teor de nitrogênio amoniacoal e da DQO, além dos baixos valores obtidos pela relação DBO/DQO (0,05), os quais denotam um lixiviado já estabilizado e de baixa biodegradabilidade (KURNIAWAN *et al.*, 2006 (b); TATSI, 2003; AMOKRANE, 1997).

Devido aos altos valores do parâmetro nitrogênio amoniacoal, o tratamento inicial por processos biológicos ficaria impossibilitado devido à amônia livre no meio (cujos teores eram superiores a 84 mg NH₃/L). Por este motivo, foi necessária sua redução prévia através de uma etapa inicial com o processo de

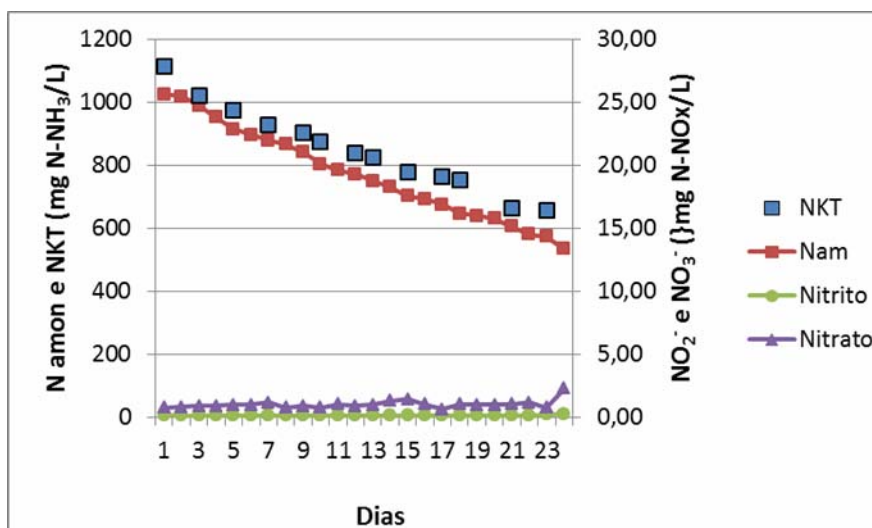
stripping de amônia. Após a redução a níveis compatíveis com a atividade bacteriana (aproximadamente 40-48% do valor inicial de N-am), iniciava-se o tratamento biológico por lodo ativado em batelada sequencial.

5.2 STRIPPING DE AMÔNIA

Como o objetivo do tratamento por stripping era a remoção de nitrogênio amoniacal para possibilitar a realização da fase biológica posterior, o tempo de detenção (TDH) nas três bateladas realizadas foi variável.

Na primeira batelada (B1), o TDH foi de 24 dias, com temperaturas ambientes variando de 17 a 23°C e atingindo um teor de NKT 656 mg N-NH₃/L. Foram monitorados, nesta etapa, as concentrações finais de nitrito e nitrato, para comprovar que não estavam ocorrendo atividades de nitrificação, obtendo-se no final deste teores de 0,28 mg N-NO₂⁻/L e 2,3 mg N-NO₃⁻/L. Houve a remoção de aproximadamente 48% de nitrogênio amoniacal. Na figura 5.1 é apresentada a evolução da série nitrogenada para esta batelada.

Figura 5.1 - Evolução da série nitrogenada na fase de *stripping* para B1.



Para a segunda batelada (B2), para alcançar redução de aproximadamente 40% de NH₃, foi necessário um tempo de detenção hidráulica de 27 dias. Neste período, as temperaturas médias foram em torno de 18,5°C e as concentrações finais dos parâmetros monitorados foram 0,11 mg/L NO₂⁻, 2,9 mg/L

NO_3^- e 676 mg N-NH₃/L. A Figura 5.2 apresenta a série nitrogenada para a respectiva batelada.

Na última batelada (B3) (Figura 5.3) foi obtida uma remoção de aproximadamente 48% para nitrogênio amoniacal. O TDH empregado foi de 32 dias. No final da fase, foram encontradas concentrações de 3,00 mg N-NO₃⁻/L, 0,33 mg N-NO₂⁻/L e 620 N-NH₃. A temperatura ambiente mínima foi de 8°C e máxima de 28,5°C para o período avaliado.

Figura 5.2 - Evolução da série nitrogenada na fase de stripping para B2.

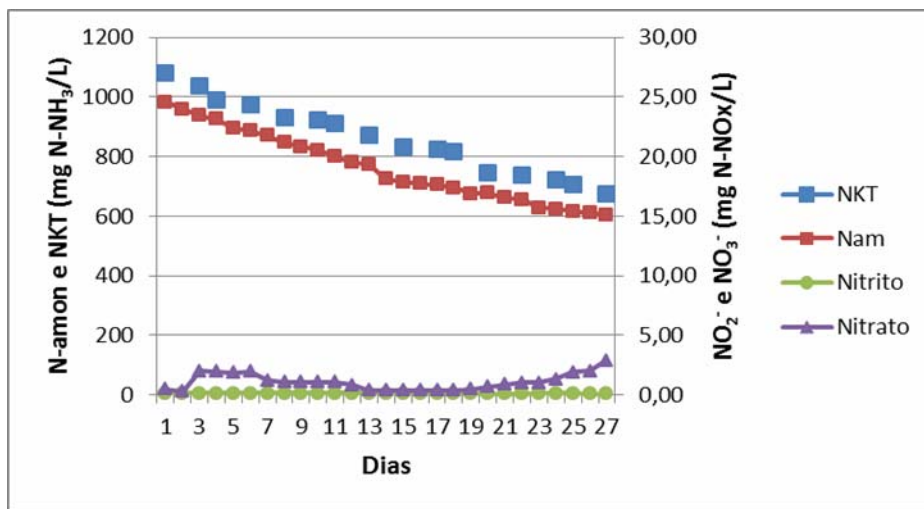
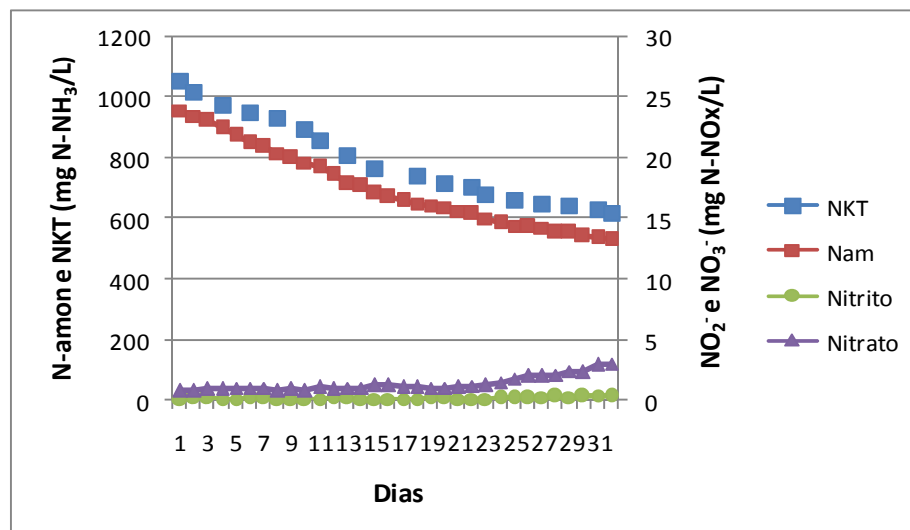


Figura 5.3 - Evolução da série nitrogenada na fase de stripping para B3.



De posse destes dados, pode-se resumir o processo do seguinte modo:

- Duração do processo entre 24-32 dias;
- Remoção de N-amoniaco de 40 a 48%;
- Concentração final de nitrito: 0,11-0,33 mg N-NO₂⁻/L;
- Concentração final de nitrato: 2,3-3,0 mg N-NO₃⁻/L;
- Remoção de NKT: 39 a 44%.

Os resultados de remoção para NH₃ encontrados apresentaram-se relativamente menores que as eficiências obtidas por Felici (2010), que em processo de stripping semelhante ao utilizado neste trabalho, obteve remoções variando de 48 a 59%. No entanto, há que se observar que o líquido utilizado pelo autor durante a pesquisa era proveniente do aterro controlado de Londrina, com idade bem superior à desta pesquisa. Além disso, os experimentos concentraram-se em um período no qual as características locais de temperatura eram altas, com mínimas chegando a 20 °C.

Com relação aos longos TDHs, bem como sua variação, acredita-se que sejam devido às baixas temperaturas ambientes registradas no período. Apontamento semelhante foi realizado Hossaka (2008), que observou, em seus experimentos, desaceleração no processo de volatilização da amônia com a queda da temperatura.

Os valores de nitrito e nitrato não ultrapassaram 5 mg NO_x⁻/L cada um. Durante os experimentos, o parâmetro oxigênio dissolvido (OD) foi monitorado e controlado, obtendo-se concentrações de 0,8 a 1,3 mg O₂/L.

Logo, pode-se afirmar que o decaimento de N-amoniaco foi devido à perda de amônia por stripping, já que a transformação dessa forma de nitrogênio em nitrito ou nitrato foi desprezível.

5.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODO ATIVADO EM BATELADA SEQUENCIAL COM REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR VIA CURTA

O processo biológico por lodo ativado foi iniciado no mesmo tanque utilizado para remoção prévia de amônia (fase 1), no qual puderam ser distintas duas etapas, a nitrificação e a desnitrificação.

Na primeira etapa, correspondente a nitritação, assim que se verificava que a remoção de nitrogênio amoniacal atingia níveis abaixo ou próximo do permitido pela legislação brasileira, desligava-se a aeração para início da fase anóxica. Esta, por sua vez, após adição de etanol como fonte externa de carbono, foi realizada com a manutenção de um misturador mecânico, para manter os sólidos em suspensão até que houvesse a remoção dos nitritos e nitratos, ou seja, a desnitrificação.

Desta forma, o reator de lodo ativado também foi operado com TDH variável, controlado pelo desenvolvimento das duas etapas.

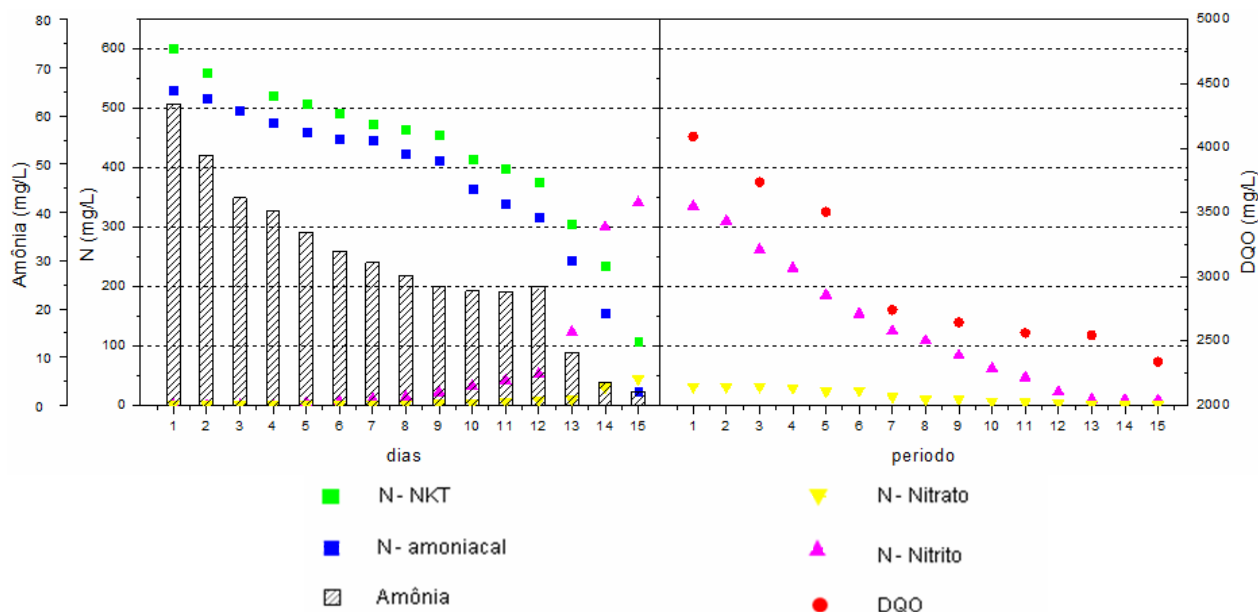
Na fase aeróbia, a batelada 1 caracterizou-se por apresentar a duração de quinze dias, de tal modo que no período final, a concentração de nitrito determinada foi de 341 mg N-NO₂/L, enquanto que a de nitrato foi de 44,50 mg N-NO₃/L.

Através da figura 5.4, que apresenta a evolução da série nitrogenada ao longo das etapas aeróbia e anóxica da batelada 1, verifica-se que as concentrações de amônia livre influenciaram significativamente o processo de nitritação. Aumentos na concentração de nitrito somente começaram a ocorrer quando a amônia livre atingiu valores abaixo de 26,6 mg NH₃/L, ao passo que para a conversão a nitrato, tais teores deviam ser inferiores a 11 mg NH₃/L.

Nesta batelada, foi atingida uma remoção de 95,40% de nitrogênio amoniacal, resultando em efluente com 24,5 mg N-NH₃/L. Já a remoção de DQO não passou dos 7% (de 2453 a 2288 mg O₂/L).

A fase anóxica também teve a mesma duração de 15 dias, ocorrendo uma taxa de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato de 4,66 (mg DQO/mg NO_x⁻). As remoções tanto para nitrito e nitrato foram superiores a 97%.

Figura 5.4 - Fase aeróbia e anóxica de B1 no processo de lodo ativado.



Na segunda batelada (B2), o TDH da etapa aeróbia foi de 28 dias, obtendo-se, no final do período a concentração de 319,1 mg N-NO₂/L e 27,9 mg N-NO₃/L.

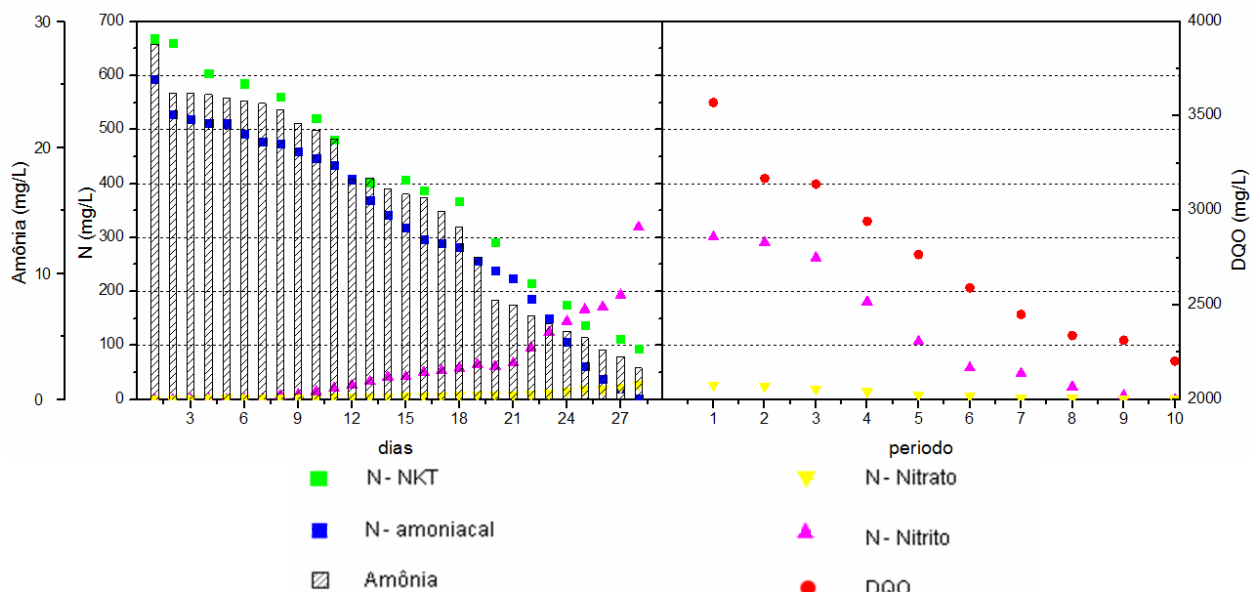
A elevação dos níveis de nitrito e nitrato só se iniciou quando as concentrações de amônia livre atingiram valores abaixo de 24,2 mg NH₃/L, e 16,7 mg NH₃/L, respectivamente.

A remoção de N-amoniacal foi próxima a 100%, atingindo patamares de 2,5 mg N-NH₃/L e a DQO obtida foi de 2189 mg O₂/L, correspondendo a remoção de apenas 10%.

A fase anóxica teve a duração de 10 dias, apresentando uma taxa de 4,14 mg DQO/mg NO_x⁻ de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato. As remoções tanto para nitrito e nitrato foram próximas a 100%.

A figura 5.5 apresenta a evolução da série nitrogenada para a segunda batelada (B2).

Figura 5.5 - Fase aeróbia e anóxica de B2 no processo de lodo ativado.



A última batelada (B3) caracterizou-se por um TDH de fase aeróbia de 20 dias. As concentrações finais desta fase foram de 305,10 mg N-NO₂/L e 27,90 mg N-NO₃/L.

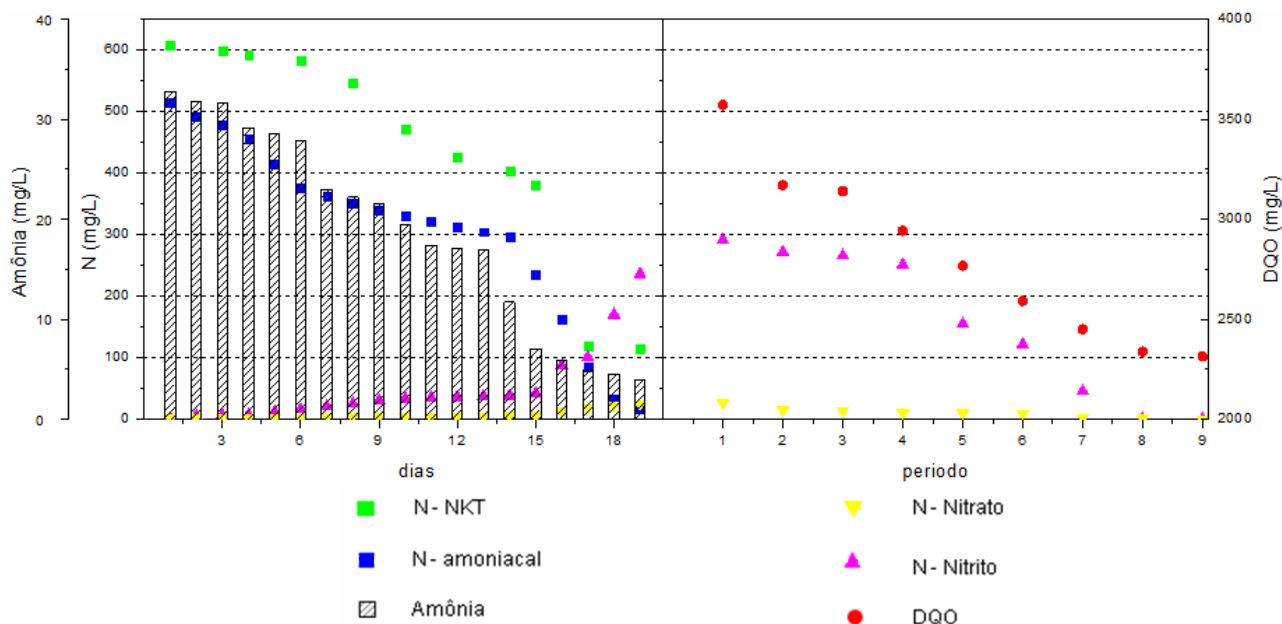
A conversão do nitrogênio amoniacal a nitrito só ocorreu quando as concentrações de amônia livre atingiram valores abaixo de 30,0 mg N-NH₃/L, e o início da formação de nitrato foi a partir do teor de amônia livre de 6,0 mg NH₃/L.

Houve a remoção de 100% de N-amoniaco e de aproximadamente 9% da DQO.

A fase anóxica perdurou por nove dias e a taxa de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato de 4,35 (mg DQO/mg NO_x⁻). As remoções tanto para nitrito e nitrato aproximaram-se a 100%.

A evolução das etapas aeróbia e anóxica do processo de lodo ativado da última batelada (B3) é apresentada na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Fase aeróbia e anóxica de B3 no processo de lodo ativado



Desta forma, o processo das três bateladas pode ser resumido com as seguintes características:

Fase aeróbia

- Duração do processo entre 15-28 dias;
- Concentração final de nitrito: 305 - 340 mg N-NO₂/L;
- Concentração final de nitrato: 27,90 - 44,50 mg N-NO₃/L.
- Remoção de nitrogênio amoniacal: 95 - 100%

Fase anóxica

- Duração: 9-15 dias;
- Taxa de consumo de DQO: 4,1-4,6 mg DQO/mg NO_x⁻, em efluente com aproximadamente 10% de nitrito e 90% de nitrato.
- Concentração final de nitrito: 0,2 mg N-NO₂/L;
- Concentração final de nitrato: 0,10-0,24 mg N-NO₃/L.

Ao final do processo biológico, foram observadas remoções de DQO de aproximadamente 10% no efluente tratado biologicamente, quando comparado

aos valores iniciais no lixiviado. No entanto, quando comparado aos valores de DQO obtidos após a adição de etanol no processo, tais valores são muito superiores, alcançando índices de 37%, já que com a adição de etanol, a demanda passou de 2450 para 3500 mg O₂/L.

Os resultados encontrados, para remoção de N-amoniacal, no tratamento biológico utilizando reator de lodo ativado em batelada sequencial foram semelhantes aos descritos por Spagni *et al.* (2009), cujos índices chegaram a 95%. Já para a DQO, os índices registrados por este estudo foram menores quando comparados aos encontrados por estes mesmos autores, cujas remoções giraram em torno de 20%. Tal diferença pode ser explicada devido a amostra de lixiviado apresentar-se com uma razão DBO/DQO igual a 0,2, caracterizando-se por uma maior biodegradabilidade do que a pesquisada neste estudo, cuja relação era de 0,05.

Como o sobrenadante do final de cada batelada do processo de lodo ativado era acumulado em um tanque de 500 L, após a realização das três bateladas, obteve-se a quantidade suficiente para a realização da etapa físico-química, que é o objetivo desta pesquisa.

Logo, para dar prosseguimento à pesquisa, o volume final homogeneizado foi caracterizado e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.2. É importante ressaltar que as fases 1 e 2, correspondentes ao tratamento por lodo ativado precedidos por stripping visaram somente a produção de efluente para a fase posterior (Fase 3), ou seja o processo físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação.

Tabela 5.2 -Características do lixiviado após o processo de *stripping* de amônia e lodo ativado em batelada.

Parâmetros Medidos	Valores médios
pH	8,90
Alcalinidade	1350 mg CaCO ₃ /L
Temperatura	24°C
Oxigênio Dissolvido	0,90 (mg O ₂ /L)
Cor Aparente	4935 Pt-Co
Cor Verdadeira	4245 Pt-Co
Cloreto	3170 mg Cl ⁻ /L
N-amoniacoal	10 mg N-NH ₃ /L
NKT	90 mg N-NH ₃ /L
Nitrito	0,2 mg N-NO ₂ /L
Nitrato	0,16 mg N-NO ₃ /L
DBO	38 mg O ₂ /L
DQO	2200 mg O ₂ /L
Sólidos Totais	10 447 mg/L
Sólidos Voláteis Totais	3 621 mg/L
Sólidos Fixos Totais	6 826 mg/L
Sólidos Totais em Suspensão	30 mg/L
Sólidos Voláteis em Suspensão	26,5 mg/L
Sólidos Fixos em Suspensão	3,5 mg/L
Fósforo Total	1,3 mg PO ₄ /L

Embora tenha ocorrido um grande consumo de alcalinidade no processo de lodo ativado (aproximadamente 71%), a remanescente foi suficiente para manter o pH do lixiviado acima de 8,0, devido aos elevados valores no lixiviado bruto.

Mesmo após a etapa de tratamento biológico, é possível observar as baixas remoções de DQO (aproximadamente 10%) e cor (15%). Devido a presença de compostos recalcitrantes como os ácidos húmicos e fúlvicos, pode-se creditar a cor escura do lixiviado ainda remanescente a estas substâncias, conforme reportado por Tatsi *et al.*(2002), Zouboulis *et al.* (2003) e Renou (2008).

Fica evidenciado, deste modo, a necessidade de um pós-tratamento físico-químico para possibilitar a remoção de DQO e cor. Nesse interim, a técnica de coagulação-floculação-sedimentação foi selecionada.

5.4 TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

O tratamento físico químico por coagulação-floculação-sedimentação foi empregado utilizando-se coagulante cloreto férrico.

Para tanto, empregou-se um planejamento DCCR 2², com 1 bloco, e duas repetições no ponto central, gerando um total de 12 experimentos. Os resultados destes são apresentados na Tabela 5.3.

Em virtude da dificuldade de sedimentação, os sobrenadantes foram coletados com 6 horas, para posterior análise dos parâmetros cor verdadeira e DQO.

Tabela 5.3 - Resultados do planejamento DCCR 2² para as variáveis naturais dosagem de Fe⁺³ e pH.

Ensaio	Variáveis Naturais			Variáveis respostas		
	Dosagem Fe ⁺³	pH	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	3	463	78,96	173	96,49
2	300	5	536	75,66	546	88,94
3	500	3	511	76,79	1300	73,66
4	500	5	508	76,91	1165	76,40
5	260	4	512	76,73	120	97,57
6	540	4	441	79,95	80	98,38
7	400	2,6	520	76,37	1162	76,44
8	400	5,4	626	71,56	555	88,75
9	400	4	425	80,68	120	97,57
10	400	4	420	80,90	130	97,36
11	400	4	415	81,14	84	98,30
12	400	4	407	81,50	84	98,30

Através do software Statistica, foram determinados os efeitos estimados das variáveis independentes sobre as respostas estudadas. Desta forma, foi determinado um modelo estatístico para a remoção de DQO e cor verdadeira para o lixiviado em estudo e faixas de dosagens estabelecidas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Efeitos da dosagem de cloreto férrico e pH e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L) (L)**	0,292129	1,04712
Fe ⁺³ (mg/L) (Q)***	0,043485	-2,58551
pH (L)**	0,019403	-2,87161
pH(Q)***	0,000289	-7,61162
Fe ⁺³ (mg/L) X pH	0,175673	1,96867

* Nível de significância

** (L): efeitos lineares;

*** (Q): efeitos quadráticos.

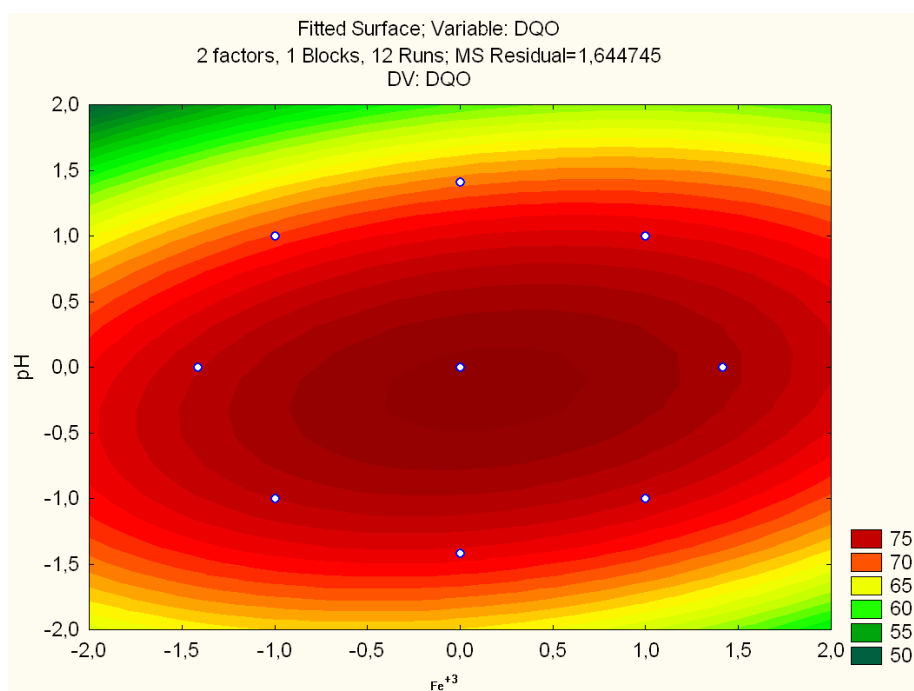
Na equação 2, modelada para a variável remoção de DQO, observa-se que o fator pH apresenta-se com os maiores efeitos sobre as respostas.

$$y (\text{DQO}) = 78,23 + 0,52 (\text{Fe}^{+3}) - 1,29 (\text{Fe}^{+3})^2 - 1,43 (\text{pH}) - 3,80 (\text{pH})^2 + 0,98 (\text{Fe}^{+3} \times \text{pH}) \quad \text{Equação 2}$$

Esse modelo é capaz de explicar aproximadamente 92% ($R^2=0,92$) da variabilidade na remoção de DQO.

As superfícies de contorno e de respostas (apresentadas nas figuras 5.7 e 5.8) demonstram que as maiores remoções (superiores a 75%) ocorreram próximas ao ponto central, ou seja, nos níveis (0) para dosagem de ferro e (0) para pH, os quais referem-se, respectivamente, a 400 mg Fe⁺³/L e 4,0.

Figura 5.7 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de Fe^{+3} (mg/L).

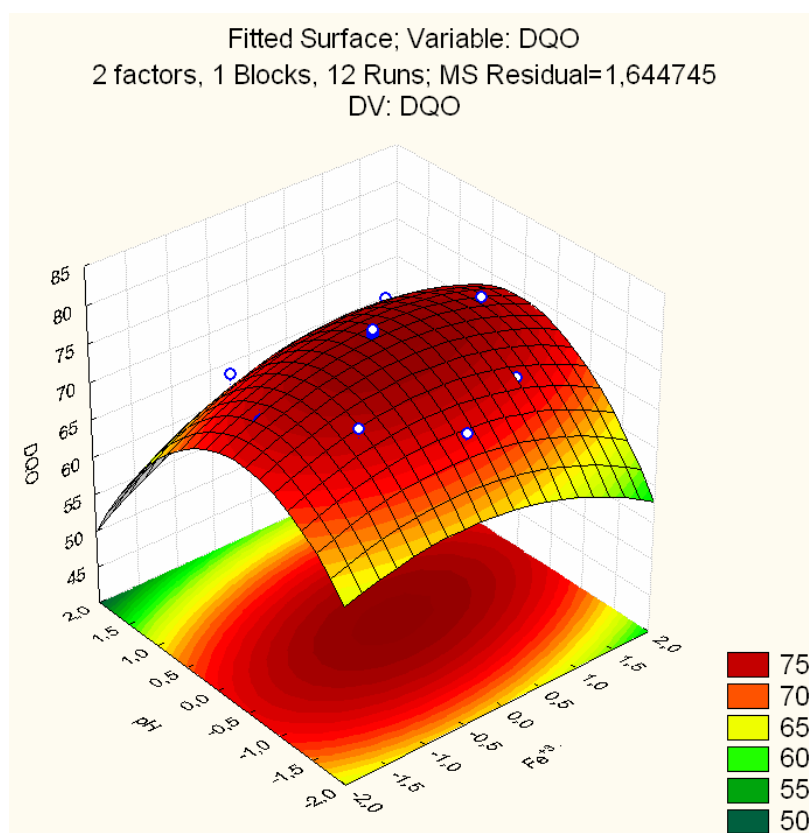


Notadamente, a combinação dos pontos centrais correspondem aos experimentos 9 a 12. Estes apresentaram remoções na faixa de 80,70 a 81,50%.

Autores como Marañon *et al.* (2008), Amaral (2009) e Felici (2010) também puderam determinar através de seus estudos, dosagens ótimas de cloreto férrico em 400 $\text{mgFe}^{+3}/\text{L}$.

Rodrigues (2004) e Amokrane *et al.* (1997) utilizaram pH próximo a 4,0 e neste patamar alcançaram as maiores remoções para os parâmetros estudados. No entanto, há que se considerar que as remoções encontradas por estes autores não foram superiores a 45% e 55%, respectivamente.

Figura 5.8 - Superfície de resposta para a variável remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de Fe^{+3} (mg/L).



Para a variável cor verdadeira, os efeitos determinados foram listados na Tabela 5.5. Já o modelo obtido é apresentado na equação 3, o qual explica aproximadamente 95% das variações de remoção para o parâmetro ($R^2=0,95$).

Tabela 5.5 -Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico e pH e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe^{+3} (mg/L) (L)**	0,5666	0,20745
Fe^{+3} (mg/L) (Q)***	0,9066	-0,05006
pH (L)**	0,0050	1,57997
pH(Q)***	0,0000	-3,91343
Fe^{+3} (mg/L) X pH	0,0398	1,35453

* Nível de significância

** (L): efeitos lineares;

*** (Q): efeitos quadráticos.

$$y \text{ (Cor Verdadeira)} = 98,49 + 0,1 (\text{Fe}^{+3}) + 0,79 (\text{pH}) - 1,96 (\text{pH})^2 + 0,67 (\text{Fe}^{+3} \times \text{pH})$$

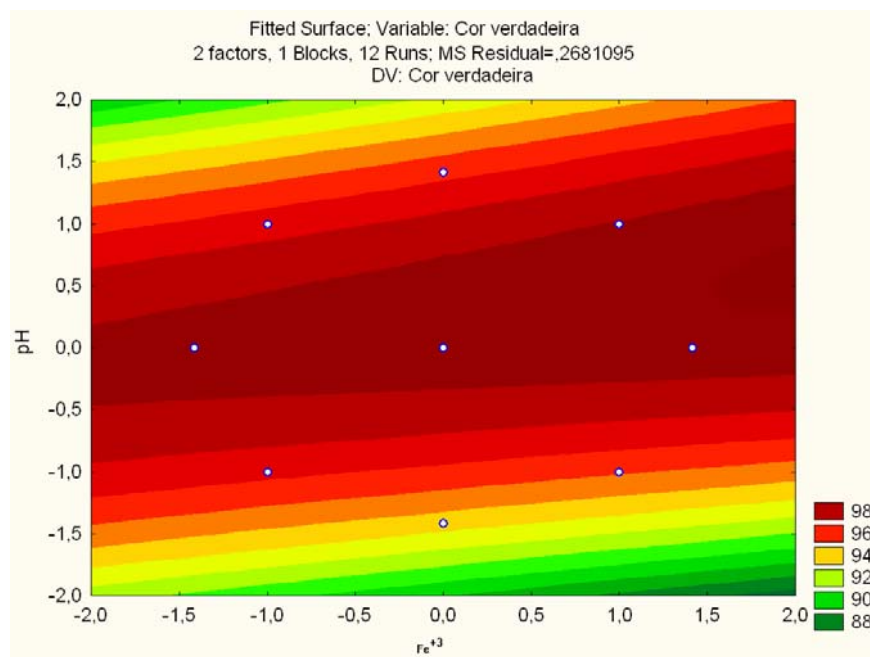
Equação 3

Assim como no modelo anterior, os efeitos da variável pH foram mais significativos sobre as porcentagens de remoção de cor verdadeira.

A influência da dosagem de Fe^{+3} , nas faixas utilizadas, não apresentou efeitos de significativa importância para o modelo. Resultados semelhantes foram encontrados por Felici (2010), o qual apresentou uma equação, sem os termos dosagem de cloreto férrico, com $R^2=0,89$.

Nas figuras 5.9 e 5.10 são apresentadas as superfícies de respostas obtidas para a remoção de cor de acordo com as variáveis e níveis estudados.

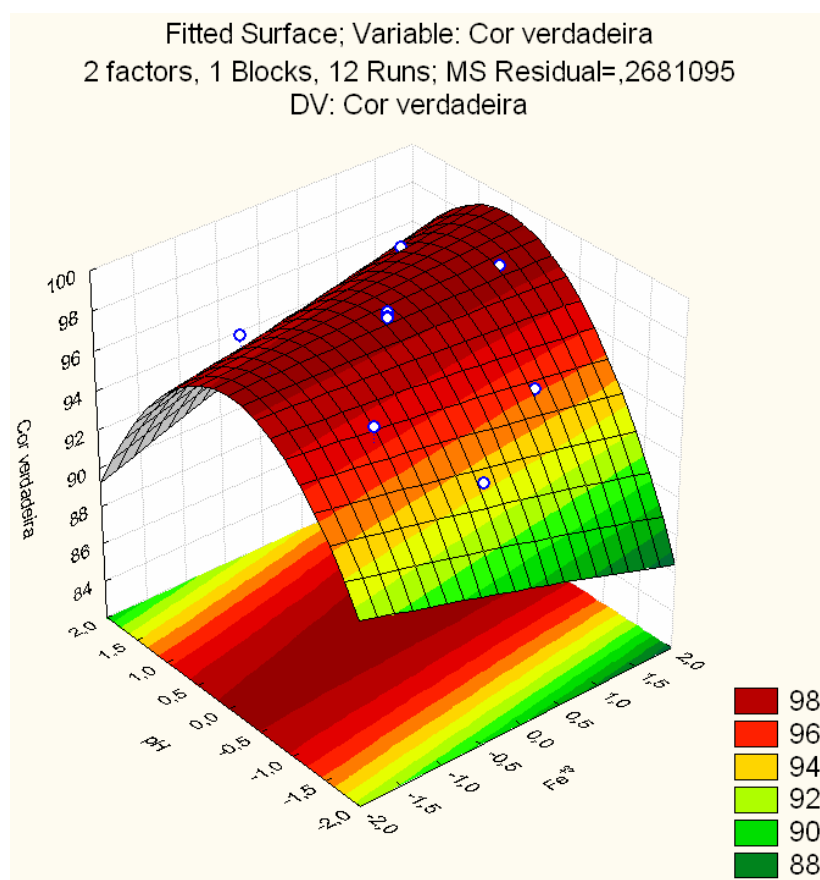
Figura 5.9 - Superfície de contorno para a variável remoção de cor verdadeira em função de pH e dosagem de Fe^{+3} (mg/L).



Ao analisar os resultados apresentados, verifica-se que os melhores foram encontrados quando utilizou-se o pH próximo a 4,0. Já as faixas de dosagens utilizadas não indicaram um ponto de máxima remoção, remetendo a ideia de que a faixa testada já se encontrava otimizada.

Tal afirmativa pode ser confirmada pela análise das remoções apresentadas na Tabela 5.3. Nos ensaios em que o pH foi igual a 4,0, as remoções de cor verdadeira chegaram a 98,30%, mesmo variando-se as dosagens em 260, 400 e 540 mg Fe⁺³/L.

Figura 5.10 - Superfície de resposta para a variável remoção de cor verdadeira em função de pH e dosagem de Fe⁺³ (mg/L)



No entanto, como para a remoção de DQO, a dosagem de coagulante teve influência, convencionou-se que o par ótimo de dosagem foi de 400 mg Fe⁺³/L e pH 4,0.

É importante ressaltar que assim como Felici (2010), que encontrou taxas de sedimentação iguais a 0,0194 cm/min, as taxas de sedimentação encontradas foram muito pequenas ($V_s = 0,02139$ cm/mim), dificultando a aplicação do processo em escala real.

Por tal motivo, são apresentados no item 5.5, os ensaios empregando polieletrólitos com o intuito de aumentar as velocidades de sedimentação.

5.5 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO CATIÔNICO

Após a otimização realizada na etapa anterior, iniciaram-se os experimentos com a adição de polieletrólito ao processo de floculação no tratamento por coagulação-floculação-sedimentação.

Nesta fase inicial, somente o polieletrólito catiônico foi testado. Esta preferência se deu principalmente pelo fato da literatura relatar maior eficiência de remoção de DQO e cor em relação aos demais (BILA, 2000; RODRIGUES, 2004; SILVA, 2002) e pela realização de testes preliminares, nos quais o polímero de carga positiva também foi mais eficiente que os demais.

Como a literatura indica que a adição de polieletrólito pode reduzir a quantidade de dosagem de coagulantes químicos, foi necessário incluir novamente a variável independente dosagem de Fe^{+3} (em mg/L).

Deste modo, realizou-se um planejamento experimental DCCR 2³, com 2 repetições no ponto central, adotando como variáveis independentes a dosagem de Fe^{+3} , o pH e a dosagem de polieletrólito catiônico.

Em função das observações ao longo da sedimentação no equipamento teste de jarros, decidiu-se realizar as coletas dos sobrenadantes dos jarros num tempo de 2 horas de sedimentação, quando o lodo de todos os jarros já estava abaixo do ponto de coleta do equipamento.

Com relação ao pH, foram mantidas as mesmas faixas adotadas anteriormente. Isto se deve ao fato de avaliar possíveis interações com as demais variáveis independentes do processo.

Os resultados deste planejamento são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados do planejamento DCCR 2³ para as variáveis dosagem de Fe⁺³, pH e dosagem de polieletrólito catiônico.

Ensaio	Variáveis Naturais			Variáveis respostas			
	Dosagem Fe ⁺³ (mg/L)	pH	Catiônico (mg/L)	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	200	3	1	500	77,26	259	94,75
2	200	3	3	472	78,55	250	94,93
3	200	5	1	744	66,19	355	92,81
4	200	5	3	640	70,91	230	95,34
5	400	3	1	447	79,68	162	96,72
6	400	3	3	487	77,86	199	95,97
7	400	5	1	556	74,73	120	97,57
8	400	5	3	506	77,00	122	97,53
9	132	4	2	547	75,14	243	95,08
10	468	4	2	410	81,36	47	99,05
11	300	2,32	2	615	72,05	612	87,60
12	300	5,68	2	1000	54,55	1370	72,24
13	300	4	0,32	445	79,77	87	98,24
14	300	4	3,68	410	81,36	67	98,64
15	300	4	2	352	84,00	60	98,58
16	300	4	2	360	83,63	55	98,70
17	300	4	2	365	83,41	53	98,75
18	300	4	2	368	83,73	59	98,61

A análise dos efeitos das variáveis, nas faixas utilizadas, sobre as respostas DQO e cor verdadeira, possibilitou, assim, como no planejamento anterior, a obtenção de modelos e superfícies de resposta e contorno.

Os efeitos que incidem sobre a variável resposta remoção de DQO são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 -Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico, pH e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L) (L)**	0,005185	3,9315
Fe ⁺³ (mg/L) (Q)***	0,447640	-0,8568
pH (L)**	0,000060	-7,9021
pH(Q)***	0,000005	-11,4313
Catiônico (mg/L) (L)**	0,231106	1,3384
Catiônico (mg/L) (Q)***	0,486725	0,7824
Fe ⁺³ (mg/L) X pH	0,043962	3,2227
Fe ⁺³ (mg/L) X catiônico	0,333514	-1,3886
pH X catiônico	0,200623	1,8818

*Nível de significância

** (L): efeitos lineares;

*** (Q): efeitos quadráticos.

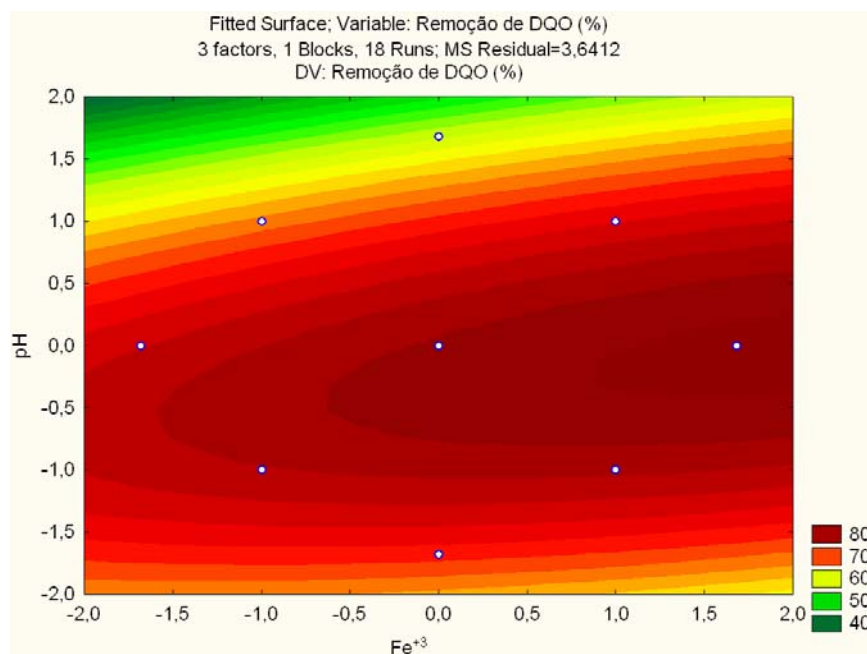
O modelo obtido é apresentado na equação 4, a qual explica aproximadamente 96% das variações de remoção de DQO ($R^2=0,96$)

$$\begin{aligned}
 y (\text{DQO}) = & 80,37 + 1,96 (\text{Fe}^{+3}) - 0,51 (\text{Fe}^{+3})^2 - 3,95 (\text{pH}) \\
 & - 5,79 (\text{pH})^2 + 0,67 (\text{Catiônico}) + 1,61 (\text{Fe}^{+3} \times \text{pH}) \\
 & - 0,69 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Catiônico}) + 0,94 (\text{pH} \times \text{Catiônico})
 \end{aligned}
 \tag{Equação 4}$$

Pela interpretação do modelo, verifica-se que as maiores remoções são obtidas quando as dosagens de ferro situam-se nos níveis (0,0) a (1,0), ou superiores. O mesmo pode ser conferido na superfície de contorno apresentada na Figura 5.11.

Avaliando ainda o modelo apresentado (equação 4), com relação às dosagens de polieletrólito utilizadas, verifica-se uma indicação de que dosagens maiores poderiam proporcionar maiores remoções de DQO.

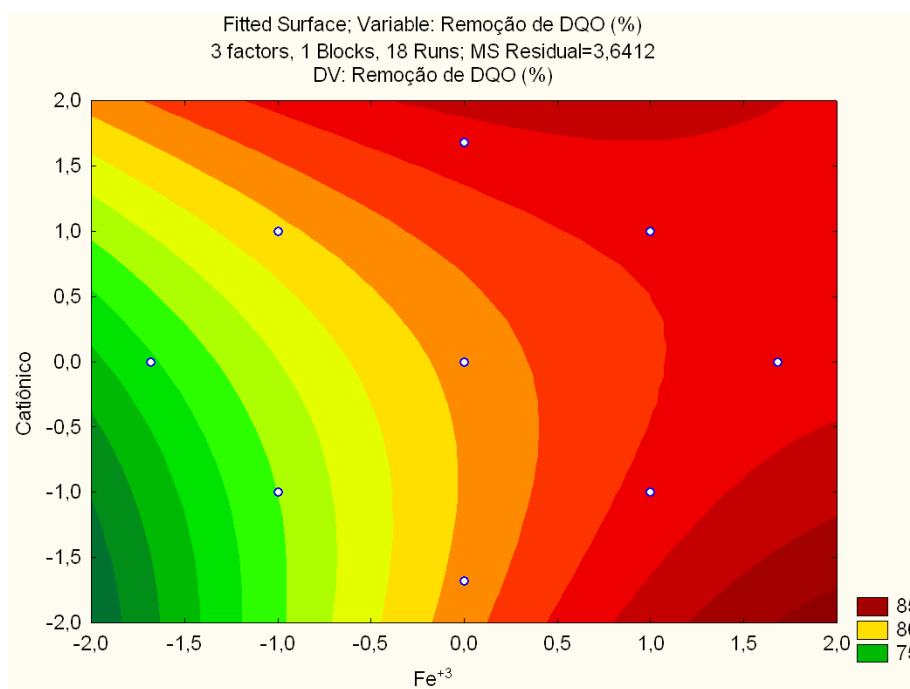
Figura 5.11 - Superfície de contorno em função dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e do pH, no processo físico-químico com adição de polieletrólito catiônico, para a remoção de DQO



Na superfície de contorno, apresentada na Figura 5.12, isto se confirma. Quando utilizadas dosagens de polímero próximas a 1 mg/L, as maiores remoções só puderam ser obtidas com dosagens superiores a 400 mg Fe^{+3} /L; já próximo a dosagens de 3,0 mg/L de polímero, altas eficiências de remoção são encontradas empregando 300 mg Fe^{+3} /L.

A análise do modelo ainda possibilita verificar que o pH apresenta o maior efeito sobre as remoções obtidas. Tal como no planejamento empregando somente cloreto férrico e pH, a condição otimizada foi novamente no pH 4,0, mesmo adicionando o polímero ao processo.

Figura 5.12 - Superfície de contorno em função de dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e polieletrólito catiônico para a remoção de DQO.



Este resultado dá margens à conclusão de que os mecanismos de atuação do polieletrólito não são afetados pelas variações de pH do meio.

Pesquisadores como Eckenfelder (1989) *apud* Eduardo (2007) e Matsumoto & Guilherme (2000), ao buscarem determinar dosagens ótimas de polieletrólito em seus trabalhos, relataram que parâmetros como pH e temperatura podem ser desconsiderados, pois tais polímeros desestabilizariam as partículas do meio fluido de forma satisfatória para faixas largas de pH e temperatura. O mesmo é afirmado por Cavalcanti (2009), ao comentar que a faixa de atuação do polieletrólito catiônico é de 1 a 14.

Deste modo, nos próximos planejamentos com polieletrólitos, o pH não foi variado, sendo adotado o valor ótimo determinado no processo físico químico (pH igual a 4,0).

Para a resposta cor verdadeira, os efeitos e o modelo matemático são apresentados, respectivamente na Tabela 5.8 e na equação 5. O mesmo é capaz de explicar aproximadamente 80% ($R^2=0,80$) das variações de remoção de cor verdadeira.

Tabela 5.8 - Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico, pH e dosagem de polieletrólito catiônico e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L) (L)**	0,299631	2,4352
Fe ⁺³ (mg/L) (Q)***	0,673718	0,9969
pH (L)**	0,134533	-3,6554
pH(Q)***	0,001231	-11,1250
Catiônico (mg/L) (L)**	0,866305	0,3817
Catiônico (mg/L) (Q)***	0,412756	1,9712
Fe ⁺³ (mg/L) X pH	0,739478	0,9878
Fe ⁺³ (mg/L) X catiônico	0,767799	-0,8764
pH X catiônico	0,796497	0,7649

*Nível de significância

** (L): efeitos lineares;

*** (Q): efeitos quadráticos.

$$y (\text{Cor Verdadeira}) = 98,07 + 1,22 (\text{Fe}^{+3}) + 0,49 (\text{Fe}^{+3})^2 - 1,83 (\text{pH}) - 5,56 (\text{pH})^2 + 0,98 (\text{Catiônico})^2 + 0,49 (\text{Fe}^{+3} \times \text{pH}) \quad \text{Equação 5}$$

Assim como no modelo de remoção de DQO (equação 4), os maiores efeitos são do pH.

As superfícies de respostas das figuras 5.13 e 5.14, levam aos mesmos valores otimizados de pH (4,0) e determinam as mesmas tendências para as dosagens de cloreto férrico (em mg Fe⁺³/L) e polímero catiônico, ou seja, próximas e/ou superiores a 300 mg Fe⁺³/L e próximas e/ou superiores a 2,0 mg/L, respectivamente.

Figura 5.13 - Superfície de contorno para a remoção de cor verdadeira em função do pH e dosagem de Fe^{+3} (mg/L).

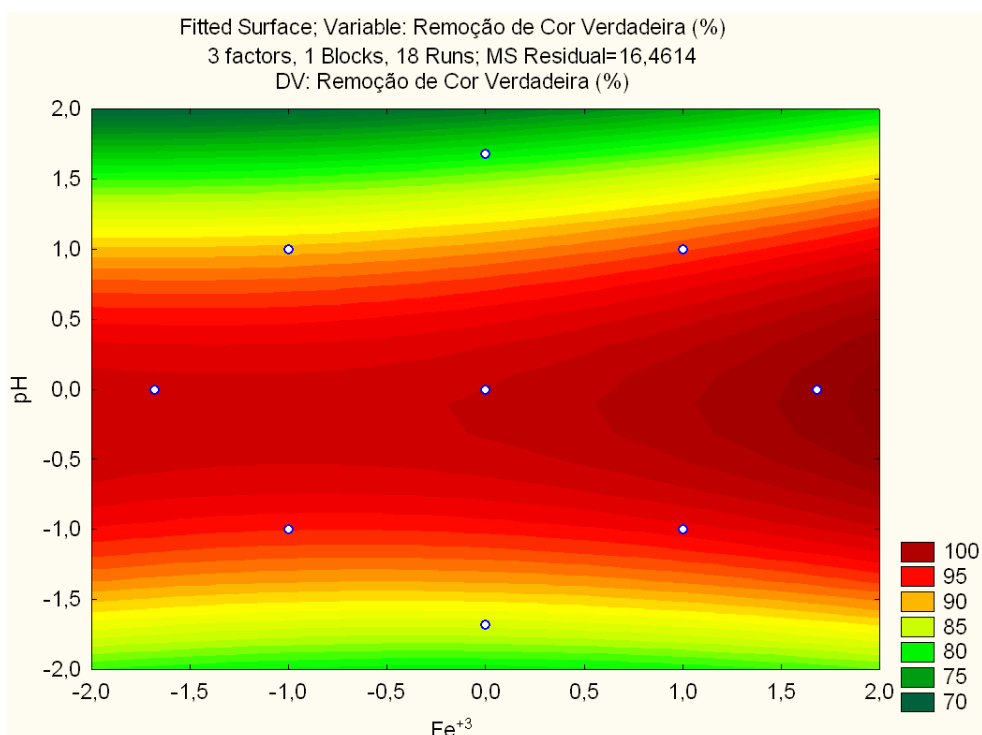
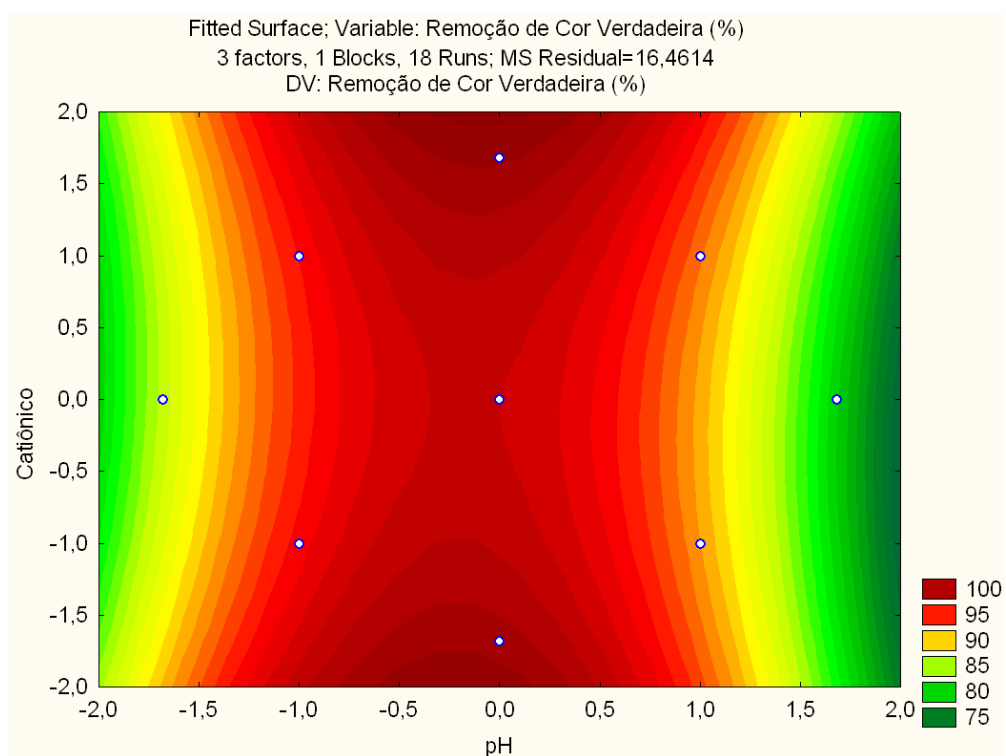


Figura 5.14 - Superfície de contorno para remoção de cor verdadeira em função do pH e dosagem de polieletrólito catiônico (mg/L).



Com a análise dos resultados alcançados das superfícies de respostas já apresentados, e, objetivando a melhoria nas remoções de cor verdadeira e DQO, um novo planejamento 2² foi definido.

Foram definidas novas faixas de variação para as dosagens de ferro e polieletrólito, conforme dados apresentados na Tabela 5.9. O pH foi mantido em 4,0, conforme discutido anteriormente.

Tabela 5.9 - Resultados do planejamento DCCR 2² para as variáveis naturais dosagem de Fe⁺³ e polieletrólito catiônico.

Ensaio	Variáveis Naturais		Variáveis respostas			
	Dosagem Fe ⁺³ (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	2	354	83,91	62	98,54
2	300	4	413	81,23	73	98,52
3	400	2	393	82,14	57	98,85
4	400	4	389	82,32	56	98,86
5	350	3	398	81,91	64	98,70
6	350	3	406	81,54	66	98,66

Para este novo planejamento, os efeitos também foram determinados, conforme Tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.10 - Efeitos da dosagem de cloreto férrico e pH e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L) (L)**	0,129154	-1,25000
pH (L)	0,411392	-0,34091
Fe ⁺³ (mg/L) X pH	0,113120	1,43182

*Nível de significância

** (L): efeitos lineares.

Tabela 5.11 - Efeitos da dosagem de cloreto férrico e pH e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L) (L)**	1,00000	0,00000
pH (L)	0,056124	0,32421
Fe ⁺³ (mg/L) X pH	0,608173	0,02026

*Nível de significância

** (L): efeitos lineares.

A partir destes resultados, os modelos apresentados nas equações 6 e 7 puderam ser obtidos, as quais explicam as variações das respostas em aproximadamente 98,5 % ($R^2=0,98$) para remoção de DQO e 99,2% ($R^2=0,99$) para cor verdadeira.

$$y (\text{DQO}) = 82,39 - 0,62 (\text{Fe}^{+3}) - 0,17 (\text{Catiônico}) + 0,72 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Catiônico}) \quad \text{Equação 6}$$

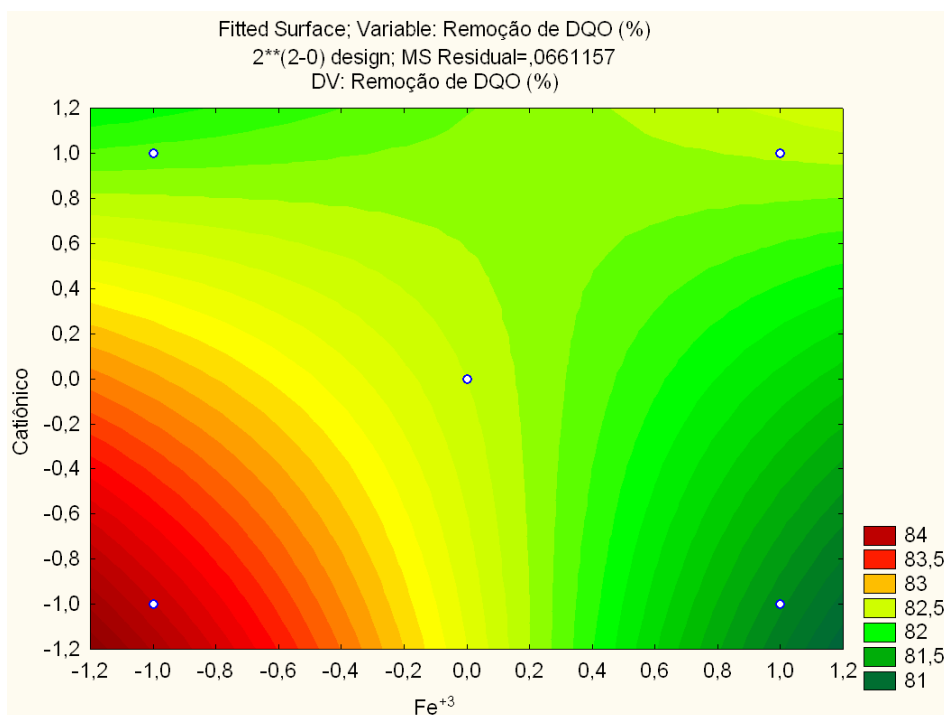
$$y (\text{Cor Verdadeira}) = 98,69 + 0,16 (\text{Catiônico}) + 0,01 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Catiônico}) \quad \text{Equação 7}$$

Como pôde-se observar nos efeitos e nos modelos de equação apresentados, as variáveis dosagem de ferro e polieletrólito catiônico não surtiram efeitos significativos sobre as respostas. Tal fato pode ser explicado pelas faixas utilizadas durante o planejamento; pois como já se encontravam num nível ótimo, houve pouca diferença entre as eficiências de remoção encontradas.

Tal hipótese pode ser confirmada através da superfície de contorno, apresentadas nas figura 5.15.

Através da Figura 5.15 verifica-se uma tendência a se obter maiores remoções quando da combinação dos níveis (-1) e (-1), o que representariam, as variáveis descodificadas 300 mg Fe⁺³/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico.

Figura 5.15 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO em função da dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e polieletrólito catiônico (mg/L).



Para a remoção de cor verdadeira, em especial, as variações obtidas foram ínfimas (de 98,5 a 98,9%), de modo que se pode definir, dentre os níveis testados para dosagem de ferro (em mg Fe^{+3} /L) e polieletrólito, a melhor combinação pelos dois pontos de mínimo (300 mg Fe^{+3} /L e 2,0 mg/L de polieletrólito) por representar menores gastos pelo uso de produtos químicos

Com estes valores, foram obtidas remoções de aproximadamente 84% para DQO e 98,5% para cor verdadeira, representando um efluente com características de 350 mg O_2 /L para DQO e 62 Pt/Co para Cor verdadeira.

O valor definido para polieletrólito está relativamente menor que o apresentado por Bila *et al.* (2005), que em ensaios de coagulação-floculação-sedimentação, encontrou como melhor dosagem valores de 3,0 mg/L. Empregando cloreto férrico como coagulante, na dosagem de 700 mg Fe^{+3} /L, os autores obtiveram remoções de aproximadamente 43% para DQO. A diferenciação existente entre os valores encontrados neste estudo pode ser explicada pelo fato de que naquele o tratamento físico-químico foi empregado como primário, para posteriormente realizar-se o tratamento biológico.

Silva (2002) também empregou as técnicas de coagulação-floculação-sedimentação utilizando dosagens de 3,0 mg/L de polieletrólito catiônico e 700 mg/L de sulfato de alumínio, obtendo índices de redução de DQO em torno de 27% e de 69% para cor.

Com a adição de polieletrólito ao processo de floculação, pode-se observar uma melhora significativa na velocidade de sedimentação que passou de 0,02139 cm/min para 0,064 cm/min, praticamente triplicando.

Esta melhora na taxa de sedimentação representou ganhos menores que os obtidos por Sletten *et al.* (1995), que observaram um aumento na velocidade de 5 a 10X. No entanto, as dosagens de polieletrólito utilizados por estes autores foram de 20 mg/L.

5.6 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO NÃO IÔNICO

Para o polieletrólito não iônico foi realizado um planejamento 2², empregando as variáveis dosagens de polímero e cloreto férrico (em mg Fe⁺³/L). Devido aos resultados e discussão apresentados no item 5.5, empregou-se, para o pH, o valor otimizado igual a 4,0.

Na tabela 5.12 são apresentados os resultados destes ensaios.

Tabela 5.12 - Resultados do planejamento DCCR 2² para as variáveis dosagem de Fe⁺³ e dosagem de polieletrólito não iônico.

Ensaio	Variáveis Naturais		Variáveis respostas			
	Dosagem Fe ⁺³ (mg/L)	Polieletrólito não iônico (mg/L)	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	1	411	81,32	69	98,60
2	300	3	395	82,05	68	98,33
3	400	1	380	82,73	55	98,30
4	400	3	390	82,27	57	98,56
5	350	2	384	82,55	64	98,42
6	350	2	389	82,32	63	98,40

Observando-se os resultados obtidos, observa-se que as faixas de remoções dos parâmetros encontram-se próximas às encontradas nos ensaios em que foi empregado polieletrólito catiônico.

Os efeitos para a variável remoção de DQO foram determinados, nos níveis e faixas testados para dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e dosagem de polieletrólito não iônico (mg/L), conforme Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe^{+3} (mg/L)	0,552050	0,13636
Não iônico (mg/L)	0,123472	0,81818
Fe^{+3} (mg/L) X não iônico	0,169049	-0,59091

*Nível de significância

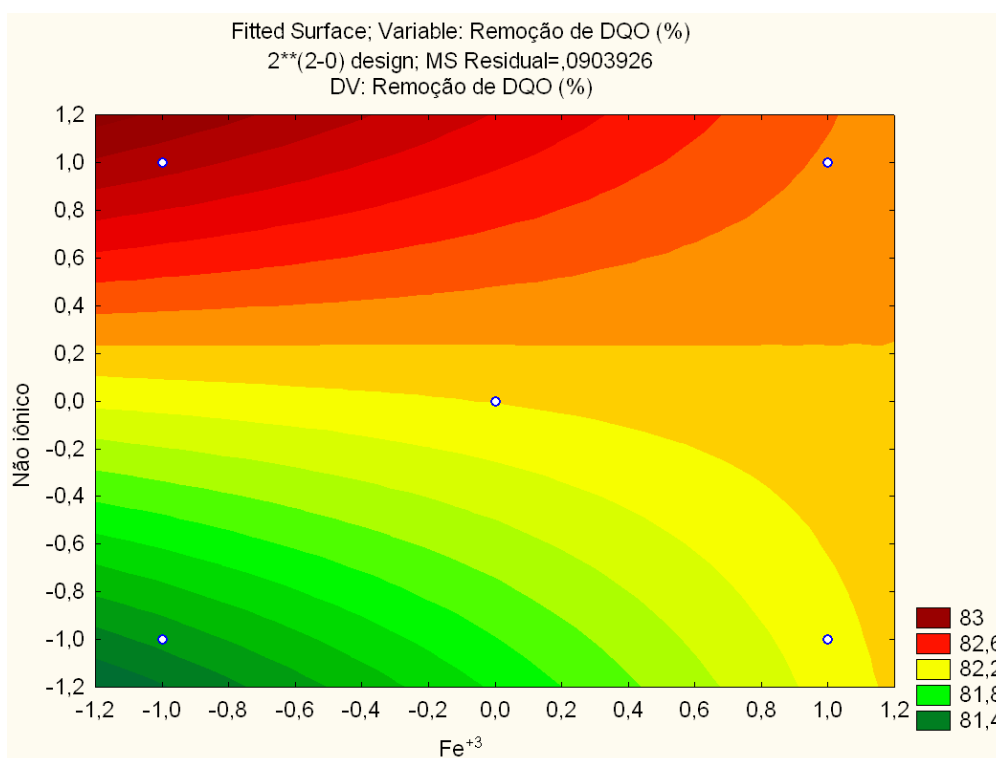
Através da análise destes efeitos, observa-se que ambas as variáveis independentes, bem como a interação existente, não apresentaram significância estatística sobre a resposta encontrada. Isto, porém, não significa que tanto o coagulante e o polímero utilizados sejam dispensáveis ao processo; mas sim que os pequenos efeitos observados das variações de Fe^{+3} (mg/L) e polieletrólito não iônico nas eficiências encontradas permitem afirmar que as faixas utilizadas para ambas as variáveis já se encontravam num patamar ótimo.

O modelo obtido é apresentado na equação 8, a qual explica aproximadamente 98% das variações de remoção de DQO ($R^2=0,98$).

$$y (\text{DQO}) = 82,09 + 0,06 (\text{Fe}^{+3}) + 0,41 (\text{Não iônico}) - 0,29 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Não iônico}) \quad \text{Equação 8}$$

Pela interpretação do modelo, verifica-se uma tendência a se obter maiores remoções do parâmetro quando utilizados valores maiores a 3,0 mg/L de polieletrólito não iônico. O mesmo pode ser conferido na superfície apresentada na Figura 5.16.

Figura 5.16 - Superfície de contorno para a variável remoção de DQO (%) em função da dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e polieletrólito não-iônico.



Através destas figuras, observa-se que as remoções encontradas estão muito próximas umas das outras e apresentam-se superiores a 81%.

No entanto, nos níveis (-1) para dosagem de ferro e (+1) para dosagem de polieletrólito, os quais se referem, respectivamente, a 300 mg Fe^{+3} /L e 3,0 mg/L, é mostrada uma tendência à melhoria das remoções, com índices próximos a 83%.

Para a variável cor verdadeira, os efeitos determinados foram listados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Efeitos das variáveis dosagem de ferro e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L)	0,608173	-0,01013
Não iônico (mg/L)	0,035974	0,25329
Fe ⁺³ (mg/L) X não iônico	0,280438	-0,03040

*Nível de significância

A análise dos efeitos permite afirmar que a variável dosagem de polieletrólito não iônico apresentou significância. Embora todos os efeitos das variáveis estudadas tenham apresentado pequenos efeitos, a mesma consideração feita anteriormente aos efeitos das variáveis sobre a resposta remoção de DQO pode ser aplicada à remoção de cor verdadeira.

O modelo obtido é apresentado na equação 9, o qual explica aproximadamente 99,7% das variações de remoção de cor verdadeira ($R^2=0,99$).

$$y (\text{Cor verdadeira}) = 98,73 - 0,005 (\text{Fe}^{+3}) + 0,12 (\text{Não iônico}) - 0,01 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Não iônico}) \quad \text{Equação 9}$$

Pela interpretação do modelo, nota-se, que o efeito das dosagens de ferro tende à linearidade quando da utilização das faixas definidas; ou seja, não há diferenciação das eficiências encontradas, de modo que tanto para as dosagens de 300, 350 ou 400 mg Fe⁺³/L, os resultados foram semelhantes. Assim, por questões econômicas, optou-se por utilizar-se as menores dosagens.

Com relação às dosagens de polieletrólito, percebe-se uma tendência à utilização do ponto de máximo.

Já para as dosagens de polieletrólito não-iônico, percebe-se que as maiores remoções ocorreram quando da utilização do maior nível testado, neste caso 3,0 mg/L.

No entanto, conforme mencionado no capítulo materiais e métodos, objetivando-se investigar uma tendência de melhoria nas variáveis respostas com possíveis diminuições da dosagem de cloreto férrico e aumento de dosagem de polieletrólito, foram realizados novos ensaios denominados *Steepest ascent*. Este

objetiva simplesmente explorar as condições dos níveis para verificações de possíveis melhorias nas respostas encontradas.

Deste modo, foram combinadas dosagens iguais e inferiores a 300 mg Fe⁺³/L com dosagens iguais e superiores a 3mg/L de polieletrólito não iônico.

Também foram realizadas duas repetições no melhor ponto (300 mg Fe⁺³/L x 3mg/L de polieletrólito) para verificar-se a reprodutibilidade dos resultados.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Resultados do *steepest ascent* para as variáveis naturais dosagem de Fe⁺³ e polieletrólito não iônico.

Ensaio	Variáveis Naturais		Variáveis respostas			
	Dosagem Fe ⁺³ (mg/L)	Polieletrólito não iônico (mg/L)	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	3	392	82,18	57	98,85
2	300	3	382	82,63	60	98,78
3	300	3,5	400	81,82	61	98,76
4	275	4,0	405	81,59	70	98,58
5	275	4,5	380	82,72	70	98,58
6	250	4,5	412	81,27	68	98,43

A repetição do ponto 300 mg Fe⁺³/L e 3,0 mg/L polieletrólito não iônico comprovou a reprodutibilidade dos resultados, pois as remoções foram próximas às encontradas no planejamento experimental realizado.

No entanto, como a diferença entre as remoções obtidas foi ínfima em especial para cor (que variaram entre 98,5 a 98,9%) pode-se definir a melhor dosagem pela combinação dos dois pontos (300 mg Fe⁺³/L e 3,0 mg/L de polieletrólito) por representar menores gastos pelo uso de produtos químicos e ter apresentado menor tempo de sedimentação. Desta forma, através do processo de coagulação-floculação-sedimentação pode-se produzir um efluente com DQO de 395 mg O₂/L e Cor verdadeira de 68 Pt/Co.

Amokrane *et al.* (1997) empregou a técnica de coagulação-floculação-sedimentação e observou que dentre os três tipos de polieletrólito, os que obtiveram melhores respostas foram resultantes da combinação de polieletrólitos não iônicos com sais de ferro ou aniônico com sais de alumínio. Mais especificamente com relação ao emprego dos polímeros sem carga, os autores realizaram experimentos variando suas dosagens de 0 a 90 mg/L e determinaram

como ponto ótimo concentrações iguais a 40 mg/L. Para o coagulante, foram utilizadas dosagens de 1954 mg Fe⁺³/L.

Empregando tais valores, os pesquisadores obtiveram remoções de aproximadamente 55% de DQO, valores bem abaixo aos encontrados nesta pesquisa, cujos resultados encontraram-se sempre superiores a 80% empregando somente 300 mg Fe⁺³/L e 3,0 mg/L de polímero de mesma carga. Após a realização dos experimentos, os autores também verificaram melhorias com relação às taxas de sedimentação após a adição dos polieletrólitos. O mesmo verificou-se neste trabalho, já que a velocidade de sedimentação (Vs) obtida nesta fase, praticamente triplicou quando comparada à Vs do processo sem a adição de polímero.

5.7 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COM APLICAÇÃO DE POLIELETRÓLITO ANIÔNICO

A fim de avaliar as dosagens de polieletrólito aniônico e verificar a influência do mesmo sobre a eficiência de remoção de DQO e cor verdadeira no processo de tratamento físico-químico, utilizou-se um planejamento 2², com duas repetições no ponto central, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 - Resultados do planejamento DCCR 2² para as variáveis dosagem de Fe⁺³ e dosagem de polieletrólito aniônico.

Ensaio	Variáveis Naturais		Variáveis respostas			
	Dosagem Fe ⁺³ (mg/L)	Polieletrólito aniônico (mg/L)	DQO	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	1	554	74,82	65	98,68
2	300	3	529	75,95	66	98,66
3	400	1	402	81,72	48	99,02
4	400	3	396	82	58	98,82
5	350	2	415	81,13	56	98,86
6	350	2	411	81,31	61	98,76

Ao analisar os resultados apresentados observa-se que as remoções de cor verdadeira encontram-se próximas às faixas obtidas pela aplicação dos polieletrólitos anteriores (catiônico e não iônico). No entanto, com relação à remoção de DQO, os pontos com menores dosagens de Fe⁺³ (mg/L) obtiveram eficiências inferiores quando comparadas às mesmas dosagens de coagulante utilizadas nos experimentos anteriores.

Os efeitos para a variável resposta remoção de DQO foram listados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Efeitos das variáveis dosagem de cloreto férrico e dosagem de polieletrólito e suas interações sobre a variável resposta remoção de DQO.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L)	0,114906	0,70455
Aniônico (mg/L)	0,012634	6,47727
Fe ⁺³ (mg/L) X aniônico	0,184220	-0,43182

*Nível de significância

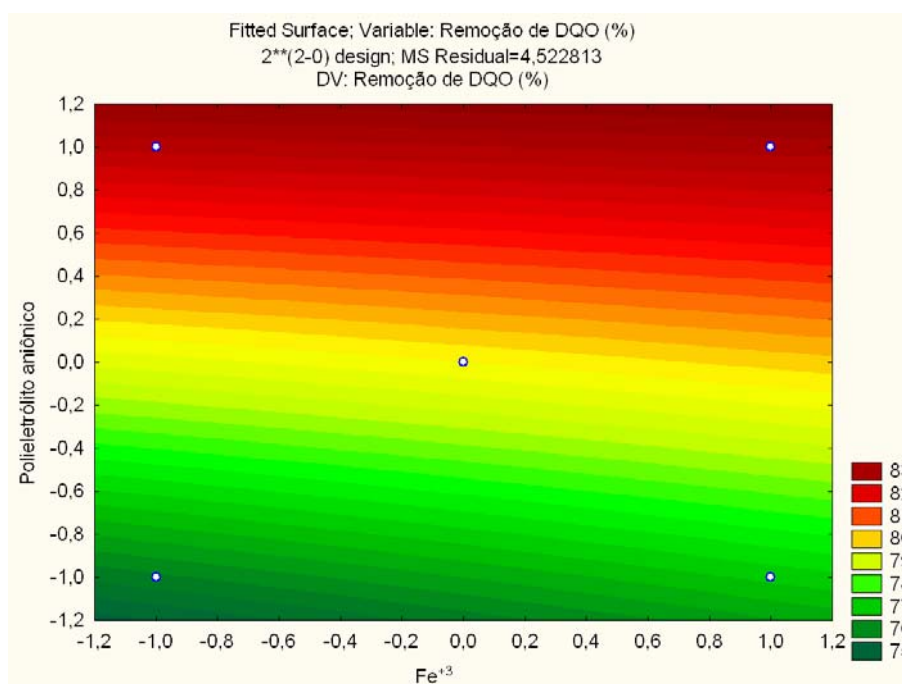
Através dos efeitos apresentados, observa-se que a variável independente polieletrólito aniônico apresenta significância estatística sobre a resposta encontrada. Já a variável dosagem de ferro e a interação existente não apresentaram significância estatística sobre a resposta remoção de DQO.

O modelo obtido é apresentado na equação 10, a qual explica aproximadamente 98% das variações de remoção de DQO ($R^2=0,98$).

$$y (\text{DQO}) = 78,62 + 0,35 (\text{Fe}^{+3}) + 3,23 (\text{Aniônico}) - 0,21 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Aniônico}) \quad \text{Equação 10}$$

A superfície de resposta para o ensaio é apresentada na Figura 5.17.

Figura 5.17 - Superfície de contorno do experimento para variável remoção de DQO em função da dosagem de Fe^{+3} (mg/L) e polieletrólito aniônico



A interpretação do modelo e da superfície de resposta permite verificar uma tendência a se obter maiores remoções do parâmetro quando utilizados valores próximos a 3,0 mg/L de polieletrólito aniônico. Em relação a dosagem de ferro, observa-se um efeito linear sobre as remoções de DQO.

Para a variável remoção de cor verdadeira os efeitos são listados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Efeitos das variáveis dosagem de ferro e dosagem de polieletrólito aniônico e suas interações sobre a variável resposta remoção de cor verdadeira.

Fatores	p-valor*	Efeitos
Fe ⁺³ (mg/L)	0,363710	-0,11145
Aniônico (mg/L)	0,175480	0,25329
Fe ⁺³ (mg/L) X aniônico	0,423953	-0,09119

*Nível de significância

O modelo obtido é apresentado na equação 11, a qual explica aproximadamente 94% das variações de remoção de cor verdadeira ($R^2=0,94$).

$$y (\text{Cor verdadeira}) = 98,80 - 0,06 (\text{Fe}^{+3}) + 0,13 (\text{Aniônico}) - 0,04 (\text{Fe}^{+3} \times \text{Aniônico}) \quad \text{Equação 11}$$

Analisando-se o modelo proposto e as remoções de cor verdadeira apresentadas na Tabela 5.16, verifica-se que as maiores eficiências são obtidas quando da combinação das dosagens de 300 mg Fe⁺³/L e 3,0 mg/L de polieletrólito aniônico, resultando em eficiências de remoção de aproximadamente 76% para DQO e 98,7% para cor verdadeira .

Em seus estudos, Tatsi *et al.* (2003), obtiveram remoções superiores a 80% para DQO. No entanto, para obtenção deste índice, foram empregadas dosagens de coagulante e polímero muito superiores às utilizadas neste estudo (2000 mg Fe⁺³/L de cloreto férrico e 1500 mg/L de polieletrólito aniônico).

Sarasa *et al.* (2006) também aplicaram em suas pesquisas polieletrólito com carga negativa, empregando, para tanto, uma dosagem de 2 mg/L aliada a 1378 mg Fe⁺³/L em pH igual a 12. Nestas condições foi alcançada a remoção máxima de DQO com índices próximos a 43%. Os autores ainda testaram o pré-tratamento da amostra do lixiviado com o processo de foto fenton, alcançando eficiência de remoção de 77%.

Já Telles (2010) pesquisou o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação do lixiviado da CTR de Nova Iguaçu (RJ) empregando cloreto férrico, sulfato de alumínio e tanino. Dentre estes, o que apresentou melhor eficiência

(remoção máxima de 30% de DQO) foi o coagulante orgânico aliado ao polieletrólito aniônico.

Neste sentido, esta pesquisa obteve índices de remoção semelhantes aos encontrados por estes pesquisadores utilizando dosagens menores de ferro e mantendo pH igual a 4,0 e empregando como tratamento primário um processo biológico por lodo ativado.

Com relação à velocidade de sedimentação, observou-se que o efeito do polímero aniônico sob o tempo de sedimentação foi semelhante às reduções proporcionadas pelos polieletrólitos testados anteriormente, de modo que o tempo utilizado também para estes testes foi de 2 horas.

5.8 ANÁLISES DE FERRO

Com o intuito de verificar a adequabilidade do efluente tratado à legislação ambiental vigente para o parâmetro ferro remanescente do tratamento físico-químico, foram realizadas as análises, conforme apresentado na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Ferro residual no efluente do processo de coagulação-floculação-sedimentação dos experimentos realizados.

Ensaio	Dosagem (mg Fe ⁺³ /L)	pH de coagulação	Polieletrólito utilizado	Dosagem polieletrólito (mg/L)	Ferro Residual (mg Fe/L)
1	300	3	--	--	17,48
2	300	5	--	--	2,44
3	500	3	--	--	18,43
4	500	5	--	--	2,59
5	260	4	--	--	3,44
6	540	4	--	--	9,97
7	400	2,6	--	--	55,01
8	400	5,4	--	--	1,00
9	400	4	--	--	8,90
10	200	3	Catiônico	1,0	61,26
11	200	3	Catiônico	3,0	59,29
12	200	5	Catiônico	1,0	43,05
13	200	5	Catiônico	3,0	4,27

14	400	3	Catiônico	1,0	43,40
15	400	3	Catiônico	3,0	40,28
16	400	5	Catiônico	1,0	2,19
17	400	5	Catiônico	3,0	5,87
18	132	4	Catiônico	2,0	18,49
19	468	4	Catiônico	2,0	22,65
20	300	2,3	Catiônico	2,0	57,14
21	300	5,7	Catiônico	2,0	2,16
22	300	4	Catiônico	0,3	18,94
23	300	4	Catiônico	3,7	19,50
24	300	4	Catiônico	2,0	11,75
25	300	4	Catiônico	3,0	11,30
26	300	4	Catiônico	4,0	11,05
27	300	4	Catiônico	5,0	11,13
28	300	4	Não iônico	1,0	16,38
29	300	4	Não iônico	3,0	13,87
30	400	4	Não iônico	1,0	15,06
31	400	4	Não iônico	3,0	14,41
32	350	4	Não iônico	2,0	14,6
33	300	4	Aniônico	1,0	15,1
34	300	4	Aniônico	3,0	16,11
35	400	4	Aniônico	1,0	12,18
36	400	4	Aniônico	3,0	16,55
37	350	4	Aniônico	2,0	17,85

De acordo com a resolução CONAMA 430/2011, o limite de lançamento de ferro dissolvido na amostra deve ser de no máximo 15 mg/L. Desta forma, verifica-se através da Tabela 5.19, que alguns ensaios apresentam-se com concentrações de ferro residual acima do permissível para lançamento.

Em geral, nos ensaios em que altas concentrações de coagulante foram utilizados aliados a valores de pH baixo, os valores residuais apresentam-se muito acima a esse limite.

Através dos resultados encontrados, pôde-se observar a grande influência do pH sobre a concentração de ferro solúvel. Essa relação já havia sido relatada por Amirtharajah e Mills (1982), os quais elaboraram o diagrama de

coagulação para remoção de turbidez com cloreto férrico. Através deste (apresentado na Figura 3.9 do Capítulo 3), é possível observar que a forma predominante do ferro solubilizado em amostras aquosas com pH inferior a 4,0 é Fe^{+3} . Verifica-se também que dentro desta faixa de pH, quanto mais ácida a amostra, maiores concentrações (mol/L) da espécie férrica estará presente.

Já quando o pH encontra-se mais próximo a 5,0, as concentrações de ferro residual são muito abaixo daquelas encontradas em ensaios utilizando-se pH ácido, mesmo quando usada a mesma dosagem de coagulante, o que pode ser verificado notadamente pelos ensaios 20 e 21. Nestes, as condições utilizadas para dosagem de cloreto férrico (em mg Fe^+/L) e polieletrólito catiônico são as mesmas, no entanto, a diferenciação entre os pHs gerou valores muito diferentes entre si com relação ao residual de ferro, já que no pH igual a 2,3, tal valor era de 57,14 mg Fe/L e no ensaio com pH de 5,3 foi de 2,16 mg Fe/L.

O ensaio 24, que corresponde ao experimento que obteve as maiores remoções de DQO e cor verdadeira (dosagem de 300 mg Fe^{+3}/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico), apresentou concentrações iguais a 11,75 mg Fe/L, estando, deste modo, na faixa permitida de lançamento de efluentes preconizados pela legislação para o parâmetro ferro.

5.9 TESTES DE CLARIFICAÇÃO E ADENSAMENTO POR GRAVIDADE

A fim de verificar a influência e eficiência da aplicação de polieletrólito ao processo de sedimentação do lodo gerado no tratamento físico-químico, foram realizados quatro ensaios com os melhores pontos de remoção das variáveis respostas para cada uma das condições de experimentos anteriormente apresentadas.

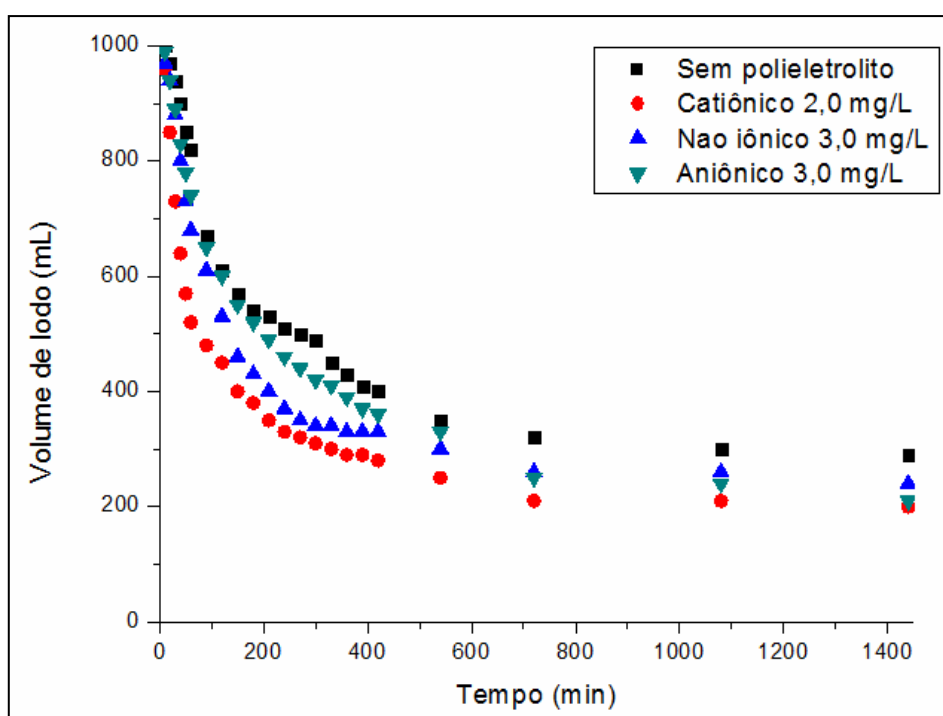
Na tabela 5.20, são apresentadas as condições dos testes realizados.

Tabela 5.20 - Ensaios realizados para determinação das melhores condições de sedimentação do lodo.

Ensaio de sedimentação	Fe ⁺³ (mg/L)	Polieletrólito utilizado	Dosagem polieletrólito (mg/L)
1	400	--	--
2	300	Catiônico	2,0
3	300	Não iônico	3,0
4	300	Aniônico	3,0

Durante a realização dos ensaios, foram monitorados os volumes de flocos adensados ao longo do tempo, possibilitando a obtenção dos gráficos apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 - Curvas da interface clarificação/adensamento por gravidade em função do tempo de sedimentação na ausência de polieletrólito e presença de polieletrólitos catiônico, não iônico e aniônico.



Através da figura 5.18 verifica-se que a adição de polieletrólitos ao processo de floculação no tratamento físico-químico do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário de Rolândia – PR promoveu significativas melhorias à etapa de sedimentação. Comparando-se as curvas de sedimentação para os quatro ensaios

realizados, observa-se que o ensaio 1 (que se caracteriza pela ausência de polieletrólitos), apresentou-se com o menor volume sedimentado, mesmo empregando-se maiores dosagens de coagulante.

Zhang *et al.* (2005) também efetuaram testes para verificar a influência de polieletrólitos no processo de sedimentação de lixiviado pré-tratado pelo processo oxidativo fenton. Os autores observaram que com a adição de 0,5 mg/L de polieletrólito aniônico, o volume de lodo diminuía aproximadamente 50% do volume inicial em apenas 3 minutos e que o volume final de lodo (tempo de sedimentação de 60 minutos) reduzia-se a 28% da amostra inicial; em contrapartida, na ausência do mesmo, em 3 minutos de sedimentação, o volume de lodo havia diminuído somente 5% e o volume final de lodo era de aproximadamente 37%.

Nesta pesquisa, em específico, pôde-se observar, no menor tempo monitorado (10 minutos), a ausência de sedimentação do lodo no ensaio realizado sem polieletrólito (ensaio 1), ao passo que nos demais, já ocorriam reduções de aproximadamente 4%, 3% e 1% do volume inicial utilizado (1L), respectivamente, para os ensaios 2, 3 e 4.

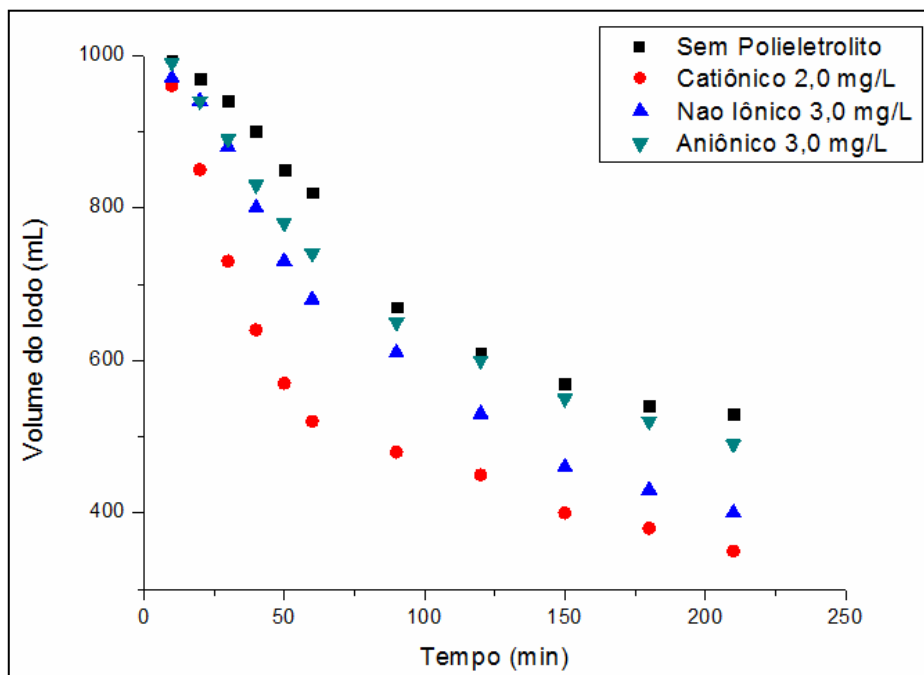
Em 60 minutos, as reduções alcançaram índices próximos a 18%, 48%, 39% e 26%, respectivamente, para os ensaios 1, 2, 3 e 4.

As velocidades de sedimentação, referentes a clarificação do sistema, puderam ser determinadas ao se traçar uma reta tangente à curva de sedimentação de cada experimento, sendo desconsiderada a influência do adesamento. Os valores encontrados para cada situação são:

- Sem polieletrólito: 0,089 cm/min.
- Polieletrólito catiônico 2,0 mg/L: 0,280 cm/min.
- Polieletrólito não iônico 3,0 mg/L: 0,137 cm/min.
- Polieletrólito aniônico: 3,0 mg/L: 0,105 cm/min.

Na figura 5.19 são apresentadas as curvas de clarificação que permitiram determinar as respectivas velocidades relacionadas.

Figura 5.19 - Curvas de clarificação por gravidade em função de tempo de sedimentação para as condições testadas.



Através destes dados, observa-se que a velocidade de clarificação do experimento que emprega polieletrólito catiônico é muito superior às dos demais experimentos, chegando a ser 3,0 vezes superior a velocidade encontrada quando não se empregou polieletrólito.

Deste modo e analisando-se as reduções, as curvas apresentadas nas figuras 5.18 e 5.19 e as velocidades obtidas, observa-se que o polieletrólito catiônico (ensaio 2) foi o que apresentou maior eficiência no processo de sedimentação.

É importante ressaltar que, ao final de 24 horas, os ensaios nos quais foram empregados polieletrólito obtiveram reduções próximas, com volumes finais de lodo variando de 200 mL (ensaio 2) a 250 mL (ensaio 3). Já no ensaio sem a presença de polieletrólito, o volume final registrado foi de 290 mL.

Dentre os ensaios com aplicação de polieletrólito, há que se considerar que o polímero catiônico (ensaio 2) foi o que apresentou-se com menor volume de lodo compactado em todos os períodos analisados. Comparando-se os volumes finais deste ao ensaio 1, pode-se verificar que o uso de polieletrólito catiônico promoveu a redução de aproximadamente 30% do volume final de lodo após 24 horas de sedimentação. Tais resultados mostraram-se superiores aos

descritos por Tatsi *et al.* (2003) e Aguilar *et al.* (2002), os quais observaram reduções de aproximadamente 10% do volume final do lodo quando o polieletrólito é adicionado.

Autores Ntampou *et al.* (2006), ao realizarem ensaios de tratabilidade de lixiviado de aterro de RSU's pelos processos ozonização seguido da coagulação-floculação-sedimentação, também confirmam que o polímero de carga positiva apresentaram-se mais eficientes para tal parâmetro.

Após a verificação da influência causada pelo polieletrólito ao processo de sedimentação e até mesmo no volume final de lodo gerado, bem como a identificação de que o polieletrólito catiônico foi mais eficiente para tanto, foram realizados novos experimentos aumentando as suas dosagens deste polímero para verificar se haveria influência na sedimentação.

5.9.1 TESTES DE SEDIMENTAÇÃO DOS LODOS UTILIZANDO POLIELETRÓLITO CATIÔNICO

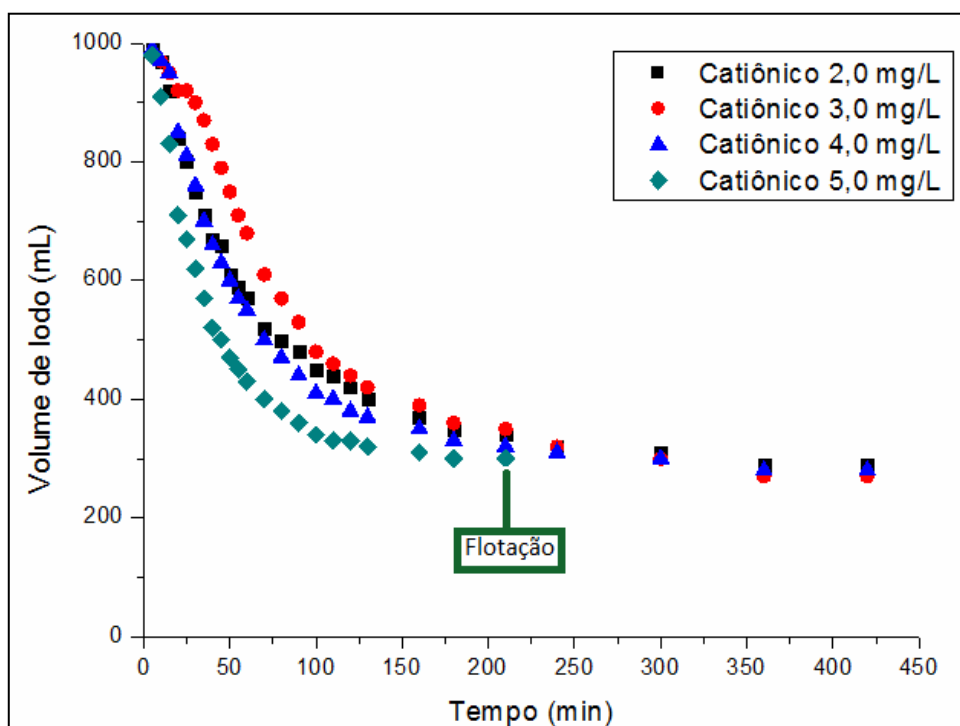
Através da escolha prévia do polieletrólito catiônico foram realizados novos ensaios através do teste de jarros para determinação das curvas de sedimentação. Para tanto, foram realizados mais quatro ensaios conforme apresentado na tabela 5.21.

Tabela 5.21 - Ensaios realizados para otimização da sedimentação do lodo quando aplicado polieletrólito catiônico.

Ensaio de sedimentação	Fe⁺³ (mg/L)	Dosagem polieletrólito (mg/L)
C1	300	2,0
C2	300	3,0
C3	300	4,0
C4	300	5,0

As curvas de adensamento do lodo para os ensaios realizados são apresentadas na figura 5.20.

Figura 5.20 - Curvas da interface de clarificação/adensamento por gravidade em função do tempo de sedimentação para diferentes dosagens de polieletrólito catiônico.

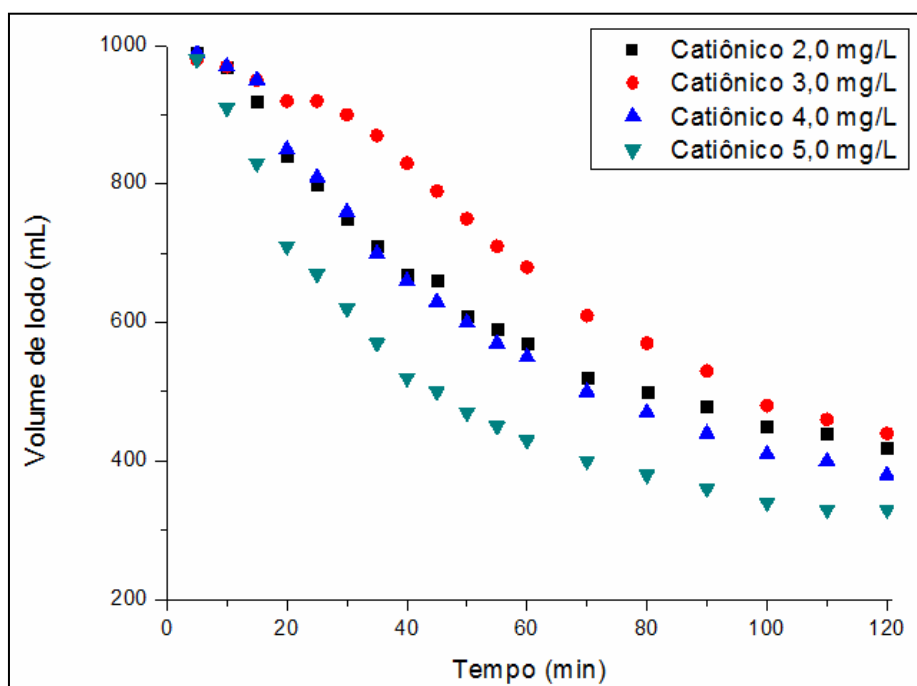


Através do gráfico apresentado na Figura 5.20, verifica-se que os ensaios C1, C2 e C3 após 420 minutos de sedimentação apresentam-se com volumes finais próximos a 300 mL. O ensaio 4, no entanto, após 210 minutos de sedimentação apresentou flotação dos flocos, impossibilitando o monitoramento final do mesmo.

A ampliação da fase de clarificação gerou a Figura 5.21 para facilitar a visualização do processo e determinação das velocidades de sedimentação para cada ensaio, conforme seguem:

- Polieletrólito catiônico 2,0 mg/L: 0,250 cm/min.
- Polieletrólito catiônico 3,0 mg/L: 0,182 cm/min.
- Polieletrólito catiônico 4,0 mg/L: 0,265 cm/min.
- Polieletrólito catiônico 5,0 mg/L: 0,420 cm/min.

Figura 5.21 - Curvas de sedimentação de lodo proveniente do processo de sedimentação-floculação-sedimentação adicionado de polieletrólito catiônico.



Através destes resultados, verifica-se que as maiores velocidades referem-se à adição de 5,0 mg/L de polieletrólito catiônico, proporcionando a clarificação em menor tempo.

Ainda para a verificação da influência das maiores dosagens de polieletrólito na qualidade do sobrenadante, foram realizadas análises de cor verdadeira e DQO, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - Resultados das remoções de DQO e cor verdadeira em função da variação da dosagem de polieletrólito catiônico

Ensaio	Variáveis Naturais		Variáveis respostas			
	Dosagem Fe^{+3} (mg/L)	Polieletrólito catiônico (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira (uH)	Remoção de cor verdadeira (%)
1	300	2	350	84,10	54	98,73
2	300	3	370	83,18	56	98,68
3	300	4	350	84,10	50	98,98
4	300	5	340	84,54	49	99,00

Analisando-se os resultados apresentados para remoção de cor verdadeira e DQO, verifica-se pouco efeito nas eficiências com o aumento das dosagens de polieletrólito catiônico. Deste modo, considerando apenas a qualidade do sobrenadante as dosagens ótimas são de 300 mg Fe^{+3}/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico. No entanto, se levado em consideração também o tempo para clarificação do efluente, verifica-se que as dosagens ótimas são de 300 mg Fe^{+3}/L e 5,0 mg/L de polieletrólito catiônico, visto que não houve prejuízo na qualidade do sobrenadante, ou seja do efluente a ser disposto.

Com relação aos valores finais de DQO apresentados na Tabela 5.22, há que se considerar a grande interferência do cloreto sobre os valores de DQO.

Conforme consta na literatura, tal parâmetro sofre influência de substâncias inorgânicas (tais como o cloreto), que ao serem oxidadas pelo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), exercem uma DQO que é interpretada como DQO resultante da presença de matéria orgânica (Aquino, Silva e Chernicharo (2006). Para tanto, com o intuito de eliminar esta interferência do processo analítico, APHA, AWWA e WEF (2005) recomendam que as concentrações de cloreto nas amostras a serem analisadas não ultrapassem a concentração de 2000 mg Cl^-/L .

Por tal motivo, o teor de cloreto presente no ensaio com maiores eficiências de remoção dos parâmetros analisados (300 mg Fe^{+3}/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico) foi verificado, obtendo-se concentrações próximas a 4,1 g Cl^-/L .

Neste sentido, a fim de determinar a influência da presença de cloretos sobre o parâmetro DQO empregando o método do refluxo fechado (5220C), foram realizados ensaios adicionando-se concentrações iguais a 1500, 3000 e 5000 mg Cl^-/L a DQO padrão de 350 mgO_2/L , preparada com biftalato de potássio, e a água ultrapura.

Para a primeira faixa de concentração de cloreto, nas amostras preparadas com biftalato de potássio, foi determinada uma demanda igual a 375 mgO_2/L ; no entanto, para as demais faixas, a interferência mostrou-se significativamente maior, gerando, respectivamente, demandas de 395 e 490 mgO_2/L , para dosagens iguais a 3000 e 5000 mg Cl^-/L .

Quando utilizada somente água ultrapura, cuja demanda inicial foi adotada como nula, foram registradas demandas próximas a 20 mgO_2/L , 75 mgO_2/L

e 240 mgO₂/L, respectivamente, para as concentrações de cloreto 1500, 3000 e 5000 mg Cl⁻/L.

Constatações semelhantes foram apontadas por Santos (2010), que realizou ensaios acrescentando cloreto às amostras de água pura (demanda nula) e lactose (demanda igual a 500 mgO₂/L). Segundo o autor, em todos os ensaios, mesmo respeitando-se o limite de 2000 mg Cl⁻/L, houve uma demanda que não era da matéria orgânica presente nas amostras. Para a faixa de 4000 mg Cl⁻/L, quando utilizada a água pura como amostra, verificou-se uma demanda de 260 mgO₂/L; já para a lactose, o autor pôde precisar um valor de 680 mgO₂/L, ocasionando um erro de 36% na leitura do parâmetro.

Devido aos resultados observados nestes testes e evidências na literatura, pode-se considerar que os valores obtidos pelas análises de DQO sofreram influência do cloreto, gerando uma demanda que não corresponde à realidade. Ou seja, para o ponto que representa as maiores eficiências de remoção de DQO (300 mg Fe⁺³/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico), com índices de remoção superiores a 84% e valores absolutos de 350 mgO₂/L, esta demanda pode ser inferior devido à grande interferência causada pela presença de cloretos na amostra.

Há que se ressaltar também os apontamentos realizados no item referente à legislação, através dos quais, em especial pela resolução COPAM Nº 1/2008, os limites de lançamento do parâmetro DQO para efluentes de aterros sanitários são fixados em reduções de 55%, com média anual igual a 65%. Tomando estes valores como exemplo, verifica-se que as eficiências encontradas para tal parâmetro são superiores às estipuladas pela legislação.

Devido à geração de lodo no processo físico-químico, o qual constitui-se num resíduo que necessita de uma destinação final ambientalmente adequada, o lodo obtido foi classificado através da Norma ABNT/NBR 10 004/2004. Através de análises realizadas em laboratório especializado, a amostra em questão pôde ser classificada como resíduo Inerte (Classe II B).

5.10 AJUSTE DE PH

Conforme estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011, para fins de lançamento de efluentes em corpos hídricos, é necessário que o mesmo esteja na faixa de pH entre 5,0 a 9,0. Para tanto, foram realizados testes para adequar tal parâmetro à legislação ambiental vigente.

A fim de se observar somente a influência dos ajustes de pH sobre a amostra tratada, foi realizado o tratamento físico químico por coagulação-floculação-sedimentação utilizando-se 300 mg/L Fe^{+3} como coagulante, pH de coagulação igual a 4,0 e polieletrólito catiônico com dosagem de 2,0 mg/L, por ter sido a melhor condição operacional encontrada.

Ao realizar a variação de pH nas amostras do processo físico-químico, foram monitorados os parâmetros remoções de DQO, cor verdadeira e cor aparente, conforme apresentado na Tabela 5.23. Para fins de comparação, é apresentada nesta, as remoções dos parâmetros na amostra que não sofreu ajuste de pH, ou seja, permaneceu com o pH de coagulação (4,0).

Tabela 5.23 - Resultados das remoções de DQO, cor verdadeira e cor aparente para amostras em função do ajuste do pH do sobrenadante do teste de jarros com 300 mg/L Fe^{+3} , pH 4,0 e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico.

Ensaio	pH	DQO (mg O_2 /L)	Variáveis respostas				
			Remoção de DQO (%)	Cor verdadeira (uH)	Remoção de cor verdadeira (%)	Cor aparente	Remoção de cor aparente (%)
1	4,0	350	84,1	57	98,65	155	96,34
2	5,0	350	84,1	57	98,65	120	97,17
3	6,0	330	85	68	98,40	164	96,13
4	7,0	330	85	59	98,60	60	98,58
5	8,0	320	85,45	55	98,70	59	98,61
6	9,0	315	85,68	54	98,72	55	98,70

Observando-se os resultados apresentados, verifica-se que as remoções de cor verdadeira e DQO não sofreram grande variação devido à variação do pH. Devido às altas remoções já observadas para os parâmetros, pequenas melhorias não se mostraram muito significativas.

Embora não tenha influência sobre as remoções de cor verdadeira e DQO, a formação do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$, em decorrência do aumento de pH, leva a uma maior redução dos valores de cor aparente nas amostras analisadas, de tal modo que a partir dos ensaios com pH superior a 7,0, praticamente não há diferenciação entre os valores de cor verdadeira e cor aparente.

Devido às respostas observadas e à quantidade de produtos alcalizantes necessários para o ajuste de pH, pôde-se definir como melhor ajuste a amostra com pH igual a 7,0, o que representa uma remoção de 85% de DQO e 98,6% de cor verdadeira.

Em função da formação do precipitado e visando a diminuição dos valores finais de DQO, foi realizado um teste em escala de bancada por meio de um filtro de carvão antracitoso com a amostra de pH igual a 7,0. A taxa utilizada foi de $180 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$.

Para tanto, foi confeccionado um protótipo com as seguintes proporções de materiais:

- 5 cm de brita;
- 15 cm de areia preparada para filtro;
- 25 cm de antracito.

Após a passagem da amostra pelo filtro, observou-se no filtrado a ausência do precipitado anteriormente relatado; no entanto, com relação às concentrações finais de DQO e cor verdadeira não houve modificação dos valores já encontrados. O único parâmetro que apresentou diferenciação foi a turbidez, a qual passou de 15,5 uT para 0,20 uT.

A fim de verificar a adequação do efluente aos padrões de lançamento de ferro dissolvido, foram realizados ensaios para determinação do parâmetro. Os resultados são apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 - Ferro residual nas amostras com pH corrigido.

Ensaio	Dosagem (mg Fe ⁺³ /L)	pH final	Ferro Residual (mg Fe/L)
1	300	4	11,75
2	300	5	11,50
3	300	6	1,58
4	300	7	ND
5	300	8	ND
6	300	9	ND

ND – Não detectável

Através destes ensaios e da interpretação do diagrama de coagulação para remoção de turbidez com cloreto férrico (AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982) pode-se verificar que o aumento de pH nas amostras leva a uma redução das concentrações de ferro. Isto é explicado pelo fato de que em pHs altos, o ferro dissolvido em meio aquoso precipita na forma de Fe(OH)₃, favorecida devido ao aumento da concentração de hidroxilas (OH⁻) no meio aquoso.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O tratamento biológico utilizando reator de lodo ativado precedidos por dois tanques de *stripping* apresentou-se eficiente quanto a remoção de N-amoniacal, alcançando índices próximos a 100%. Contudo a remoção de matéria orgânica (medida como DQO) foi relativamente pequena (10%) devido principalmente aos compostos recalcitrantes presentes na amostra do lixiviado estudado.
- As maiores remoções de cor verdadeira e DQO foram obtidas no pH de coagulação igual a 4,0, tanto na presença como na ausência de polieletrólitos;
- Na ausência de polieletrólitos, as maiores remoções de DQO e cor verdadeira, respectivamente, ficaram próximas a 81,2% (415 mg O₂/L) e 98,30 % (84 unidades de cor Pt-Co) empregando 400 mg Fe⁺³/L.
- Nas faixas testadas, as maiores remoções encontradas foram na utilização de 300 mg Fe⁺³/L e 2,0 mg/L de polieletrólito catiônico, alcançando remoções de aproximadamente 84% para DQO e 98,5% para cor verdadeira e resultando com um efluente final com características finais de 354 mg O₂/L para DQO e 57 unidades de cor Pt-Co para cor verdadeira.
- Para o polieletrólito não iônico, as maiores remoções foram obtidas na combinação de 300 mg Fe⁺³/L e 3,0 mg/L de polímero, resultando nas eficiências de remoção iguais a 82% e 98,30% para DQO e cor verdadeira, gerando, portanto, um efluente com 395 mg O₂/L e 68 unidade de cor Pt-Co.
- O polieletrólito aniônico apresentou eficiência de aproximadamente 76% para DQO (529 mg O₂/L) e 98,7% (66 unidades de cor verdadeira Pt-Co).
- O parâmetro DQO é altamente dependente das concentrações de cloreto, os quais podem interferir grandemente nas leituras, mesmo em concentrações inferiores a 2000 mg Cl⁻/L.

7 CONCLUSÕES

Através dos ensaios e resultados obtidos pôde-se concluir que:

- A adição de polieletrólitos à etapa de floculação no pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente por coagulação-floculação-sedimentação gera efeitos positivos ao processo por representar diminuições das dosagens de coagulante primário e aumentar a velocidade de sedimentação, mantendo as eficiências de remoção de cor verdadeira e DQO;
- Dentre os polieletrólitos utilizados, o de carga catiônica apresentou as maiores remoções de DQO e cor verdadeira, como também foi mais eficiente na minimização do tempo de sedimentação quando comparados ao tempo encontrado utilizando-se somente o coagulante cloreto férrico e demais polieletrólitos.
- Dentre as variáveis testadas, o parâmetro pH é o que possui o maior efeito sobre as eficiências de remoções dos parâmetros cor verdadeira e DQO. O mesmo apresentou também relação significativa com a variável dosagem de ferro
- Nas faixas testadas e para os polieletrólitos utilizados, as variáveis dosagem de coagulante e polieletrólitos apresentaram pequena interrelação.

8 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Para a realização de trabalhos futuros recomenda-se a:

- A) Avaliação de novas faixas para os gradientes de velocidade;
- B) Avaliação de diferentes tempos de mistura rápida e floculação;
- C) Quantificação de COT ao longo do processo;
- D) Determinação das substâncias húmicas presentes no lixiviado em estudo.

9 REFERÊNCIAS

- AGUILAR, M.I.; SAEZ, J.; LIORENS, M.; SOLER, A.; RTUNO, J.F. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. *Water Res.* 36, p. 2910–2919, 2002.
- AMARAL, M. C. S. *et al.* Avaliação da DQO inerte de efluentes de branqueamento de pasta celulósica à processos aeróbios mesofílico e termofílico. Santiago: XXXI CONGRESO INTERAMERICANO AIDIS, 2008.
- AMARAL, M. S. *Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio.* Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- AMIR, T.; NORLI, I.; ALKARKHI, A. F. M.; TENG, T. T. Optimization of coagulation process for landfill leachate pre-treatment using response surface methodology (RSM). *Journal of Sustainable Development*, Vol. 2, No. 2, 2009.
- AMIRTHARAJAH, A. & MILLS, K.M. Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. *Journal AWWA*, v. 74, n. 4, p. 200-216, Apr. 1982.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Res.* Vol. 31, n 11, pp. 2775-2782, 1997.
- AMY, G. L.; CHADIK, P. A.; KING, P. H. Chemical coagulation of humic substances: A comparison of natural aquatic versus soil-extracted materials. *Org. Geochem.* Vol.8, No 1, pp. 1-8, 1985.
- ANDREOLI, C. V. *et al.* Desidratação do lodo aeróbio e séptico através do uso de centrífuga tipo decanter, com e sem o uso de polieletrólitos. Anais do 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2001
- AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 4, p. 295-304. 2006.
- ARGAMAN, Y; KAUFMAN, W. J. Turbulence and flocculation. *JEED-ASCE*, V. 96, n. SA2, p. 223-241, 1970.
- APHA, AWWA, WEF. *Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater*, 21º ed. Washington. D.C, 2005.
- AZIZ, H.A.; ALIAS, S.; ADLAN, M.N.; FARIDAH, A.H.; ZAHARI, M.S.M. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. *Bioresource Technology*, v.98, p.218-220, 2007.

BIDONE, R. F. *Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso – Central de resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2007.

BILA, D. M. *Aplicação de processos combinados no tratamento de chorume*. Dissertação (Programa de pós graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2000.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, A. F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials* B117, pp. 235-242, 2005.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model building*. New York: John Wiley & Sons, 537p., 1978.

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.

_____. *Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010*. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, 2011.

BRATBY, J. R. MILLER, M. W.; MARAIS, G. R. Design of flocculation systems for batch test data. *Water S. A.*, v. 3, p. 173-182, 1977.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. et al. Principais processos físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. In CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

CASTILHOS JUNIOR, A.B. et al. Tratamento de Lixiviados de Aterro em Sistema de Lagoas. In: GOMES, L.P. *Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*. PROSAB 5 - Tema 3, v. 5, Rio de Janeiro: ABES, pp. 140-171, 2009.

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.

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

CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*. São Paulo, 2009.

CHEN, P. H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. *Environment International*, Vol. 22, Nº 2, pp. 225-237, 1996.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – 2ª edição ampliada e atualizada; UFMG, 2007.

CHEUNG, K. Y.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 94, pp. 209-211, 1997.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. H. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Res.* Vol. 32, pp. 125-135, 1998.

CINTRA, I. S. *Estudo da influência da recirculação de chorume cru e chorume inoculado na aceleração do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 2003.

CLARETO, C. R.; CAMPOS, J. R. *Tratamento biológico de líquidos percolados em reator anaeróbio compartimentado*. Anais do 25º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cidade do México – México, 1996.

COELHO, M. G.; LIMA, S. C.; MARAGNO, A. L.; ALBUQUERQUE, Y. T.; LEMOS, J. C.; SANTOS, C. L.; BRANDÃO, S. L. *Contaminação das águas do lençol freático por disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos em Uberlândia-MG/Brasil*. Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. México, 2002.

COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. *A systematic approach to planning for a designed industrial experiment*. *Technometrics*, v.35, n.1, 1993.

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

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO A.; CENTURIONE, P.L.F. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: RiMa, 2002

DACANAL, M.; BEAL, L. L. Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental v. 15 n. 1*, pp. 11-18, 2010.

ECKENFELDER, W. W. *Industrial Water Pollution Control*. Singapore. Mc Graw Hill Book Company, 1989.

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

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 (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina – PR, 2010.

FERNANDES, F. et al. Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

FLECK, E. *Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. IPH, UFRGS., 2003.

GHAFFARI, S.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; ZINATIZADEH, A.A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 650–656, 2009.

GERMILI, E. et al. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*. v. 23, pp. 1077-1086, 1991.

GOMES, L. P. et al. Processos e Monitoramento da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos. In CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

HAN, Y-S.; LEE, J-Y.; MILLER, C. J.; FRANKLIN, L. Characterization of humic substances in landfill leachate and impact on the hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *Waste Management & Research* 27, p. 233-241, 2009.

HARMSSEN J. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Wat. Res.* 17, 699-705, 1983.

HILAL, N.; AL-ABRI, M.; MORAN, A. AL-HINAI, H. Effects of heavy metals and polyelectrolytes in humic substance coagulation under saline conditions. *Desalination* Vol 220, pp. 85-95, 2008.

HOFFMAN, V. Estudo da floculação convencional *versus* *Ballasted Flocculation* em efluentes oriundos do acabamento molhado de couros. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre, 2007.

HOSSAKA, A. L. *Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. 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.

IACONI, C.; ROSSETTI, S.; LOPEZ, A.; RIED, A. Effective treatment of stabilized municipal landfill leachates. *Chemical Engineering Journal* 168, pp. 1085-1092, 2011.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Indicadores de Desenvolvimento Sustentável - Brasil 2010*. Rio de Janeiro, 2010.

JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. *Anais do 10º SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Braga, Portugal – 16 a 19 de Setembro de 2002.

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

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

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A.P. Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances*, v. 22, p. 519-532, 2004.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W-H.; CHAN, G. Y. S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials B137*, pp. 443-455, 2006. (a).

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129 p. 80-100, 2006 (b).

LA MER, V. K; HEALY, T. W. Adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface : *Rev. PureAppl. Chem.* 13, 112-133, 1963.

LaGREGA, M. D. BUCKINGHAM, P. L. EVANS, J. C. *Environmental Resources Management*. 2^a ed. International Edition. Singapore: McGraw-Hill, 2001.

LANGE, L. C. *et al.* Processos Construtivos de Aterros Sanitários: ênfase no estudo de camadas de cobertura como mecanismo de controle da geração de lixiviados. In CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

LEVINE, A. D.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater: treatment and reuse implications. *J. Water Pollution. Control Fed.*, V. 57, n. 07, p. 805-816, 1985.

LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electr-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.*, Vol. 43, N^o 17, pp. 4243-4249, 2000.

LOPES, D. D. *et al.* Tratamento biológico de lixiviado com remoção de nitrogênio: sistemas de lodos ativados. In GOMES, L. P. (coordenadora). *Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNANDEZ-NAVA, Y.; FERNANDEZ-MENDEZ, A.; FERNANDEZ-SANCHEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*, v.156, p. 538-544, 2008.

MARINGONDA JÚNIOR, 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 (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina, 2008.

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

MARTTINEN, S. K. KETTUNEN, R. H. SORMUNEN, K. M. SOIMASUO, R. M.; RINTALA, J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v. 46, pp. 851-858, 2002.

MATSUMOTO, T.; GUILHERME, C. M. *Comportamento do Decanto-Floculador de Manta de Lodo e Decantador de Alta Taxa no Tratamento de Água de Abastecimento Utilizando Sulfato de Alumínio e Diferentes Polieletrólitos*. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Porto Alegre, Brasil, Anais em CD-ROM, 2000.

MATSUMOTO, T.; SANTANA, S. L.; FILHO, O. P. *Physicist-chemistry previous-treatment device for tannery effluents*, 2004.

MÁXIMO, V.A. *Tratamento por Coagulação-Floculação dos Lixiviados do Aterro Sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis*. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

MAYNARD, H. E.; OUKI, S. K.; WILLIAMS, S. C. Tertiary lagoons: a review of removal mechanisms and performance. *Wat. Res.* 33, 1-13, 1999.

MELS, A. *Physical-chemical pretreatment as an option for increased sustainability of municipal wastewater treatment plants*. Thesis Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, 2001.

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4^a ed. International Edition. New York: McGraw-Hill, 2003.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG Nº 1/2008*. 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.

MONJE-RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. T. O. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes. *Water research* 38, pp. 2359-2367, 2004.

MONTGOMERY, C. D.; RUNGER, G. C. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 2.ed. São Paulo: LTC, 2008.

MORAVIA, W. G. *Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2007.

MORAVIA, W. G. *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação*

por membranas. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2010.

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

NASCIMENTO, D. *Estudo químico do solo e lixiviado do aterro controlado do Botuquara*. Dissertação (Mestrado em Química aplicada). UEPG: Ponta Grossa, 2008.

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

ØDEGAARD, Chemical floc formation in wastewater treatment – an introduction. *Prog. Wat, Tech, Supl.* 1, p. 103-110. Pergamon Press, 1978.

O'MELIA, C. R. Particles, pretreatment, and performance in water filtration. *Journal of Environmental Engineering*, v. 111, n. 6, p. 874 – 890, 1985.

OSAJIMA, J. A. *Degradação de poliestirenosulfonato de sódio fotossensibilizada pelo corante QTX*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. São Carlos: 2009.

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

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Integração de processo físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Eng. Sanit. Ambiental* Vol. 9, Nº4, p. 306-311, 2004.

PÁDUA, V. L. *Metodologia para determinação dos gradientes de velocidade médios em unidades de floculação de mistura completa com câmaras em série e escoamento contínuo a partir de ensaios em reatores estáticos*. Dissertação (mestrado) – EESC-USP, São Carlos, 1994.

PAMBRUN, V.; PAUL, E.; SPÉRANDIO, M. Control and modelling of partial nitrification of effluents with high ammonia concentrations in sequencing batch reactor. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, n. 3, p. 323-329, 2008.

PARANÁ. Conselho Estadual do Meio Ambiente. *Resolução CEMA Nº 70/2009 – ANEXO 7B*. Estabelece critérios para avaliação da toxicidade de efluentes líquidos. Curitiba, 2009.

_____. Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instituto Ambiental do Paraná. *Resolução Conjunta Nº 01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA*. Estabelece 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.

_____. Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídrico. Instituto Ambiental do Paraná. Resolução SEMA Nº 001/2007. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Curitiba, 2007.

_____. Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. *Resolução SEMA Nº 38/2009*. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios para Postos de combustíveis e/ou Sistemas retalhistas de combustíveis e dá outras provicências. Curitiba, 2009.

PEREIRA, T.F. et al. Polietileno reciclado modificado/amido ou lignina – materiais com características de polieletrólitos. *Anais do 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu – PR, 15 a 19 de novembro de 2006.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. Critical Review and Sumary of Leachate and Gas Production from Landfill. *Tech. Project. n E20G01*. Dec. 1985.

QASIM, S.R.; CHIANG, W. *Sanitary landill leachate: generation, control and treatment*. Lancaster: Technomic, 1994.

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

ROCHA, E. E. M.; PAULINO, P. M.; FERREIRA, J. M.; JUCÁ, J. F. T.; SOBRINHO, M. A. M. Tratamento de chorume por coagulação – otimização através de um planejamento. *Anais do 3º Simpósio Iberoamericano de Ingeniería de Resíduos*. João Pessoa – PB, Brasil, 08 a 10 de setembro de 2010.

RODRIGUES, F. S. F. *Aplicação da Ozonização e do reativo de Fenton com pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2004.

ROEHRS, F. *Tratamento físico-químico de lixiviado de Aterro sanitário por Filtração Direta Ascendente*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) UFSC. Florianópolis, 2007.

SAN, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials B87*, 259-271, 2001.

SANTANA, S. V. *Remoção biológica de nitrogênio em sistema de lodos ativados com reator anóxico/aeróbio com adição de fonte externa de carbono*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina, 2011.

SANTOS, H. R. *Coagulação/Precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação*. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2006.

SANTOS, J. A. C. *Estudo da influência do cloreto de sódio na remoção de matéria orgânica, na determinação da DQO e na microbiota em um sistema de tratamento aeróbio por lodos ativados*. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2010.

SANTOS FILHO, D. F. *Tecnologia de Tratamento de Água*. 3ª ed. São Paulo: Nobel, 1985.

SARASA, J.; LLABRÉS, T.; ORMAD, P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J. L. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. *Journal of Hazardous Materials B136*, p. 874-881, 2006.

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

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere Vol. 55*, pp. 207-214, 2004.

SILVA, A. R. *Estudo da degradação biológica da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2004.

SLETTEN, R. S.; BENJAMIN, M. M.; HORNG, J. J.; FERGUSON, J. F. Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. *Water Res.*, vol. 29, Nº 10, pp. 2376-2386, 1995.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2009. Brasília: Ministério das Cidades, 2011.

SOUTO, G. D. B. *Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")*. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2009.

SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S. Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Bioresource Technology*, v.100, p. 609-614, 2009.

SPONZA, D. T.; AGDAG, O. N. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors. *Process Biochemistry* 39, 2157-2165, 2004.

STEVENSON, J.F. *Humus chemistry - Genesis, composition, reactions*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 496p., 1994.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research* 6, pp. 207-219, 2002.

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

TELLES, C. A. S. *Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE. Rio de Janeiro, 2010.

TRENNEPOHL, F. G. *Remoção biológica de nitrogênio em lixiviado de aterro de resíduos, em sistema piloto de lodos ativados com fonte externa de carbono*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina, 2009.

TCHOBANOGLIOUS, G. & SCHROEDER, E. D. *Water Quality: Characteristics, Modeling and Modification*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1985.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projeto e operações*. Campina Grande: Epgraf, 1999.

VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG - 2ª edição. 2008.

VON SPERLING, M. *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG – 8ª impressão, 2011.

WENG, L.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; KOOPAL, L.; HIEMSTRA, T. Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, nº 24, 2006.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. *Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo*. Belo Horizonte: UfmG., 1996.

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.

ZANTA, V. M et al. Resíduos Sólidos, Saúde e Meio Ambiente: Impactos associados aos lixiviados de aterro sanitário. In CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (coordenador) *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials B125*, pp. 166-174, 2005.

ZOUBOULIS, A.I.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 231, p. 181–193, 2003.

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