



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ELSON MENDONÇA FELICI

**COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COMO  
PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SISTEMA  
BIOLÓGICO EM BATELADA APLICADO A LIXIVIADO DE  
ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

---

Londrina  
2010

ELSON MENDONÇA FELICI

**COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COMO  
PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SISTEMA  
BIOLÓGICO EM BATELADA APLICADO A LIXIVIADO DE  
ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento 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

Co-orientadora:

Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda

LONDRINA  
2010

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

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

F314c Felici, Elson Mendonça.

Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos / Elson Mendonça Felici. - Londrina, 2010.  
120 f. : il.

Orientador: Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva.

Co-orientador: Emília Kiyomi Kuroda

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Lixiviação - Aterro sanitário - Teses. 2. Resíduos sólidos - Teses. 3. Lixiviação - Coagulação-floculação - Teses. I. Silva, Sandra Márcia Cesário Pereira da. II. Kuroda, Emília Kiyomi. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. IV. Título.

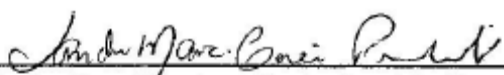
CDU 628.4

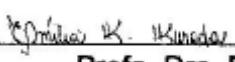
ELSON MENDONÇA FELICI

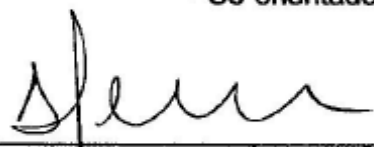
**COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO COMO PÓS-  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE SISTEMA BIOLÓGICO EM BATELADA  
APLICADO A LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS  
URBANOS**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento 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.

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva  
Universidade Estadual de Londrina  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda  
Universidade Estadual de Londrina  
Co-orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Além Sobrinho  
Universidade de São Paulo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fabio Yamashita  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 29 de abril de 2010.

*Aos meus avós, Ernesta, Maria do Carmo e José, meus pais, Edson e Glória, meus irmãos, Felipe e Júlia, e a minha namorada, Luciana, fiéis companheiros e incentivadores. Obrigado Deus por pertencer a essa família!*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela certeza de Sua companhia em todos os momentos de minha vida, direcionando meus passos, abrindo os meus caminhos, me levando pelas mãos nos momentos de insegurança e sorrindo comigo nos momentos de felicidade!

À minha orientadora Profa. Dra. Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva, pela paciência, apoio, amizade, disponibilidade, sugestões e pela constante orientação em minha vida acadêmica.

À minha co-orientadora Prof. Dra. Emília Kiyomi Kuroda também por toda a paciência, apoio, amizade e por todos os ensinamentos a mim desprendidos desde o início da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Pedro Além Sobrinho pelas valiosas contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Fabio Yamashita pelas valiosas contribuições nas bancas de qualificação e defesa e por toda disponibilidade e auxílio com os ensinamentos referentes à técnica de planejamento fatorial de experimentos.

A toda a minha querida família (meus pais Edson e Glória, meus irmãos Felipe e Júlia e meus avós Ernesta, Maria do Carmo e José) por toda a torcida, carinho, confiança, apoio, incentivo e que mesmo com a "distância física" estiveram sempre presentes.

À Luciana pelo carinho, atenção, reciprocidade, companhia, incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.

A todos os amigos do Laboratório de Hidráulica e Saneamento: Leila, Marcos, Francine, Aline, Karla, Cleiton, Leandro, Simone, Gisselma, Cristiane, Lara, Natália, Nayara, pela convivência, pela ajuda, por todos os momentos de descontração e pela amizade que com certeza permanece.

À Gisselma por suas "dicas" e toda paciência e ajuda disponibilizada desde o início do trabalho.

Aos funcionários da UEL representados pelos solícitos Sr. Francisco, Sr. Reginaldo e "Pedrinho", que sempre me ajudaram e me fizeram dar boas risadas.

À UEL - Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento por oferecer as condições que possibilitaram a concretização desse mestrado.

À Fundação Araucária, pelo fornecimento da bolsa de auxílio.

Ao Prof. João Carlos e as técnicas de laboratório Dalva e Ivanira, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, pelo auxílio nas análises de ferro e alumínio residual.

À Empresa de Produtos Químicos Guassu e a SANEPAR, por disponibilizar os coagulantes utilizados nessa pesquisa.

A todos aqueles que embora não citados participaram de uma alguma forma na realização desse trabalho.

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

## RESUMO

A crescente industrialização e urbanização do mundo moderno tem como consequência o incremento do consumo de produtos e materiais diversos, aumentando dessa forma a geração de resíduos sólidos, principalmente nas grandes cidades e em regiões metropolitanas. Uma das alternativas para a disposição desses resíduos são os aterros sanitários. Contudo, um dos grandes problemas encontrados no gerenciamento de aterros sanitários diz respeito à produção e ao tratamento do lixiviado produzido. O lixiviado de aterro de resíduos sólidos é um líquido de cor escura, odor desagradável, com grandes concentrações de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro e pela solubilização de componentes do lixo na água. Caracterizam-se por sua composição complexa e pelo seu grande potencial poluidor. Dessa forma, esse trabalho busca avaliar a técnica de tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação como alternativa para pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente, por processo de lodos ativados em batelada. Para isso, utilizou-se o equipamento de reatores estáticos jarteste, em que foram testados dois coagulantes: o PAC - hidróxi-cloreto de poli alumínio ( $Al_x(H_2O)_y(OH)_zCl_{(3x-y)}$ ) e o cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Os parâmetros monitorados para avaliar a eficiência do tratamento físico-químico foram cor verdadeira e DQO. Foi utilizada a técnica de planejamento fatorial de experimentos para a otimização das variáveis dosagem de coagulante, pH e gradientes de mistura. Essa técnica possibilitou avaliar separadamente as influências das condições de mistura sobre as respostas observadas. Os resultados mostraram que na faixa testada (de  $600s^{-1}$  a  $1000s^{-1}$ ) o gradiente de velocidade de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) não teve influência sobre as variáveis respostas, assim também como o gradiente de floculação ( $G_{floc}$ ) testado na faixa de  $20s^{-1}$  a  $30s^{-1}$ . Para o PAC os melhores resultados foram obtidos com dosagem de  $470,7 \text{ mg Al}^{3+}/L$  e pH de 4,9 com remoção de cor verdadeira da ordem de 97% e remoção de DQO de aproximadamente 73%. Em relação ao cloreto férrico as melhores remoções de cor e DQO, 98% e 81% respectivamente, foram alcançadas combinando uma dosagem de  $400 \text{ mg Fe}^{3+}/L$  com pH 3,0.

**Palavras-Chave:** Lixiviado de resíduos sólidos urbanos. Coagulação-floculação. Pós-tratamento. Planejamento fatorial de experimentos.

FELICI, Elson Mendonça. **Coagulation-flocculation-sedimentation as post-treatment of effluent from biological system in a batch reactor applied to landfill leachate.** 2010. Dissertation (Master's Degree in Building Engineering and sanitation) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.

## ABSTRACT

The increasing industrialization and urbanization of the modern world have as consequence the diverse increment of the consumption of products and materials, increasing the generation of solid residues, mainly in the great cities and regions metropolitans. One of the alternatives for the disposal of these residues is the sanitary landfills. However, one of the great problems found in the management of sanitary landfills is related to the production and the treatment of the landfill leachate. The landfill leachate is a dark liquid that has an awkward odor, with high concentrations of organics composites and ammoniac nitrogen produced for the biological and physical-chemical decomposition of the residues deposited in landfill and for the solubilization of components of the garbage in the water. They are characterized for its complex composition and its great polluting potential. Thus, this paper objectivies to evaluate the physical-chemical technique treatment using the process of coagulation-flocculation-sedimentation as alternative of post-treatment to leachate treated for biological treatment, using actived sludge process in a batch reator. For this, it was used equipment of static reactors jartest, and two coagulantes were tested: the PAC - poly-aluminum chloride ( $Al_x(H_2O)_{(6x-2y)}(OH)_yCl_{(3x-y)}$ ) and the ferric chloride ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ). The monitored parameters to evaluate the efficiency of the physical-chemical treatment were true color and chemical oxygen demand (COD). It was used the factorial planning of experiments for the otimization of the variables coagulant dosage, pH and gradients of mixture. This technique made possible to separately evaluate the influences of the mixture conditions on the observed answers. The results showed that in the tested band ( $600s^{-1}$  to  $1000s^{-1}$ ) the gradient of rapid mix ( $G_{mr}$ ) did not have influence on the answers also as the gradient of flocculation ( $G_{floc}$ ) tested in the band of  $20s^{-1}$  to  $30s^{-1}$ . For PAC coagulant, the best results had been found with dosage of 470,7 mg  $Al^{+3}/L$  and pH of 4,9 (assay n ° 30) with removal of true color of the order of 97% and removal of DQO of approximately 73%. In relation to ferric chloride the best removals of color and DQO, 98% and 81% respectively, had been found in assay 12, that combined a dosage of 400 mg  $Fe^{+3}/L$  with pH 3,0.

**Keywords:** Landfill leachate. Coagulation-flocculation. Post-treatment. Factorial planning of experiments.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> -	Esquema dos principais impactos ambientais ocasionados pela disposição de resíduos em aterros.....	5
<b>Figura 3.2</b> -	Varredura espectral realizada no lixiviado.....	11
<b>Figura 3.3</b> -	Variação da DQO do lixiviado observada ao longo de 20 anos ..	13
<b>Figura 3.4</b> -	Variação do número de oxidação de nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação .....	20
<b>Figura 3.5</b> -	Esquema da nitrificação - desnitrificação via curta.....	21
<b>Figura 3.6</b> -	Porcentagem de amônia livre em função do pH, para diferentes temperaturas .....	24
<b>Figura 3.7</b> -	Configuração esquemática da dupla camada elétrica.....	26
<b>Figura 3.8</b> -	Influência das condições de mistura rápida na sedimentação ....	30
<b>Figura 3.9</b> -	Remoção de cor com e sem adição de coagulante.....	32
<b>Figura 4.1</b> -	Vista aérea do Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina (PR).....	48
<b>Figura 4.2</b> -	Reservatório de 5000 litros para armazenamento do lixiviado bruto .....	49
<b>Figura 4.3</b> -	Esquema do sistema de tratamento biológico .....	51
<b>Figura 4.4</b> -	Tanques de <i>Stripping</i> de Amônia .....	52
<b>Figura 4.5</b> -	Reator Biológico na fase aeróbia de nitritação .....	53
<b>Figura 4.6</b> -	Equipamento jarreste utilizado nos experimentos .....	55
<b>Figura 4.7</b> -	Resultados da varredura espectral do lixiviado em estudo .....	58
<b>Figura 4.8</b> -	Curva de calibração para cor verdadeira - 405 nm .....	59
<b>Figura 4.9</b> -	Curva de calibração para DQO - 600 nm .....	60
<b>Figura 4.10</b> -	Curva de calibração para o ferro residual.....	60
<b>Figura 4.11</b> -	Curva de calibração para o alumínio residual .....	61
<b>Figura 5.1</b> -	Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> da batelada C.....	69
<b>Figura 5.2</b> -	Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> da batelada D.....	70
<b>Figura 5.3</b> -	Evolução da série nitrogenada na fase de <i>stripping</i> da batelada E.....	70
<b>Figura 5.4</b> -	Fase aeróbia e anóxica na batelada C do processo de lodo ativado .....	71
<b>Figura 5.5</b> -	Fase aeróbia e anóxica na batelada D do processo de lodo ativado .....	72
<b>Figura 5.6</b> -	Fase aeróbia e anóxica na batelada E do processo de lodo ativado .....	73

<b>Figura 5.7</b> -	Superfície de resposta para variável cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 1 a 20 .....	78
<b>Figura 5.8</b> -	Superfície de resposta para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 1 a 20.....	78
<b>Figura 5.9</b> -	Superfície de resposta para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36.....	80
<b>Figura 5.10</b> -	Superfície de resposta tridimensional para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36 .....	80
<b>Figura 5.11</b> -	Superfície de resposta para variável Cor Verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36 .....	81
<b>Figura 5.12</b> -	Superfície de resposta tridimensional para variável Cor Verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36 .....	81
<b>Figura 5.13</b> -	Ensaio n° 30 (dosagem 470,7 mgAl <sup>3</sup> /L e pH 4,9) do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante após 6 horas de sedimentação .....	82
<b>Figura 5.14</b> -	Curva de sedimentação de lodo do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante para as condições do ensaio 30 (dosagem 470,7 mgAl <sup>3</sup> /L e pH 4,9) .....	84
<b>Figura 5.15</b> -	Lodo do ensaio 30 do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante, após 30 horas de sedimentação.....	85
<b>Figura 5.16</b> -	Superfície de resposta para resultados de remoção de cor verdadeira dos ensaios 1 a 6 do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.....	91
<b>Figura 5.17</b> -	Superfície de resposta para resultados de remoção de DQO dos ensaios 1 a 6 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante .....	91
<b>Figura 5.18</b> -	Ensaio n° 12 (dosagem 400 mg Fe <sup>3</sup> /L e pH 3,0) do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante após 6 horas de sedimentação .....	93
<b>Figura 5.19</b> -	Curva de sedimentação de lodo do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante , para as condições do ensaio 12 (dosagem 400 mg Fe <sup>3</sup> /L e pH 3,0) .....	94

<b>Figura 5.20</b> - Lodo do ensaio 12 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante, após 24 horas de sedimentação .....	94
<b>Figura 5.21</b> - Gráfico de superfície resposta dos ensaios 7 a 16 para remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico .....	95
<b>Figura 5.22</b> - Gráfico de superfície resposta tridimensional dos ensaios 7 a 16 para remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico .....	96
<b>Figura 5.23</b> - Gráfico de superfície resposta dos ensaios 7 a 16 para remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico .....	97
<b>Figura 5.24</b> - Gráfico de superfície resposta tridimensional dos ensaios 7 a 16 para remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico .....	98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> -	Principais fatores que influenciam a composição do lixiviado.....	6
<b>Tabela 3.2</b> -	Variação da composição do lixiviado de diversos aterros brasileiros.....	8
<b>Tabela 3.3</b> -	Características do lixiviado jovem, intermediário e estabilizado.....	9
<b>Tabela 3.4</b> -	Comprimentos de onda utilizados para determinação de cor verdadeira .....	12
<b>Tabela 3.5</b> -	Tratamento de lixiviado através do processo de coagulação-floculação-sedimentação .....	36
<b>Tabela 3.6</b> -	Valores máximos de lançamento para alguns compostos segundo a Resolução 397/2008 .....	39
<b>Tabela 3.7</b> -	Valores limites para cursos d'água classe 2.....	40
<b>Tabela 4.1</b> -	Parâmetros investigados e metodologia utilizada durante os experimentos .....	49
<b>Tabela 4.2</b> -	Equipamentos utilizados nas análises laboratoriais .....	50
<b>Tabela 4.3</b> -	Frequência de monitoramento .....	51
<b>Tabela 4.4</b> -	Descrição das dimensões dos tanques de <i>stripping</i> .....	52
<b>Tabela 4.5</b> -	Dimensões do tanque de armazenamento do efluente tratado.....	54
<b>Tabela 4.6</b> -	Parâmetros monitorados, método e equipamentos utilizados .....	56
<b>Tabela 4.7</b> -	Variáveis e níveis definidos para o planejamento fatorial utilizando PAC .....	62
<b>Tabela 4.8</b> -	Matriz dos experimentos realizados inicialmente com PAC (fatorial $2^4$ ) .....	62
<b>Tabela 4.9</b> -	Variáveis e níveis definidos para o planejamento fatorial utilizando cloreto férrico .....	64
<b>Tabela 4.10</b> -	Matriz dos experimentos realizados inicialmente com cloreto férrico (fatorial $2^2$ ) .....	64
<b>Tabela 5.1</b> -	Variação das características do lixiviado do aterro controlado de resíduos sólidos de Londrina (PR) ao longo de 6 meses de monitoramento .....	66
<b>Tabela 5.2</b> -	Características do lixiviado efluente do sistema <i>stripping</i> e lodo ativado em batelada .....	67
<b>Tabela 5.3</b> -	Resultados do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	75

<b>Tabela 5.4</b> -	Análise de Variância para a variável resposta cor verdadeira dos ensaios 1 a 20 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	76
<b>Tabela 5.5</b> -	Análise de Variância para a variável resposta DQO dos ensaios 1 a 20 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante.....	76
<b>Tabela 5.6</b> -	Resultados dos ensaios 21 a 26 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante.....	79
<b>Tabela 5.7</b> -	Resultados dos ensaios 27 a 36 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	79
<b>Tabela 5.8</b> -	Resultados dos ensaios 37 a 40 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante.....	82
<b>Tabela 5.9</b> -	Resultados dos ensaios 41 a 46 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	83
<b>Tabela 5.10</b> -	Resultados da avaliação da reprodutibilidade da dosagem do ensaio nº 30 do de processo coagulação - floculação - sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	84
<b>Tabela 5.11</b> -	Comparação dos valores de DQO filtrada e sem filtrar utilizando PAC como coagulante .....	87
<b>Tabela 5.12</b> -	Alumínio residual dos ensaios 1 a 49 do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante .....	89
<b>Tabela 5.13</b> -	Resultados dos ensaios 1 a 6 do processo coagulação-floculação- sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.....	90
<b>Tabela 5.14</b> -	Resultados dos ensaios 7 a 16 do processo de coagulação - floculação - sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante, considerando os pontos axiais .....	92
<b>Tabela 5.15</b> -	Comparação dos valores de DQO filtrada e sem filtrar utilizando cloreto férrico como coagulante.....	96
<b>Tabela 5.16</b> -	Ferro residual no efluente do processo de coagulação- floculação- sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante .....	99
<b>Tabela 5.17</b> -	Resultados dos experimentos realizados com as raízes do modelo estatístico da remoção de DQO do processo de coagulação-floculação- sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
COT	Carbono Orgânico Total
CTU	Centro de Tecnologia e Urbanismo
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
Gfloc	Gradiente de floculação
Gmr	Gradiente de mistura rápida
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
NBR	Norma Brasileira
NKT	Nitrogênio Kjeldahl
OD	Oxigênio dissolvido
PAC	Poli-cloreto de Alumínio
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PR	Paraná
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico RBS - Reator em bateladas seqüenciais RPM - Rotações por minuto SF - Sólidos Fixos SP - São Paulo
SSF	Sólidos Suspensos Fixos SST - Sólidos Suspensos Totais SSV Sólidos Suspensos Voláteis ST - Sólidos Totais SV - Sólidos Voláteis TDH - Tempo de detenção hidráulica Tfloc - Tempo 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

$(Al_x(H_2O)_{(6x-2y)}(OH)_yCl_{(3x-y)})$  - Poli-cloreto de Alumínio (PAC)

$(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$  - Cloreto Férrico

°C – Graus Celsius

$\mu m$  - Micrômetro

Al – Alumínio

$Cl^-$  - Cloreto

CO<sub>2</sub> – Gás Carbônico

Fe - Ferro

G – Gradiente de Velocidade

h – Hora

H<sub>2</sub>O – Água

HCl – Ácido Clorídrico

Mn - Manganês

mg - Miligramas

mg/L – Miligramas por Litro

mgO<sub>2</sub>/L – Miligramas de Oxigênio por Litro

N<sub>2</sub> – Nitrogênio Molecular

NaOH – Hidróxido de Sódio

nm – Nanômetros

NH<sup>4+</sup> - Íon amônio

N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio amoniacal

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Nitrito

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato

NTU – Unidade Nefelométrica

Pt-Co – Platina Cobalto

s – segundos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 DELINEAMENTO DA PESQUISA</b> .....	3
2.1 Caracterização do Problema de Pesquisa e da Questão de Pesquisa.....	3
2.2 Objetivo Geral .....	4
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
3.1 Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos .....	5
3.1.1 Compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterros .....	10
3.2 Tratamento de Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos Domiciliares.....	14
3.2.1 Processos biológicos aplicados ao tratamento de lixiviado .....	15
3.2.1.1 Processo de lodo ativado .....	16
3.2.1.2 Remoção de nitrogênio através do tratamento biológico .....	18
3.2.2 Processos físico-químicos de tratamento de lixiviado .....	22
3.2.2.1 <i>Stripping</i> de amônia .....	23
3.2.2.2 Coagulação-floculação-sedimentação .....	25
3.2.2.2.1 Fatores intervenientes no processo de coagulação-floculação.....	28
3.2.2.2.2 Coagulação-floculação-sedimentação aplicada ao tratamento de lixiviado .....	32
3.3 Aspectos Legais Relacionados ao Lixiviado.....	38
3.4 Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.....	43
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	47
4.1 Descrição Geral da Pesquisa .....	47
4.2 Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina.....	47
4.3 Caracterização do Lixiviado Utilizado.....	48
4.4 1ª etapa - Processo biológico: Lodo Ativado Precedido de Tanques de <i>Stripping</i> de Amônia .....	50
4.5 2ª Etapa -Pós-tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação- sedimentação.....	55
4.5.1 Metodologias analíticas empregadas.....	57
4.5.1.1 Variável resposta - cor verdadeira .....	57

4.5.1.2	Variável resposta - DQO (Demanda química de oxigênio)	59
4.5.1.3	Ferro e Alumínio Residual	60
4.5.2	Ensaio com hidróxi-cloreto de polialumínio como coagulante	61
4.5.3	Ensaio utilizando cloreto férrico (FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O) como coagulante	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>65</b>
5.1	Caracterização do Lixiviado do Aterro Controlado de Londrina	65
5.1.1	Caracterização do lixiviado tratado biologicamente	66
5.2	1ª Etapa - Reator de Lodo ativado Precedido de Dois Tanques de <i>Stripping</i>	68
5.2.1	Resumo das principais características da primeira etapa do sistema de tratamento	68
5.2.1.1	Fase de <i>stripping</i> de amônia	68
5.2.1.2	Fase aeróbia	68
5.2.1.3	Fase anóxica	68
5.2.2	Remoção de nitrogênio amoniacal por <i>stripping</i>	69
5.2.3	Reator de lodo ativado em bateladas sequenciais	70
5.3	2ª Etapa - Pós-tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação	74
5.3.1	Ensaio com hidróxi-cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante	75
5.3.1.1	Variável resposta - remoção de DQO	85
5.3.1.3	Avaliação do teor de Alumínio Residual	88
5.3.2	Ensaio com cloreto férrico como coagulante	90
5.3.2.1	Variável resposta - remoção de DQO	95
5.3.2.1	Variável resposta - remoção de cor verdadeira	97
5.3.2.3	Ferro residual	98
5.3.2.2	Avaliação do modelo estatístico	99
5.4	Comparação entre PAC e FeCb	101
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>106</b>
ANEXO A		118
ANEXO B		119

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional em áreas urbanas, aliado a mudança de hábitos da população, tem gerado um aumento significativo no consumo de produtos e mercadorias e conseqüentemente na geração de resíduos sólidos. Essa questão relativa aos resíduos sólidos tem se caracterizado como um dos mais sérios problemas enfrentados pelas administrações municipais, principalmente em relação à coleta, tratamento e disposição final da forma mais adequada, de modo a reduzir os impactos ambientais.

A tendência internacional, hoje considerada moderna, procura buscar o maior desvio possível de resíduos dos aterros, no intuito de prolongar a vida útil dos mesmos, adotando como tecnologias, a incineração, compostagem, coleta seletiva e digestão anaeróbica, entre outras. A comunidade Europeia criou a Directiva 1999/31/CE com o objetivo de prever medidas, processos e orientações que evitem ou reduzam, tanto quanto possível, os efeitos negativos sobre o meio ambiente da disposição dos resíduos em aterros. No relatório da de 30 de Março de 2005, relativo às estratégias nacionais de redução dos resíduos biodegradáveis enviados para aterros nos termos previstos na Directiva 1999/31/CE, o incentivo à compostagem, à reciclagem do papel e à valorização energética estava presente em todas as estratégias.

Em 2006, foi publicada a Directiva 2006/12/CE que traz orientações para ajudar as autoridades competentes e o setor privado a determinar se um produto constitui ou não um resíduo e proibindo o abandono, a descarga e a eliminação não controlada de resíduos, promovendo a prevenção, a reciclagem e a transformação dos resíduos para efeitos de reutilização. Estas medidas prevêm a cooperação entre Estados-Membros visando a criação de uma rede integrada.

No Brasil, mesmo que a falta de verbas e área, principalmente próximas aos grandes centros urbanos, enfrentada por diversos municípios para a construção de novos aterros esteja contribuindo para despertar o interesse do setor público na busca de alternativas economicamente sustentáveis, a situação ainda está muito aquém do necessário e do desejado. De acordo com SNIS (2007), dos resíduos coletados no Brasil, 31% são depositados em lixões, 32% em aterros controlados e 37% em aterros sanitários.

Independentemente da forma de disposição final, seja ela realizada em aterros sanitários, controlados ou a céu aberto, a degradação dos resíduos aterrados gera subprodutos que podem ser nocivos ao meio ambiente, como por exemplo, o gás metano e o lixiviado, também denominado na literatura de percolato ou chorume.

O lixiviado caracteriza-se por possuir um alto potencial de contaminação, do solo, das águas superficiais e subterrâneas. Além disso, apresenta composição variada dependendo da idade do aterro sanitário, do grau de estabilização do material sólido, das características do material aterrado e do regime de chuvas (CASTILHOS JR, 2006). Em geral, apresenta como características elevadas concentrações de N-amoniaco, de matéria orgânica e de compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIOWSKI, *et al.* 2006; KJELDSEN *et al.* 2002). Eventualmente podem estar presentes compostos inorgânicos específicos como metais pesados por exemplo.

A forma de tratamento mais difundida para o lixiviado de aterro sanitário é o tratamento biológico, devido principalmente ao seu baixo custo. Contudo, diversos estudos têm demonstrado que a eficiência desse tipo de tratamento é maior para lixiviado de aterros mais jovens, com uma maior quantidade de compostos biodegradáveis. Para lixiviados de aterros mais velhos, em fase madura e já estabilizados, que apresentam uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, o tratamento biológico é menos eficiente. (AMOKRANE *et al.* 1997; KURNIAWAN *et al.* 2006; WISZNIOWSKI, *et al.* 2006; ZOUBOULIS *et al.* 2004).

Nesse sentido, o tratamento biológico pode não ser suficiente para o tratamento de lixiviados de aterro e requerer o tratamento complementar por outros processos.

Dentro desse contexto, o pós-tratamento físico-químico por meio dos processos de coagulação-floculação-sedimentação pode ser uma alternativa viável para a remoção de compostos recalcitrantes, que não foram removidos pelo tratamento biológico.

## 2 DELINEAMENTO DA PESQUISA

### 2.1 Caracterização do Problema de Pesquisa e da Questão de Pesquisa

O problema desta pesquisa é a elevada remoção de nitrogênio e DBO, e baixa remoção de cor verdadeira e DQO no processo de tratamento de lixiviado de aterro antigo por processos de *stripping* de amônia e lodo ativado em batelada. Portanto, o desafio é avaliar o pós-tratamento do processo biológico por coagulação-floculação-sedimentação para remoção da cor verdadeira e DQO.

Evidenciou-se na revisão bibliográfica que vários trabalhos desenvolvidos com o objetivo de avaliar o processo físico químico por coagulação-floculação-sedimentação para tratamento de lixiviado limitavam-se a encontrar as melhores condições operacionais para o caso que estava sendo estudado, sem a preocupação em avaliar os fatores intervenientes no processo. Além disso, alguns trabalhos apresentaram baixa eficiência na remoção de cor e principalmente DQO.

A partir dessas constatações, definiu-se a seguinte questão de pesquisa: O processo coagulação-floculação-sedimentação é uma alternativa eficiente para remoção de cor verdadeira e DQO para ser utilizada no pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente?

A questão principal foi ainda discriminada nas seguintes questões intermediárias:

- Qual a eficiência do tratamento biológico, através do processo de lodo ativado em batelada para nitrificação e desnitrificação via curta precedido por dois tanques de *stripping* na remoção de matéria orgânica e da série nitrogenada?
- Como avaliar os efeitos das variáveis pH, dosagem de coagulante e gradientes de mistura, no processo de coagulação-floculação-sedimentação
- Quais os efeitos das variáveis pH, dosagem de coagulante e gradientes de mistura, no processo de coagulação-floculação-sedimentação para o cloreto férrico e o PAC?
- Quais as condições operacionais ótimas para remoção de cor e DQO do processo quando utilizados como coagulantes o cloreto férrico e o PAC?

A estratégia de pesquisa empregada foi a experimental, que caracteriza-se pela determinação um objeto de estudo e definição de quais variáveis são capazes

de influenciá-lo além das formas de controle e observação desses efeitos da variável sobre o objeto de estudo (SILVA *et al.* 2001).

Para responder a primeira questão intermediária, foi monitorado um sistema em escala piloto montado por Hossaka (2008) de lodo ativado em batelada para nitrificação e desnitrificação via curta precedido por dois tanques de *stripping*, que objetivaram a remoção prévia de N-amoniacal.

Já para a resposta da segunda e terceira questão intermediária, optou-se pela aplicação do planejamento fatorial de experimentos, para o estudo das interações entre as variáveis selecionadas e para a quantificação dos efeitos dessas variáveis.

Quanto a terceira questão intermediária foram realizados ensaios em escala de bancada utilizando o equipamento jarteste, para a determinação das condições operacionais ótimas para os coagulantes estudados.

## **2.2 Objetivo Geral**

Avaliar a técnica de tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação como alternativa para pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente, visando remoção de cor verdadeira e DQO.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos

A questão relativa aos resíduos sólidos é um dos problemas mais sérios enfrentados na atualidade pelas administrações municipais, situação que vem se agravando cada vez mais com o aumento do consumo de produtos e mercadorias.

Para uma disposição final adequada desses resíduos pode-se utilizar os aterros sanitários, definidos, segundo a NBR 8419/92 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para impermeabilizar o solo, confinar os resíduos sólidos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário.

Contudo, a degradação da matéria orgânica desse material aterrado gera subprodutos, como os gases e o lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos, capazes de causar diversos impactos ambientais, como ilustrado na Figura 3.1.

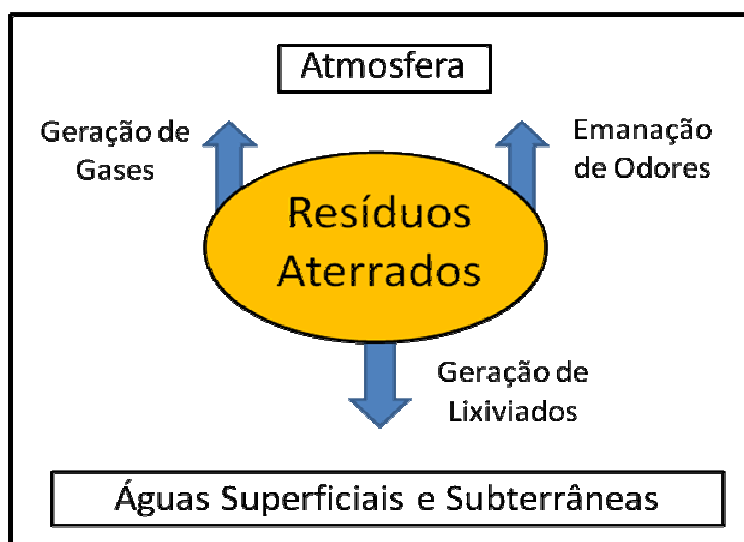


Figura 3.1: Esquema dos principais impactos ambientais ocasionados pela disposição de resíduos em aterros.

O lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, também denominado chorume ou percolato, é produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro e pela solubilização de componentes dos resíduos sólidos na água. De forma geral, é um líquido de cor escura, odor desagradável, que apresenta altas concentrações de substâncias húmicas e nitrogênio amoniacal. Pequenas concentrações de metais pesados também podem ser encontradas (WISZNIOWSKI *et al.* 2006; KJELDSEN *et al.* 2002).

Contudo, a composição química e microbiológica do lixiviado é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células. A Tabela 3.1 apresenta os principais fatores que podem influenciar a composição do lixiviado gerado em aterros sanitários.

Tabela 3.1: Principais fatores que influenciam a composição do lixiviado

<b>PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM A COMPOSIÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO</b>	
Características dos Resíduos Sólidos	Pré-Separação; Composição; Granulometria; Umidade; Idade do Resíduo; Pré-tratamento;
Condições Ambientais	Geologia; Regime Pluviométrico; Temperatura; Clima.
Características do Aterro	Aspectos construtivos das células; Balanço Hídrico; Grau de Compactação dos Resíduos; Propriedades do Terreno; Codisposição de Resíduos Líquidos; Irrigação; Recirculação.
Processos Internos	Hidrólises; Adsorção; Biodegradação; Especificação; Dissolução; Diluição; Redução; Troca Iônica; Tempo de Contato; Partição; Geração e Transporte de Gás.

Fonte: (El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002; Cintra *et al.*, 2002) *apud* MORAIS (2005).

Após serem depositados em aterros, os resíduos começam a sofrer o processo de decomposição. De acordo com GOMES *et al.* (2006), a degradação da matéria orgânica no interior dos aterros ocorre em 5 fases:

- Fase I: Ajustamento inicial. Fase associada à disposição recente de resíduos. Nesta etapa inicia-se o acúmulo de umidade e a decomposição da matéria orgânica ocorre em condições aeróbias.
- Fase II: Fase de transição. Etapa onde ocorre a transição de ambiente aeróbio para anaeróbio. Concentrações de DQO e ácidos graxos voláteis passam a ser detectadas no final desta fase.
- Fase III: Formação de ácidos. Formação de concentrações elevadas de ácidos graxos voláteis. Normalmente nesta fase é observada uma queda no pH, e consequente dissolução de alguns metais.
- Fase IV: Fase de fermentação metanogênica. Ocorre o consumo de ácidos por arqueias metanogênicas, que são convertidos em metano e dióxido de carbono, havendo assim um aumento na produção de gases.
- Fase V: Fase de maturação final. Nesta fase, a atividade biológica é limitada. Há uma diminuição na produção de gases, e pode ocorrer a formação de ácidos húmicos.

A duração das fases descritas depende de diversos fatores, como, por exemplo, o tamanho do aterro, a forma de gerenciamento do aterro (aterramento, compactação, recirculação), os tipos de resíduos depositados e o clima.

A Tabela 3.2 apresenta as características de diversos lixiviados brasileiros já estudados gerados em diferentes aterros, onde os valores apresentados são um indicativo das possíveis variações encontradas nesse tipo de efluente.

Apesar das grandes variações da composição do lixiviado produzido nos diferentes aterros, o estado de degradação, diretamente relacionado com a idade do aterro, é considerado um dos principais parâmetros de classificação do lixiviado. Esse estado de degradação, também chamado de nível de degradação biológica ou simplesmente biodegradabilidade, é geralmente expresso pela relação DBO/DQO (relacionada com a fração de matéria orgânica biodegradável). Aterros mais jovens e ainda não estabilizados apresentam relação DBO/DQO mais alta enquanto que aterros mais velhos e estabilizados apresentam relação DBO/DQO mais baixa, ou seja, a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento da idade dos aterros.

Tabela 3.2: Variação da composição do lixiviado de diversos aterros brasileiros

Variável	Faixa Máxima	Faixa mais provável	FVMP* (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	750 – 11400	750 – 7100	69
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	95 – 3100	95 – 2100	81
Condutividade (µS/cm)	2950 - 2500	2950 – 17660	77
DBO (mg O <sub>2</sub> /L)	< 20 – 30000	< 20 – 8600	75
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	190 – 80000	190 – 22300	83
Óleos e graxas (mg/L)	10 – 480	10 – 170	63
Fenóis (mg C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH/L)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58
NKT (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	80 – 3100	Não há	-
N – amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	0,4 – 3000	0,4 – 1800	72
N – nitrito (mg N-NO <sub>2</sub> /L)	0 – 50	0 – 15	69
N – nitrato (mg N-NO <sub>3</sub> /L)	0 – 11	0 – 3,5	69
P – total (mg PO <sub>4</sub> /L)	0,1 – 40	0,1 – 15	63
Sulfeto (mg/L)	0 – 35	0 – 10	78
Sulfato (mg/L)	0 – 5400	0 – 1800	77
Cloreto (mg /L)	500 – 5200	500 – 3000	72
Sólidos totais (mg /L)	3200 – 21900	3200 – 14400	79
Sólidos totais fixos (mg/L)	630 – 20000	630 – 14400	79
Sólidos totais voláteis (mg/L)	2100 – 14500	2100 – 8300	74
Sólidos suspensos totais (mg/L)	5 – 2800	5 – 700	68
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	5 – 530	5 – 200	62
Ferro (mg/L)	0,01 – 260	0,01 – 65	67
Manganês (mg/L)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79
Cobre (mg/L)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61
Níquel (mg/L)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71
Cromo (mg/L)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89
Cádmio (mg/L)	0 – 0,26	0 – 0,065	67
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64
Zinco (mg/L)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70

(\*)FVMP: frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

Fonte: Souto e Povinelli (2007).

Segundo Lange e Amaral (2009), aterros jovens possuem relação DBO/DQO variando entre 0,5 e 0,8, indicando uma grande quantidade de material biodegradável. Já para aterros mais antigos, os valores da relação DBO/DQO situam-se na faixa entre 0,04 e 0,08, pois a maior parte dos compostos biodegradáveis já foi degradada e existe a predominância de compostos não biodegradáveis, também chamados de recalcitrantes.

Kurniawan *et al.* (2006) classificam como aterros jovens aqueles com idade inferior a 1 ano, aterros intermediários aqueles com idade de operação entre 1 e 5 anos e aterros estabilizados com idade superior a 5 anos. Alguns autores utilizam essa classificação diferenciando apenas aterros jovens de aterros estabilizados. Wang *et al.* (2009) por exemplo, afirmam que aterros jovens são de forma geral aqueles que possuem idade inferior a 5 anos enquanto que os aterros estabilizados são aqueles com idade superior a 10 anos. A Tabela 3.3 mostra algumas características do lixiviado utilizado nos estudos desenvolvidos por Kurniawan e colaboradores (2006) em relação à idade do aterro.

Tabela 3.3: Características do lixiviado jovem, intermediário e estabilizado

Parâmetros	Característica do Aterro		
	Jovem	Intermediário	Estabilizado
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DBO/DQO	0,5 -1,0	0,1 – 0,5	<0,1
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	>15000	3000 – 15000	<3000
N-amoniaco (mg N-NH <sub>3</sub> /L)	<400	-	>400

Fonte: Adaptado de Kurniawan *et al.* (2006)

Lixiviados mais estabilizados, provenientes de aterros mais antigos, caracterizam-se por possuir uma maior quantidade de compostos recalcitrantes. Esses compostos resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

### 3.1.1 Compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterros

O termo recalcitrância está relacionado com a dificuldade ou impossibilidade de degradação de algumas substâncias químicas na natureza.

Na literatura alguns autores afirmam que a recalcitrância do lixiviado de aterro pode estar associada à presença de compostos de elevada massa molar com estruturas complexas, como é o caso das substâncias húmicas (Kang, *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004; ), que são as principais responsáveis pela conferência de cor no lixiviado de aterro (TATSI, *et al.* 2002; ZOUBOULIS, *et al.* 2003). Essas substâncias são geralmente de coloração escura, elevada massa molecular, estrutura química complexa e indefinida, resultantes da decomposição de vegetais e animais (ROCHA E ROSA 2003).

Ainda segundo os mesmos autores, as substâncias húmicas podem ser classificadas em três frações principais de acordo com sua solubilidade: os ácidos húmicos, os ácidos fúlvicos e a humina. Os ácidos húmicos são definidos como a fração das substâncias húmicas solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido; os ácidos fúlvicos são solúveis tanto em meio ácido quanto alcalino e a humina é insolúvel em qualquer valor de pH, seja ele ácido ou alcalino.

As substâncias húmicas são constituídas de uma mistura heterogênea de compostos e cada fração (ácido húmico, ácido fúlvico ou humina) possui uma série de moléculas de tamanhos diferentes, onde a maioria delas não tem a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição (Di BERNADO *et al.*, 2005).

Huo *et al.* (2008) fracionaram a matéria orgânica do lixiviado proveniente de um aterro de resíduos sólidos em Pequim, na China. O lixiviado foi coletado de diferentes células do aterro com idades distintas. Os resultados mostraram que da quantidade total de substâncias húmicas, para o lixiviado mais velho e estabilizado proveniente de uma célula com mais de 10 anos de idade, 48,9% correspondiam à fração de ácidos fúlvicos, 44,1% de ácidos húmicos e 7% eram correspondentes à fração humina.

De acordo com Kang *et al.* (2002), com o aumento da idade do aterro, aumenta-se também a quantidade de componentes aromáticos e o tamanho

molecular das substâncias húmicas, sugerindo assim que em aterros mais antigos o grau de humificação é maior.

Em aplicações práticas, devido à fácil visualização e simplicidade do método de análise, é comum utilizar-se do parâmetro cor verdadeira em correlação às substâncias húmicas presentes no lixiviado. A cor verdadeira é determinada espectrofotometricamente após centrifugação ou filtração da amostra em membrana 0,45  $\mu\text{m}$ . (APHA, AWWA, WEF, 2005).

Na literatura, encontram-se várias pesquisas que relatam a realização da varredura espectral de absorção UV-vis com a finalidade de estabelecer um pico de absorção em algum comprimento de onda que caracterizasse alguns compostos ou mesmo a coloração do lixiviado. Contudo, a maioria dos trabalhos não obteve sucesso, caso, por exemplo, de Moraes e Bertazzoli (2005) e Atmaca (2009). A Figura 3.2 apresenta os valores de absorbância encontrados por Moraes e Bertazzoli (2005) em diferentes intervalos de tempo para o lixiviado tratado por processo eletroquímico. Mesmo após o tratamento, e medido em diferentes instantes, o lixiviado não apresentou pico de absorção espectral em nenhum comprimento de onda.

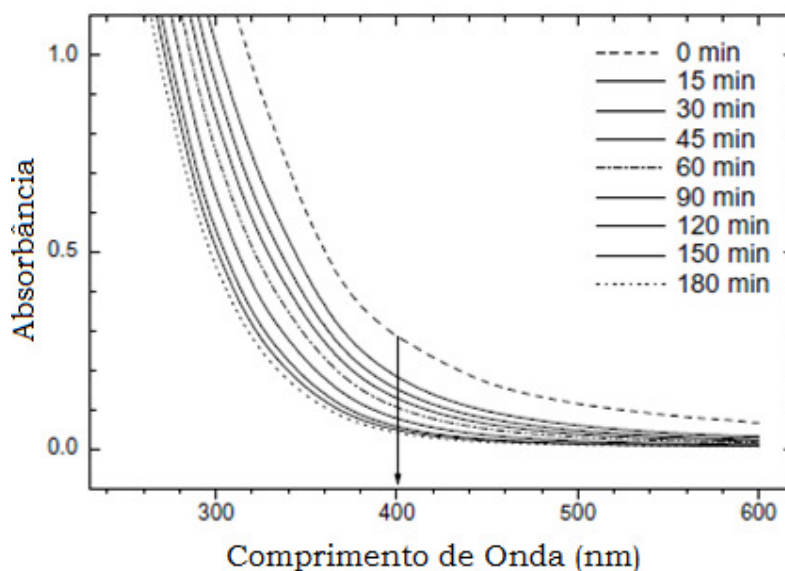


Figura 3.2: Varredura espectral realizada no lixiviado

Fonte: Moraes e Bertazzoli (2005)

Para a determinação de cor, APHA, AWWA, WEF (2005) sugere que os comprimentos de onda devem variar entre 450 nm e 465 nm. No entanto, foram encontrados na literatura diferentes comprimentos de onda para a medida de cor em lixiviado, que variaram entre 400nm e 455nm, como mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Comprimentos de onda utilizados para determinação de cor verdadeira

<b>Título do trabalho</b>	<b>Autores</b>	<b>Ano de publicação</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
Electrodegradation of landfill leachate in a flowelectrochemical reactor	MORAES e BERTAZZOLI	2005	400
Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method	ATMACA	2009	400
Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais para tratamento de chorume de aterro sanitário	MORAIS	2005	410
Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process	RIVAS <i>et al.</i>	2004	410
Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant	MARANÓN <i>et al.</i>	2008	445
Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes	AZIZ <i>et al.</i>	2007	455

Outro parâmetro comumente utilizado para a quantificação de matéria orgânica de efluentes de forma geral é a DQO – Demanda Química de Oxigênio.

Contudo, Kylefors *et al.* (2003) estudaram os efeitos da presença de Fe (II), Mn (II), sulfeto, ions amônia e cloretos, além da concentração de dicromato e tempo de reação, da DQO de lixiviados de aterro sanitário, e concluíram que a DQO não deve ser utilizada como parâmetro único de medida da quantidade de matéria orgânica de lixiviados, visto que substâncias inorgânicas, bem como suas interações, podem interferir nos seus resultados. Os resultados desse trabalho mostraram que aproximadamente um terço da DQO dos lixiviados estudados foi devido à presença de substâncias inorgânicas.

Aquino et al. (2006) e AWWA, APHA e WEF (2005) também atribuem essa interferência nos resultados de DQO a presença de íons cloreto. Awwa (2005) sugere que não se deve usar o método convencional para medir DQO de amostras com mais de 2000 mg/L de cloreto.

Amaral (2009) estudando o tratamento de lixiviado por processo de coagulação-floculação-sedimentação tomou como parâmetro de remoção de matéria orgânica a quantificação da cor. Os resultados de DQO foram considerados erráticos, atribuídos às altas concentrações de cloreto e de compostos inorgânicos presentes no lixiviado em estudo. As análises de DQO foram substituídas inicialmente pela determinação de DBO e em seguida pelo COT.

A Figura 3.3 apresenta a variação da DQO de lixiviados ao longo de 20 anos de estudos realizados por Castrillón et al. (2010) e confirmam a ideia de que lixiviados mais antigos caracterizam-se por possuir uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, nesse caso medido pelo parâmetro DQO.

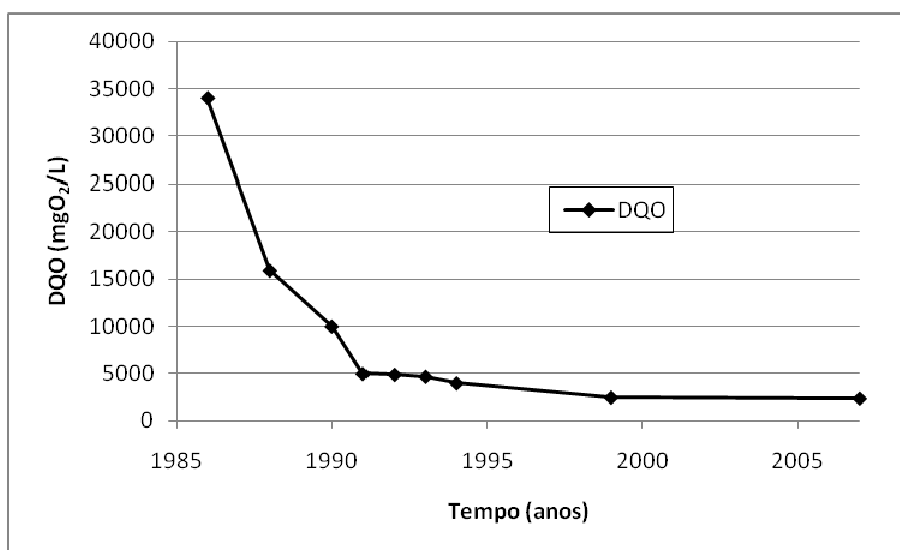


Figura 3.3: Variação da DQO do lixiviado observada ao longo de 20 anos

Fonte: Adaptado de Castrillón *et al.* (2010).

Pode-se perceber que os valores de DQO estabilizaram-se após certo período de tempo, sugerindo assim que a matéria orgânica restante seja de difícil degradação. Nesse sentido, Baig *et al.* (1999) *apud* Gomes *et al.* (2009) sugerem

que a manutenção da DQO em valores elevados indica que os materiais orgânicos presentes no efluente são recalcitrantes, ou seja, de difícil degradação biológica.

A DQO recalcitrante, ou inerte, está relacionada à matéria orgânica de natureza refratária, ou seja, de difícil biodegradabilidade. Devido a essas características, essa parcela de DQO pode passar pelo tratamento biológico sem ser alterada. Assim, é interessante que lixiviados com grande presença de DQO recalcitrante utilize processos físico-químicos atuando como pré ou pós-tratamento de processos biológicos (LANGE *et al.*, 2009).

### **3.2 Tratamento de Lixiviado de Aterros de Resíduos Sólidos Domiciliares**

Devido principalmente ao seu grande potencial poluidor, relacionado principalmente com a presença de elevada carga orgânica e de nitrogênio, faz-se necessário o tratamento do lixiviado, que é hoje apontado como o principal problema associado a aterros sanitários. Os insucessos pelo uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto para tratar esgoto sanitário e lixiviado de aterro apontaram para a necessidade de buscar processos adequados para o seu tratamento.

Nesse sentido, um dos temas da rede de pesquisa denominada PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico com recursos financiados pela FINEP, CNPq e Caixa Econômica Federal – foi buscar processos adequados para o tratamento do lixiviado que posteriormente poderiam ser aplicados para a realidade brasileira.

De acordo com Renou *et al.* (2008) e Wiszniowski *et al.* (2006), o tratamento do lixiviado pode ser realizado através da recirculação no próprio aterro, que consiste na reintrodução do lixiviado gerado na massa de resíduos, o que pode melhorar a qualidade do lixiviado e diminuir o tempo necessário para sua estabilização (REINHART *et al.* 1996). Existe também a possibilidade do cotratamento do lixiviado com o esgoto doméstico, técnica que tem sido questionada por alguns autores, devido à presença de compostos no lixiviado que podem inibir o tratamento biológico. Por outro lado, McBean *et al.* (1995) *apud* Gomes *et al.* (2009), comentam que para no cotratamento, a relação volumétrica entre o lixiviado e o esgoto não deve ultrapassar 2%. Ferreira *et al.* (2009) estudando o cotratamento do lixiviado com esgoto sanitário, concluíram que a adição de até 1% de lixiviado

causou uma pequena diminuição da eficiência do tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, mas não prejudicou a eficiência do processo biológico aeróbio. Finalmente, pode-se citar o tratamento específico em que o lixiviado é coletado e submetido a processos específicos de tratamento, dependendo das características do lixiviado e do grau de tratamento necessário.

Segundo Pacheco e Peralta (2004), as formas de tratamento de lixiviado mais utilizadas são baseadas em processos biológicos e físico-químicos. O tratamento biológico pode ser aplicado na forma de processos aeróbios, anaeróbios e facultativos. Infelizmente, características como necessidade de longos tempos de residência e baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes e coloridos fazem com que a sua eficiência seja bastante discutida.

Os físico-químicos, por sua vez, podem contemplar os processos de coagulação-floculação-sedimentação/flotação, adsorção ou de separação por membranas e precipitação química, que apresentam maior eficiência de remoção de compostos recalcitrantes, quando comparados ao tratamento biológico. Entretanto, deve-se considerar que nos processos citados as substâncias contaminantes não são degradadas, o que implica a geração de fases sólidas (lodos) que requerem tratamento e disposição adequada. Dentre os processos físico-químicos alternativos a esses destacam-se os processos oxidativos avançados – POAs, que se baseiam na formação de radicais oxidantes tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e fotocatalise.

É importante ressaltar que antes da escolha da técnica de tratamento mais apropriada, deve-se conhecer as características do lixiviado e suas variações ao longo do tempo, assim como o grau de tratamento desejado.

### **3.2.1 Processos biológicos aplicados ao tratamento de lixiviado**

Os processos de tratamento denominados de biológicos são aqueles que objetivam transformar constituintes orgânicos em compostos estáveis, através do contato de uma cultura de microrganismos com o lixiviado. Nesse caso, a função da engenharia é otimizar as condições do meio para que o fenômeno da biodegradação, que ocorre espontaneamente na natureza, aconteça da maneira mais eficaz possível.

Diversos microrganismos como bactérias, protozoários, algas e fungos estão envolvidos no processo. Entre eles, as bactérias são consideradas as principais agentes de transformação da matéria orgânica. (FERNANDES *et al.* 2006). Esses microrganismos podem ser divididos em três grupos principais: os aeróbios, que utilizam oxigênio como acceptor de elétrons e oxidam a matéria orgânica formando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e novas células; os facultativos, que têm a capacidade de degradar a matéria orgânica na presença ou não de oxigênio; e os organismos anaeróbios, capazes de metabolizar a matéria orgânica sem a presença de oxigênio.

Assim, no caso do lixiviado de aterros sanitários, além do processo de recirculação realizado no próprio aterro, o tratamento biológico pode ser realizado pelos processos usualmente empregados no tratamento de esgotos, tais como: sistemas aeróbios (lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos); anaeróbios (reator anaeróbio de fluxo ascendente, lagoas anaeróbias, filtro anaeróbio); e os facultativos, representados pelas lagoas facultativas (MORAIS 2005).

Processos biológicos são mais eficientes quando aplicados a aterros mais jovens, com lixiviado “fresco” e uma maior quantidade de compostos biodegradáveis. Por outro lado, são menos eficientes no tratamento de lixiviados de aterros mais antigos, que apresentam uma biodegradabilidade menor, ou seja, uma relação DBO/DQO menor que 0,1, e uma maior concentração de compostos recalcitrantes (AMOKRANE *et al.* 1997; KURNIAWAN *et al.* 2006; WISZNIOWSKI, *et al.* 2006; ZOUBOULIS *et al.* 2004).

### **3.2.1.1 Processo de lodo ativado**

O processo de lodo ativado baseia-se no crescimento de organismos aeróbios, utilizando como fonte de alimento a matéria orgânica, através da injeção mecânica de oxigênio na água residuária, havendo mistura por agitação ou fluxo de corrente gasosa no meio líquido. Um decantador secundário promove a separação do efluente e da massa de organismos, ou simplesmente lodo, onde parte desse lodo é retornada ao sistema e parte é descartada.

Existem algumas variantes do sistema de lodo ativado, que podem ser classificadas, por exemplo, de acordo com as características hidráulicas e tipo de aeração. Em relação às condições hidráulicas, um sistema de lodo ativado pode ser

operado por bateladas sequenciais (RBS) que consiste na incorporação de todas as unidades, processos e operações associadas ao tratamento convencional de fluxo contínuo - reator biológico e decantador secundário - em um mesmo tanque. Com isso, esses processos e operações passam a ocorrer sequencialmente ao longo do tempo e não são compartimentados em unidades separadas como ocorre nos processos convencionais de fluxo contínuo (VON SPERLING, 2002).

As principais vantagens da utilização de sistemas em bateladas sequenciais para o tratamento de efluentes são: (VON SPERLING, 2002; FERNANDES *et al.*, 2006):

- Possibilidade de alteração na duração do ciclo;
- Dispensa o uso de bombas de recirculação de lodo;
- A sedimentabilidade do lodo é favorecida;
- Não necessita de um decantador final, e tampouco de equipamentos específicos para a sedimentação;
- Maior controle dos processos envolvidos;
- O tanque serve também como tanque de equalização o que propicia ao sistema maiores resistências às cargas de choque e variações da vazão afluente;
- Economia de área.

A flexibilidade apresentada pelos reatores operados em bateladas sequenciais (RBS) é de suma importância para o tratamento de lixiviado, já que esse efluente apresenta grande variação de vazão e composição durante certos períodos de tempo. Dessa forma, segundo Von Sperling (2002), o processo realizado em batelada obedece à seguinte ordem:

- Enchimento (entrada de lixiviado) bruto ou pré-tratado;
- Reação (aeração/mistura da massa líquida contida no reator);
- Sedimentação (sedimentação e separação dos sólidos em suspensão do lixiviado tratado);
- Retirada do sobrenadante (retirada do esgoto tratado do reator);
- Repouso (ajuste de ciclos e remoção do lodo excedente).

O tratamento através do processo lodo ativado em bateladas sequenciais vem sendo amplamente usado nos últimos anos para o tratamento de lixiviado de aterro, principalmente quando utilizado para a remoção de nitrogênio através do processo de nitrificação/desnitrificação. Além disso, essa técnica também apresenta relativa

eficiência na remoção de matéria orgânica, principalmente daquela provinda de aterros mais jovens, onde a fração de matéria orgânica biodegradável é maior (SILVA, 2009).

Klimiuk *et al.* (2005) pesquisaram a remoção de matéria orgânica de lixiviado de aterro jovem, cuja concentração de DBO era de 517 mgO<sub>2</sub>/L e DQO de 1348 mgO<sub>2</sub>/L. No estudo, foi utilizado um sistema de lodo ativado em batelada, com reator de volume de 6 litros e com tempo de detenção hidráulica variando entre 2 e 12 dias. Para todos os tempos de detenção utilizados a remoção de DBO foi acima de 97,5%. A remoção de DQO foi favorecida pelo aumento do tempo de detenção hidráulica, sendo que para TDH de 12 horas chegou a 80%. A remoção de DQO através do processo biológico foi favorecida pela alta razão DBO/DQO, que nesse caso esteve próxima a 0,4.

Amaral (2009), monitorando um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais, com volume de 70 litros, para tratamento do lixiviado do Aterro São João em São Paulo (SP), com DBO média de entrada de 2400 mgO<sub>2</sub>/L, DQO de 6700, razão DBO/DQO de aproximadamente 0,35 e concentração de N-amoniaco de 2200 mg/L, alcançou remoções de DBO e N-amoniaco respectivamente de 98,5% e 99%. O tempo de detenção na fase anóxica foi de 48 horas, enquanto que na fase de aeração de 18 horas.

Spagni e colaboradores (2009) utilizaram um reator em batelada sequencial com volume de 24 litros, para tratar um lixiviado da região norte da Itália, com DQO média de 2500 mgO<sub>2</sub>/L, N-amoniaco de 1400 mg/L e relação DBO/DQO de 0,2. Para auxiliar o processo de desnitrificação, utilizou-se o acetato com fonte externa de carbono. O ciclo completo, incluindo as etapas de aeração, anóxica e sedimentação, teve duração de 24 horas. Os resultados mostraram que foi possível remover 95% do nitrogênio amoniaco e aproximadamente 20% de DQO.

### **3.2.1.2 Remoção de nitrogênio através do tratamento biológico**

O nitrogênio é um elemento essencial nos processos vitais de todas as plantas e animais. No meio ambiente, as principais fontes de nitrogênio são de origem vegetal e animal, visto que compostos desse elemento são liberados como subprodutos das funções orgânicas vitais (fezes e urina) e da decomposição de

organismos mortos (LOPES *et al.* 2009). Juntamente com o fósforo, são considerados os principais responsáveis pelo processo de eutrofização em águas superficiais.

Segundo Sedlak (1991), o nitrogênio pode ser encontrado em diversas formas no meio aquático, devido aos estados de oxidação que pode assumir, como: nitrogênio molecular ( $N_2$ ), escapando para a atmosfera; nitrogênio orgânico, que pode estar dissolvido ou em suspensão; nitrogênio amoniacal ( $NH_3/NH_4^+$ ); nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ).

Em lixiviados de aterros sanitários, pode-se encontrar o nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal, devido às condições anaeróbias da decomposição da massa de resíduos. As principais fontes de nitrogênio no lixiviado são de origem vegetal e animal, mas também podem estar presentes em consequência do uso de fertilizantes e produtos de limpeza (FLECK 2003).

O processo biológico contemplando nitrificação e desnitrificação é provavelmente a forma mais eficiente e de remoção do nitrogênio do lixiviado (WISZNIOWSKI *et al.* 2006).

O processo de nitrificação consiste na oxidação do nitrogênio amoniacal até nitrato (seu estado mais oxidado). O processo se realiza em duas etapas, onde na primeira o nitrogênio amoniacal é oxidado até nitrito ( $NO_2^-$ ) e em seguida a nitrato ( $NO_3^-$ ), sempre na presença de oxigênio dissolvido. Essas oxidações, inicialmente até nitrito e posteriormente até nitrato são realizadas por grupos específicos de bactérias.

Por sua vez, a desnitrificação é a redução biológica do nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ) para nitrogênio molecular ( $N_2$ ), que é facilmente perdido para a atmosfera. Para isso, o líquido nitrificado precisa passar por uma fase anóxica, na qual é necessário manter a biomassa em suspensão por algum tipo de mecanismo que não provoque aeração.

Para que ocorra a desnitrificação, o meio deve conter carbono orgânico, que será utilizado como fonte de energia e de carbono pelas bactérias para a conversão do nitrogênio oxidado em nitrogênio gasoso. Essa energia necessária pode ser obtida por meio de uma fonte interna, como o próprio afluente ou a biomassa, ou de uma fonte externa como, por exemplo, metanol, etanol, acetato (METCALF; EDDY, 2003). Para Van Haandel e Marais (1999), outras condições básicas para a

ocorrência da desnitrificação são: a presença de nitrato (ou nitrito); a ausência de oxigênio dissolvido; e a presença de massa bacteriana capaz de aceitar nitrato (ou nitrito) como acceptor de elétrons.

A Figura 3.4 mostra a variação no número de oxidação do nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação.

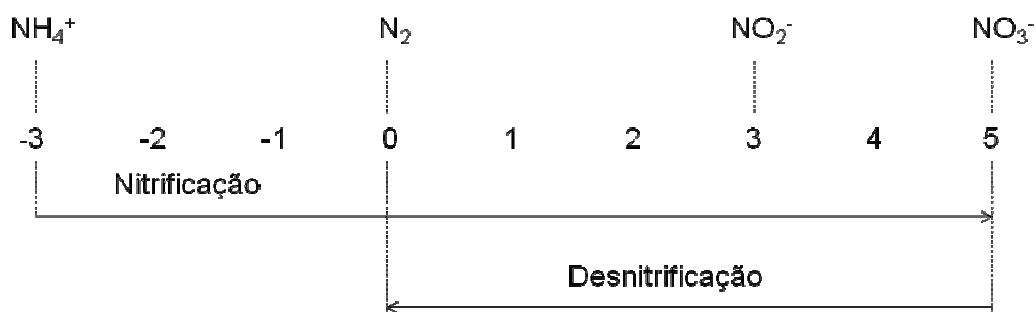


Figura 3.4: Variação do número de oxidação de nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação

Fonte: Adaptado de Van Haandel e Marais (1999).

A alcalinidade pode ser um fator limitante para a nitrificação, em virtude de ser consumida durante o processo. Esse consumo ocorre devido à liberação de íons H<sup>+</sup> durante a oxidação do N-amoniaco até nitrito. No processo de nitrificação/desnitrificação o gasto de alcalinidade ocorre predominantemente na oxidação até nitrito, ou seja, na etapa de nitrificação.

De acordo com Sedlak (1991), para cada grama de N-amoniaco oxidado até nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), são consumidas cerca de 7,14g de alcalinidade na forma de CaCO<sub>3</sub>. Contudo, aproximadamente 50% dessa alcalinidade pode ser recuperada na etapa de desnitrificação, na qual são gerados em torno de 3,57 g de alcalinidade (CaCO<sub>3</sub>) para cada 1 g de nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) reduzido a nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>).

Existe uma variação do processo de nitrificação/desnitrificação conhecida como nitrificação/desnitrificação por via curta, também chamada nitrificação - desnitrificação via nitrito. Esse processo baseia-se no fato de que o nitrito é um composto intermediário em ambas as etapas: nitrificação e desnitrificação. A etapa de nitrificação ocorre até apenas a formação do nitrito (nitrificação) e a desnitrificação é realizada a partir desse ponto (CIUDAD *et al.*, 2005). Assim, são criadas condições para que a oxidação da amônia não ocorra por completo, provocando o acúmulo de

íons nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Na fase anóxica seguinte, o acceptor de elétrons utilizado pelas bactérias heterotróficas passa a ser o oxigênio do nitrito.

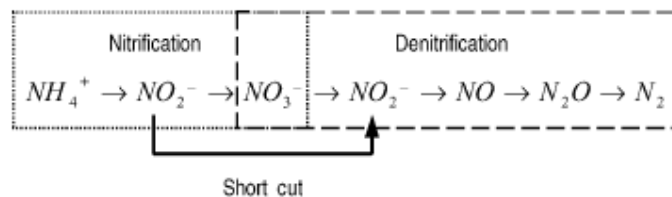


Figura 3.5: Esquema da nitrificação – desnitrificação via curta

Fonte: CUIDAD *et al.* (2005)

Em relação ao processo tradicional, a remoção biológica de nitrogênio via nitrito tem como principais vantagens a economia nos custos de aeração, a redução da quantidade de matéria orgânica requerida para a desnitrificação, a redução do volume de lodo produzido e do tempo de reação na nitrificação e desnitrificação (TURK *et al.* 1989 *apud* LOPES *et al.* 2009). De acordo com Villaverde *et al.* (2000), na remoção biológica de nitrogênio pela via curta, o consumo de oxigênio é aproximadamente 25% menor e a necessidade de fonte externa de carbono pode ser reduzida em aproximadamente 40%, além de possibilitar a redução do volume do reator entre 30% e 40%.

O processo de remoção via nitrito não apresenta vantagens em relação ao consumo de alcalinidade, pois o grande consumo desse parâmetro ocorre na etapa de nitrificação.

Segundo Yoo *et al.* (1999), dentre os principais parâmetros relacionados à eficiência da remoção biológica de nitrogênio via nitrito, pode-se citar a concentração de amônia livre, a temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido e o pH do meio.

A concentração de amônia livre relaciona-se a inibição das bactérias oxidantes de amônia (nitrossomonas) e das bactérias oxidantes de nitrito (nitrobacter). Para Henze *et al.* (1997) níveis de concentração de amônia livre acima de 0,1 mg/L inibem parcialmente as bactérias do tipo nitrobacter enquanto que níveis acima de 1,0 mg/L são responsáveis por sua inibição total. Por outro lado, valores de amônia livre acima de 10 mg/L inibem parcialmente as bactérias do tipo

nitrossomonas ao passo que níveis acima de 150,0 mg/L inibem totalmente essas bactérias oxidantes de amônia.

Lopes et. al. (2009) descrevem que a faixa adequada para a temperatura é de 25 a 35°C. Já para o oxigênio dissolvido, consideram a concentração média ideal para máxima nitrificação e mínima nitratação próximo de 1,3 mg/L. Quanto ao pH, a faixa considerada ótima é entre 7,2 e 8,2, mas admitem que com valores de pH mais altos a eficiência pode não ser prejudicada, devido à maior afinidade das bactérias oxidadoras de N-amoniacal a valores mais altos de pH.

É importante ressaltar que tanto os processos biológicos aqui descritos, quanto os outros amplamente utilizados para o tratamento do lixiviado, são menos eficientes no tratamento de lixiviados de aterros mais antigos, que apresentam uma biodegradabilidade menor, relação DBO/DQO menor que 0,1 e maior concentração de compostos recalcitrantes. Nesse sentido, alguns estudos propõem o pós-tratamento físico-químico, a fim de obter maiores eficiências no tratamento do lixiviado (OZTURK *et al.* 2003; KURNIAWAN *et al.* 2006; WISZNIOWSKI *et al.* 2006).

### **3.2.2 Processos físico-químicos de tratamento de lixiviado**

Os processos de tratamento físico-químicos podem ser utilizados como pré-tratamento com a finalidade de aumentar a eficiência do tratamento biológico, ou também como pós-tratamento, para a remoção complementar de carga orgânica, cor e sólidos em suspensão (TATSI, *et al.* 2003; WISZNIOWSKI, *et al.* 2006). De forma geral, são utilizados no pré-tratamento para remoção de nitrogênio amoniacal, que em elevadas concentrações pode inviabilizar o tratamento biológico, e no pós-tratamento para remoção de compostos recalcitrantes.

Algumas técnicas de tratamento físico-químico utilizadas para o tratamento de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos são: coagulação-floculação-sedimentação, adsorção, precipitação química, oxidação, *stripping* de amônia, evaporação, filtração por membranas, processos oxidativos avançados, entre outros (AZIZ *et al.* 2007; OZTURK *et al.*, 2003; WISZNIOWSKI *et al.* 2006;).

São apresentados detalhadamente nos itens a seguir, os processos de tratamento físico-químico aplicados no desenvolvimento deste estudo: *stripping* de

amônia para remoção parcial de N-amoniacal e coagulação-floculação-sedimentação para pós-tratamento do lixiviado tratado biologicamente.

### 3.2.2.1 *Stripping* de amônia

O processo de *stripping* de amônia, *air stripping* ou arraste pelo ar, é uma forma de tratamento utilizado para remoção de N-amoniacal que consiste na volatilização da amônia livre (NH<sub>3</sub>) presente na fase líquida, nesse caso o lixiviado, através do contato com o ar. Esse contato do líquido com o ar pode ser otimizado forçando a exposição do meio líquido com o meio gasoso, através da instalação de agitadores. De acordo com Gomes et al. (2009) dentre os processos físico-químicos, o que se revelou mais eficaz para a remoção do nitrogênio amoniacal foi o *stripping* de amônia.

Segundo Von Sperling (2005), à medida que a amônia livre é volatilizada, as formas de N-amoniacal entram em um desequilíbrio momentâneo que rapidamente é restabelecido. Desta forma, os íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) liberam íons H<sup>+</sup> formando novas moléculas de amônia livre. Devido ao sistema de tamponamento bicarbonato-gás carbônico, a liberação de íons H<sup>+</sup> não gera acidez instantaneamente.

De acordo com Baird (2000), em soluções aquosas, o N-amoniacal pode ser encontrado na forma de amônia livre (NH<sub>3</sub>), ou também na forma de íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Fatores como pH e temperatura estão diretamente relacionados ao equilíbrio entre essas formas de N-amoniacal. Essa relação é expressa pela equação 1:

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

Onde:

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

Como mostrado na equação, a elevação do pH e da temperatura desloca o equilíbrio entre as formas de N-amoniacal, prevalecendo a amônia livre, como mostrado na Figura 3.6. Quanto mais elevado for o pH, maior será o percentual de amônia livre.

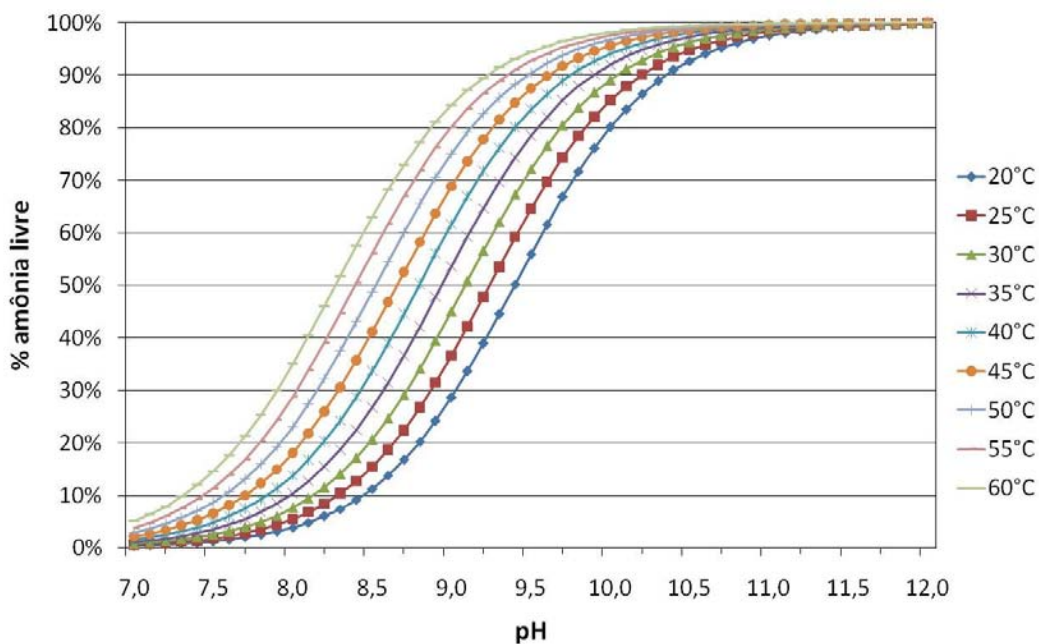


Figura 3.6: Porcentagem de amônia livre em função do pH, para diferentes temperaturas

Fonte: HOSSAKA (2008)

O processo de *stripping* de amônia é fortemente influenciado pela temperatura. Para Metcalf e Eddy (2003), em climas mais frios, a eficiência do sistema cai significativamente. De acordo com Felix e Cardoso (2004) isso se deve ao fato de que à medida que a temperatura aumenta a amônia vai se tornando mais volátil. Segundo os autores, a amônia pode ser facilmente removida da água através do processo de fervura.

Infelizmente, no caso do lixiviado, esse procedimento não é tão simples de ser realizado. Buscando-se investigar essa questão, Souto (2009) realizou experimentos em que o lixiviado foi aquecido até a fervura em béqueres de 100 e 300 ml. O aquecimento até a fervura provocou intensa formação de espuma, que segundo o autor, acabou saindo do recipiente e carregando consigo boa parte do

lixiviado. Após 30 minutos de fervura, alcançou-se apenas 30% de remoção do nitrogênio amoniacal.

Monitorando um tanque de *stripping* com volume de 1000 litros com alimentação intermitente de lixiviado proveniente do mesmo aterro de resíduos sólidos que foi utilizado neste estudo, Hossaka (2008) alcançou remoção de 52% de nitrogênio amoniacal, para tempo de detenção hidráulica de 19 dias, com temperatura variando entre 18 e 25 e pH entre 8,0 e 8,5. O autor também monitorou um sistema de *stripping* constituído de dois tanques de 250 litros, com misturador mecânico, operado em batelada, para as mesmas condições de pH e temperatura e observou 50,5% de remoção de nitrogênio amoniacal com tempo de detenção hidráulica de 11 dias.

Calli *et al.* (2005) alcançaram remoção de aproximadamente 94% de N-amoniacal, a temperatura de 20°C e pH ajustado para 11 durante 12 horas, através do processo de *stripping* de amônia, com difusores capazes de injetar microbolhas de ar.

Pi *et al.* (2009) em seus estudos, conseguiram 88,6% de remoção de amônia do lixiviado exposto a pH 11 e temperatura de 50°C durante 18 horas utilizando processos de *stripping* de amônia por injeção de ar.

Uma questão que deve ser investigada, principalmente para projetos de tanques de *stripping* de amônia em escala real, é a liberação de amônia na atmosfera e suas possíveis causas sobre o meio ambiente e a saúde humana.

### **3.2.2.2 Coagulação-floculação-sedimentação**

A técnica de tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação, amplamente utilizada em sistemas de abastecimento de água e no tratamento de efluentes urbanos e industriais, também tem sido estudada como alternativa para o tratamento de lixiviado de aterros sanitários (CASTILHOS JR, 2006).

Segundo Di Bernardo & Dantas (2005) partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos em geral apresentam carga negativa na água. Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração (Forças de

Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e a consequente formação de flocos.

A Figura 3.7 apresenta a formação da dupla camada elétrica também denominada camada compacta, sua camada difusa, sendo que a distância entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária até o limite da camada difusa representa o potencial zeta.

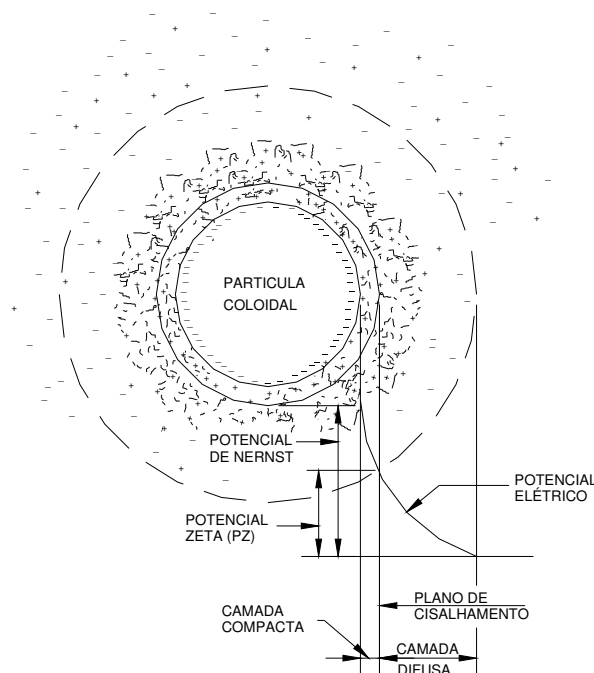


Figura 3.7: Configuração esquemática da dupla camada elétrica.

Fonte: Di Bernardo & Dantas (2005)

Nesse sentido, a coagulação é uma combinação de mecanismos que favorecem a atração entre as partículas coloidais e conseqüentemente à desestabilização das cargas negativas por meio da adição de produto químico apropriado, habitualmente sais de ferro ou alumínio ou de polímeros sintéticos, seguidos de agitação rápida, com intuito de homogeneizar a mistura.

Ainda segundo Di Bernardo & Dantas (2005), a coagulação resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com o líquido a ser tratado e na formação de espécies hidrolisadas com cargas positivas; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes no líquido a ser

tratado. Esse processo é rápido e pode variar desde décimos de segundos a cerca de 100 segundos, dependendo de características como pH, temperatura, quantidade de impurezas, concentração de coagulantes, etc. O transporte de partículas no sistema aquoso é essencialmente físico e é acompanhado de fenômenos, tais como difusão browniana, movimento do fluido e sedimentação, e é controlado por parâmetros físicos, tais como temperatura, gradiente de velocidade e tamanho da partícula. A desestabilização é um processo de interação colóide-coagulante controlado por parâmetros físicos e químicos.

Os mesmos autores consideram a coagulação química como o resultado da ação combinada de quatro possíveis mecanismos distintos: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; adsorção e formação de ponte.

Entretanto, para os coagulantes químicos geralmente empregados como os sais de ferro ou alumínio, há predominância dos mecanismos de adsorção-neutralização e varredura. O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é muito importante quando o tratamento é realizado através de uma das tecnologias da filtração direta, pois não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação ou flotação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular dos filtros. O mecanismo da varredura é recomendado quando se tem a floculação e a sedimentação (ou flotação) como processo subsequente. É caracterizado pela utilização de altas dosagens de coagulante, e em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente do que os flocos obtidos com a coagulação realizada nos mecanismos de adsorção e neutralização de cargas.

A floculação é um processo físico que ocorre logo em seguida da coagulação. Baseia-se na ocorrência de choques entre as partículas formadas anteriormente, objetivando a formação de flocos ainda maiores, com maior volume e densidade. Para a ocorrência dos choques entre as partículas, é necessário que haja agitação na água, provocada pelos gradientes de floculação. Esses gradientes devem ser limitados para que não ultrapassem a capacidade de resistência do cisalhamento das partículas e não destruam os flocos formados anteriormente. (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A sedimentação é o processo seguinte à floculação e pode ser definida como um fenômeno físico de separação de fases (sólido-líquido) em que as partículas

apresentam movimento descendente devido à ação da força da gravidade, propiciando a clarificação do meio líquido (DI BERNARDO et. al. 2002). Numa estação de tratamento em escala real, a sedimentação irá ocorrer nos decantadores, cujas principais variáveis de controle são a taxa de escoamento superficial e o tempo de detenção hidráulica.

Para auxiliar o processo de floculação e sedimentação, podem ser empregadas substâncias conhecidas como polieletrólitos. De acordo com Rivas et al. (2004), polieletrólitos são substâncias compostas por moléculas orgânicas de cadeia longa possuindo cargas iônicas em sua estrutura que facilitam a aglutinação das partículas, aumentando o tamanho dos flocos e conseqüentemente diminuindo o tempo de sedimentação. Comumente são denominadas de floculantes ou polímeros e podem ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos, conforme a carga da cadeia polimérica.

Di Bernardo e Dantas (2005) descreveram diversas vantagens da utilização de polímeros como auxiliares no processo de coagulação-floculação-sedimentação para o tratamento de água. Entre elas, as que podem ser consideradas também para o lixiviado são: a melhoria da qualidade do efluente tratado; a redução do consumo de coagulante e possível redução dos gastos totais com produtos químicos; e o aumento da velocidade de sedimentação das partículas.

Sletten *et al.* (1995) descreveram que utilizando polímero aniônico no tratamento de lixiviado, a velocidade de sedimentação das partículas pôde ser aumentada entre 5 e 10 vezes.

Zhang *et al.* (2005) comparando a sedimentação do lixiviado com e sem a utilização de polímeros aniônicos, observou que, após três minutos de sedimentação, o volume do lodo com a adição do polímero era de 50% enquanto que sem a adição esse volume era de apenas 5%. Após 60 minutos de sedimentação, os volumes de lodo foram de 28% com a utilização do polímero e 37% sem a utilização.

#### **3.2.2.2.1 Fatores intervenientes no processo de coagulação-floculação**

O processo de coagulação-floculação-sedimentação depende fundamentalmente das características do líquido a ser tratado e sofre os efeitos do

tipo e da dosagem de coagulante utilizado, do pH de coagulação, do tempo e do gradiente de velocidade de misturas rápida e de floculação, etc. (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A escolha do tipo de coagulante utilizado deve levar em considerações, as questões técnicas, econômicas e ambientais, além das características do líquido a ser tratado. No Brasil, entre os coagulantes mais utilizados para o tratamento de água e efluentes, destacam-se o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Contudo, vale ressaltar que nos últimos anos, o hidróxi-cloreto de alumínio (PAC) tem ganhado espaço no mercado nacional e mundial (DI BERNARDO, 2003).

De acordo com afirmações de Souto (2009), para o lixiviado que possui quantidade de sólidos dissolvidos muito elevada, a concentração dos coagulantes trivalentes (como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) que atua efetivamente no processo é de apenas 4% da dosagem aplicada, sendo esse um dos motivos das baixas eficiências e das elevadas dosagens relatadas nos estudos experimentais.

O agente físico para a realização tanto da coagulação como da floculação é a agitação mais ou menos intensa da água, definida pelos gradientes de velocidade média de mistura. Projetos em escala real podem alcançar a agitação necessária em uma unidade de mistura rápida ou floculação, por meio de dispositivos hidráulicos ou mecanizados.

Um estudo realizado por Amirtharajah & Mills (1982), para avaliar as condições de mistura rápida na cinética de coagulação de vários mecanismos, variou o gradiente médio de mistura rápida em  $300\text{s}^{-1}$  durante 60 segundos (agitador de lâmina plana),  $1000\text{s}^{-1}$  durante 20 segundos (agitador de hélice) e  $16000\text{ s}^{-1}$  durante 1 segundo (misturador tipo hélice helicoidal). Após a coagulação a amostra foi floculada com  $G_{\text{floc}} = 25\text{ s}^{-1}$  e  $T_{\text{floc}} = 20\text{ min}$ . A água preparada empregada no estudo tinha turbidez variando de 17 a 27 NTU e alcalinidade de  $80\text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ . Foi utilizado o sulfato de alumínio como coagulante com dosagens variando entre 1 e  $40\text{ mg/L}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{ H}_2\text{O}$  e pH de coagulação entre 4 e 9. Com o trabalho, concluiu-se que quando existe a predominância do mecanismo de varredura (Figura 3.8 – E) ou quando esse mecanismo foi combinado ao mecanismo de neutralização (Figura 3.8 –A), houve pouca influência do gradiente médio de mistura rápida ( $G_{\text{mr}}$ ) para a remoção de turbidez, embora a turbidez final tenha sido menor para a coagulação realizada no mecanismo de varredura, como mostrado na Figura 3.8.

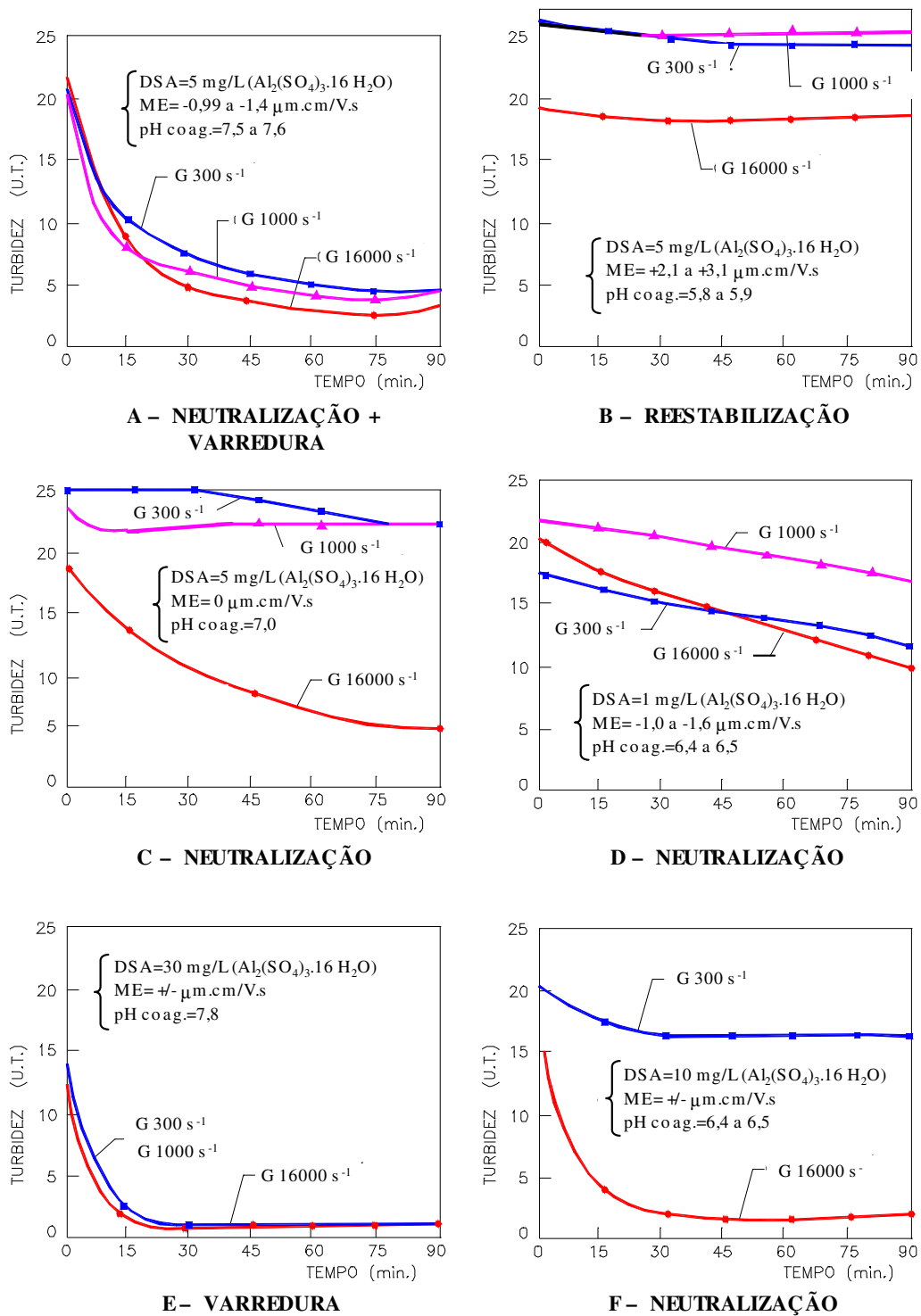


Figura 3.8: Influência das condições de mistura rápida na sedimentação

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

Di Bernardo (1993) descreve os valores dos parâmetros comumente utilizados para projetos de unidades de mistura rápida e de floculação, utilizadas no tratamento de água. Segundo o autor, quando existe a predominância do mecanismo de varredura, o gradiente de mistura rápida deve-se situar entre  $500\text{ s}^{-1}$  e  $1200\text{ s}^{-1}$  e o tempo de mistura rápida deve ser igual ou inferior a 60 segundos. Já a faixa ideal para o gradiente de floculação no mecanismo de varredura é de  $10\text{ s}^{-1}$  a  $70\text{ s}^{-1}$ .

Além dos gradientes de mistura, outro fator importante para o processo de coagulação-floculação é o pH de coagulação. Segundo Richter (2009) a coagulação com sais de alumínio ou de ferro só se realiza satisfatoriamente a um determinado pH, denominado pH ótimo de coagulação, e em presença de alcalinidade em uma quantidade mínima para que ocorram as reações químicas. A faixa ótima de pH de coagulação pode variar para cada tipo de coagulante utilizado.

Diversos autores ao utilizarem cloreto férrico como coagulante para o tratamento de lixiviado de aterros, descreveram que as maiores remoções de matéria orgânica (medidas em cor ou DQO) foram encontradas com pH de coagulação situado na faixa entre 3,8 e 5,0, caso por exemplo de Amaral (2009), Marañón *et al.* (2008) Aziz *et al.* (2007), Ntampou *et al.* (2006), Wang *et al.* (2002) e Amokrame *et al.* (1997).

Yang *et al.* (2010) estudando o efeito do pH na remoção de substâncias húmicas ressaltaram que a faixa ótima de pH para os melhores resultados obtidos com o PAC situa-se entre 5,0 e 8,0. Os valores de pH de coagulação descritos por Castrillón *et al.* (2010), Ghafari *et al.* (2009), Marañón *et al.* (2008), Ntampou *et al.* (2006) e He *et al.* (2006), que utilizaram PAC para o tratamento de lixiviado, também encontram-se dentro dessa faixa.

Alguns estudos demonstram que a manipulação do pH, mesmo sem a adição do coagulante, pode ser responsável pela diminuição dos níveis de cor do lixiviado. Esse fato pode estar relacionado à precipitação das diferentes frações de substâncias húmicas em diferentes valores de pH. Aziz *et al.* (2007) estudaram a influência do pH entre 2,0 e 14,0, com e sem a adição de coagulante, investigando a remoção de cor. Os resultados, apresentados na Figura 3.9, mostraram que o lixiviado passou de uma cor escura para uma cor marrom claro em valores de pH mais baixos e mais altos.

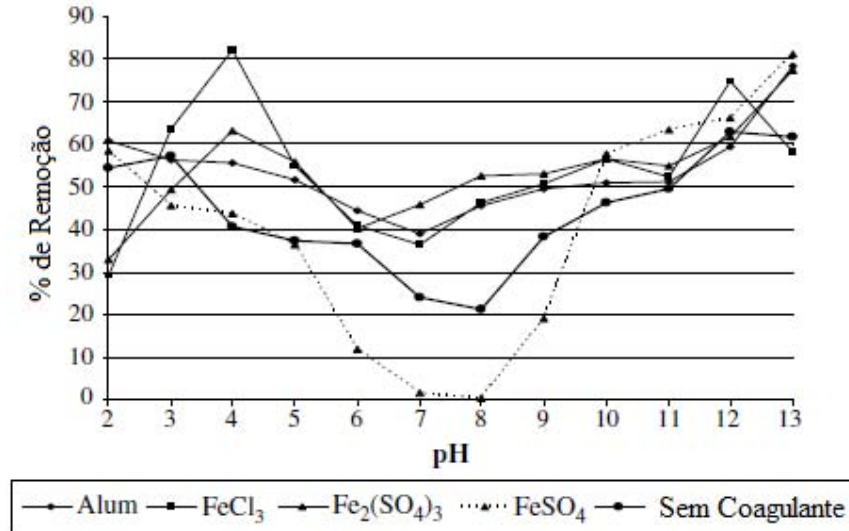


Figura 3.9: Remoção de cor com e sem adição de coagulante

Fonte: Aziz et. al (2007)

Vale ressaltar que a eficiência do processo de coagulação-floculação-sedimentação depende fundamentalmente também da dosagem de coagulante utilizada. É importante definir a melhor combinação entre dosagem e pH de coagulação, que geralmente é encontrada em ensaios de bancada antes de ser aplicada em projetos em escala real. Também é importante dizer que existe um “par de valores” entre dosagem de coagulante e pH apropriado para cada situação, considerando a necessidade da utilização de produtos químicos (acidificante ou alcalinizante), os custos desses produtos, as características do líquido a ser tratado e o grau de tratamento desejado.

### 3.2.2.2.2 Coagulação-floculação-sedimentação aplicada ao tratamento de lixiviado

No tratamento de lixiviado, a coagulação-floculação-sedimentação pode ser utilizada como uma forma de pré-tratamento de processos biológicos para lixiviados frescos, de aterros mais jovens, e como pós-tratamento para lixiviados já estabilizados de aterros mais antigos e com uma maior quantidade de compostos recalcitrantes (TATSI *et al.* 2003).

Diversos trabalhos têm sido publicados mostrando a utilização da técnica de coagulação-floculação-sedimentação no tratamento de lixiviado de aterros. Alguns desses estudos são comentados a seguir.

Castrillón *et al.* (2010) em seus estudos utilizaram dois lixiviados diferentes, gerados no mesmo aterro, em La Zorera, Asturias, na Espanha. O aterro em estudo entrou em operação em 1986 e foi ampliado em 2005, dando origem a dois lixiviados com características diferentes: um mais novo, com maiores níveis de DQO, e um mais velho com maior quantidade de compostos recalcitrantes. As condições operacionais do processo de coagulação-floculação-sedimentação foram as mesmas usadas por Marañón *et al.* (2008).

O lixiviado mais novo apresentava como características DQO de 18000 mg O<sub>2</sub>/L, cor aparente de 2900 Pt-Co e turbidez maior que 4000 NTU. Para o cloreto férrico, com pH de coagulação de 3,8 e dosagem ótima de 1,2 gFeCl<sup>+3</sup>/L, alcançou-se 28% de remoção de DQO, 78% de remoção de cor e 90% de remoção de turbidez. Já para o PAC, num pH de coagulação de 5,1 e dosagem de 4 g/L do produto comercial, foram alcançados 34% de remoção de DQO, 91% de remoção de cor e 90% de remoção de turbidez.

Já o lixiviado mais velho e estabilizado possuía DQO de 4800 mg O<sub>2</sub>/L, cor aparente de 5500 PtCo e turbidez de 430 NTU. Os resultados com cloreto férrico, numa dosagem de 1,7 gFeCl<sup>+3</sup>/L e pH de 5,2, alcançaram 73% de remoção de DQO, 98% de remoção de cor e 100% de remoção de turbidez. Para o PAC os resultados de remoção foram de 62% para DQO, 97% de cor e 98% de turbidez, numa dosagem ótima de 6 g/L do produto comercial e pH de coagulação de 5,8.

Gharafi *et al.* (2009) tratando lixiviado bruto, de um aterro de resíduos sólidos de Penang na Malásia, utilizaram-se da técnica de planejamento fatorial de experimentos para a otimização do processo de coagulação-floculação-sedimentação empregando PAC como coagulante. O lixiviado tinha como características iniciais pH de 8,4, DQO de 1925 mg O<sub>2</sub>/L, cor de 3869 Pt-Co, turbidez de 347 UNT e sólidos em suspensão totais de 80 mg/L. Foram observadas quatro variáveis respostas, onde com uma dosagem de 2000 mg/L do produto comercial, em pH 7,5, obteve-se 43% de remoção de DQO, 94% de remoção de turbidez, 91% de remoção de cor e 92% de remoção de sólidos. Os parâmetros operacionais

adotados foram tempo de mistura rápida de 1 minuto a 80 rpm, tempo de floculação de 15 minutos a 30 rpm e 30 minutos de sedimentação.

Amaral (2009) utilizou-se da técnica de coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de lixiviado de aterro tratado por processo biológico aeróbio, que apresentava como características principais, DBO, DQO, cor e relação DBO/DQO de 2410 mgO<sub>2</sub>/L, 6700 mgO<sub>2</sub>/L, 5500 Pt-Co e 0,4 respectivamente, indicando um lixiviado oriundo de um aterro parcialmente estabilizado. Após o tratamento biológico, o lixiviado a ser encaminhado para o processo de coagulação-floculação-sedimentação possuía DBO de 37 mgO<sub>2</sub>/L, DQO de 1415 mgO<sub>2</sub>/L e cor de 7500 Pt-Co. Foram testados dois tipos de coagulantes: cloreto férrico e sulfato de alumínio. Para o cloreto férrico, os melhores resultados em relação à remoção de matéria orgânica, medida pelo parâmetro cor, foram encontrados com uma dosagem ótima de 400 mgFe<sup>+3</sup>/L, na faixa de pH entre 4,0 e 5,0, correspondente à remoção de mais de 90% de cor do lixiviado. O diagrama de coagulação-floculação desenvolvido no trabalho indica que dosagens acima de 400 mgFe<sup>+3</sup>/L não apresentam um ganho justificável na remoção de cor. A autora optou por utilizar apenas um gradiente de velocidade, que foi definido como  $G=643s^{-1}$  durante 20 minutos. O tempo de sedimentação adotado foi de 24 horas. O parâmetro DQO foi considerado ruim para a eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante, atribuído às altas concentrações de cloretos e outros compostos inorgânicos presentes no lixiviado em estudo.

Após a consagração do ponto ótimo para remoção de cor, com dosagem de 400 mgFe<sup>+3</sup>/L e pH entre 4,0 e 5,0, Amaral (2009) testou diferentes gradientes de velocidade média de mistura rápida, variando-os entre 50 e 650 s<sup>-1</sup> e não encontrou diferença significativa entre eles na remoção de cor, COT e sólidos em suspensão.

Maranón *et al.* (2008), estudaram a aplicação do processo de coagulação-floculação-sedimentação como pré-tratamento para o lixiviado do aterro de La Zoreda Asturias, na Espanha, com concentração aproximada de DQO de 5000 mgO<sub>2</sub>/L, cor de 5500 uH (Pt-Co), e pH de 8,3. Como condições operacionais, fixaram um tempo de mistura rápida de 3 minutos a 180 rpm, e o tempo de floculação de 17 minutos a 40 rpm e 24 horas de sedimentação. Com um pH ótimo próximo a 3,8 e uma dosagem de ferro de 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L, alcançou-se 28% de remoção de DQO e 78% de remoção de cor verdadeira. Assim como no trabalho de Amaral (2009)

verifica-se a necessidade de um elevado tempo de sedimentação para a obtenção dos resultados mencionados.

Aziz *et al.* (2007) utilizaram sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico e sulfato ferroso para o tratamento de lixiviado pré-tratado por um sistema biológico proveniente de um aterro com 3 anos de operação, localizado na Malásia. Durante 12 meses de monitoramento, o lixiviado efluente do tratamento biológico apresentou DQO variando entre 1533 e 3600 mgO<sub>2</sub>/L, cor verdadeira entre 2430 e 8180 uH (Pt-Co) e pH entre 7,8 e 9,4. Como condições operacionais foram utilizados tempo de mistura rápida de 1 minuto a 350 rpm e tempo de floculação de 19 minutos a 50 rpm. As amostras tiveram pH ajustado para 4,0, 6,0 e 12,0. Os melhores resultados foram alcançados utilizando-se o cloreto férrico. Com uma dosagem de 800 mg/L de FeCl<sub>3</sub> e pH 4,0 a remoção de cor verdadeira foi da ordem de 94%.

Utilizando o lixiviado do aterro de Wuhan Qingshan, na China, com DQO de 5800 mgO<sub>2</sub>/L e pH de 7,6, Wang *et al.* (2002) estudaram a coagulação-floculação-sedimentação como uma forma de pré-tratamento para uma posterior aplicação de um processo oxidativo avançado. Com uma dosagem de 1000 mg/L de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (≈ 207 mgFe/L) em pH 5,0, a remoção de DQO foi da ordem de 25% enquanto que a remoção de cor alcançou níveis próximos a 65%. A remoção global de cor e DQO, considerando a coagulação-floculação-sedimentação e o processo oxidativo avançado, chegou a 90% e 64% respectivamente. No texto, os autores não mencionaram as condições operacionais utilizadas no processo de coagulação-floculação-sedimentação.

A Tabela 3.5 resume as principais condições operacionais e eficiências obtidas nos estudos, apresentados na literatura consultada, com a aplicação do processo de coagulação-floculação-sedimentação como tratamento de lixiviado, utilizando os mesmos coagulantes desta pesquisa.

Tabela 3.5: Tratamento de lixiviado através do processo de coagulação-floculação-sedimentação

Características Iniciais	Coagulante	Dosagem	pH	Condições Operacionais	Eficiências de remoção	Referência
Lixiviado novo: DQO:18000 mg O <sub>2</sub> /L cor aparente: 2900 Pt-Co Turbidez maior que 4000 NTU	Cloreto Férrico  PAC	1,2 gFeCl <sup>+3</sup> /L  4 g/L do produto comercial	3,8  6,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 1 minuto a 80 rpm;</li> <li>• Tfloc: 15 minutos a 30 rpm;</li> <li>• Tempo de sedimentação de 30 minutos.</li> </ul>	DQO: 28% Cor: 78% Turbidez: 90%  DQO: 34% Cor: 91% Turbidez: 90%	Castrillón <i>et al.</i> (2010)
Lixiviado estabilizado: DQO :4800 mg O <sub>2</sub> /L, cor aparente: 5500 PtCo Turbidez de 430 NTU	Cloreto férrico  PAC	1,7 gFeCl <sup>+3</sup> /L  6 g/L do produto comercial	5,2  7,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 1 minuto a 80 rpm;</li> <li>• Tfloc: 15 minutos a 30 rpm;</li> <li>• Tempo de sedimentação de 30 minutos.</li> </ul>	DQO: 73% Cor: 98% de Turbidez: 100%  DQO: 62% Cor: 97% Turbidez: 98%	Castrillón <i>et al.</i> (2010)
pH: 8,4, DQO: 1925 mg O <sub>2</sub> /L Cor: 3869 Pt-Co Turbidez: 347 UNT Sólidos Totais: 80 mg/L	PAC	2000 mg/L do produto comercial	7,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 1 minuto a 80 rpm;</li> <li>• Tfloc: 15 minutos a 30 rpm;</li> <li>• Tempo de sedimentação de 30 minutos.</li> </ul>	DQO: 43%, Turbidez: 94% Cor: 91% Sólidos: 92%	Gharafi <i>et al.</i> (2009)
DQO: 1415 mgO <sub>2</sub> /L, DBO: 37 mgO <sub>2</sub> /L Cor: 7500 Pt-Co COT: 838 mgC/L	Cloreto Férrico	400 mgFe <sup>+3</sup> /L	Entre 4,0 e 5,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: 643s<sup>-1</sup> (ótima) durante 20 minutos</li> <li>• Tempo de sedimentação de 24 horas</li> </ul>	Cor: 90%	Amaral (2009)

Tabela 3.5: Tratamento de lixiviado através do processo de coagulação-floculação-sedimentação - Continuação

pH: 8,3 DQO: 5000 mgO <sub>2</sub> /L Cor: 5500 uH  Lixiviado bruto	Cloreto Férrico	400 mg Fe <sup>+3</sup> /L	3,8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 3 minutos a 180 rpm;</li> <li>• Tfloc: 17 minutos a 40 rpm;</li> <li>• Tempo de sedimentação: 24 horas</li> </ul>	DQO: 28%; Cor: 78%	Maranõn <i>et al.</i> (2008)
DQO: entre 1533 e 3600 mgO <sub>2</sub> /L, Cor verdadeira: entre 2430 e 8180 (Pt-Co); pH: entre 7,8 e 9,4	Cloreto Férrico	800 mg/L	4,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 1 minuto a 350 rpm</li> <li>• Tfloc: 19 minutos a 50 rpm</li> </ul>	Cor Verdadeira: 94%	Aziz <i>et al.</i> (2007)
N-NH <sub>4</sub> : 1248 mg/L, Cor aparente: 5474 Pt-Co, DQO: 3000 mgO <sub>2</sub> /L DBO: 1244 mg O <sub>2</sub> /L COT de 1052 mg/L	Cloreto Férrico  Cloreto Férrico	1400 mgFe <sup>+3</sup> /L p/ DQO  700 mgFe <sup>+3</sup> /L p/cor	8,8	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tmr: 5 minutos a 150 rpm</li> <li>• Tfloc: 15 minutos a 40 rpm</li> <li>• Tempo de sedimentação de 30 minutos</li> </ul>	DQO: 70% (1400 mgFe <sup>+3</sup> /L)  Cor: 50% (700 mgFe <sup>+3</sup> /L )	Máximo (2007)
DQO: 4100 mgO <sub>2</sub> /L Turbidez: 1350 UNT pH de 8,8	Cloreto Férrico  Sulfato de Alumínio	0,035 molFe <sup>+3</sup> /L (1950 mg FeCl <sub>3</sub> /L )  0,035 molAl <sup>+3</sup> /L (945 mgAl <sup>+3</sup> /L)	5,0  5,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura: 3 minutos a 200 rpm</li> <li>• Tempo de sedimentação de 2 horas.</li> </ul>	Turbidez:95% DQO: 55%  Turbidez: 87% DQO: 42%	Amokrane <i>et al.</i> (1997)

### 3.3 Aspectos Legais Relacionados ao Lixiviado

Como já citado anteriormente, o tratamento do lixiviado faz-se necessário devido a suas características como altas concentrações de nitrogênio e matéria orgânica e, ainda, à eventual presença de metais pesados.

Quando lançado em um corpo receptor, a elevada presença de matéria orgânica no lixiviado pode promover a depleção do oxigênio dissolvido na água dependendo do volume do efluente e das condições do recurso hídrico, provocando assim um desequilíbrio no ecossistema aquático, podendo levar a morte espécies de peixes e plantas. Altas concentrações de nitrogênio amoniacal no meio aquoso podem provocar o fenômeno de eutrofização, comprometendo a qualidade da água. Segundo Von Sperling (2005) os principais efeitos indesejáveis da eutrofização são os problemas estéticos e recreacionais; as condições anaeróbias no fundo do corpo d'água; eventuais mortandades de peixes; maior dificuldade e elevação nos custos do tratamento da água; a redução na navegação e capacidade de transporte no corpo d'água e a toxicidade das algas.

Há uma exigência por parte dos órgãos ambientais quanto ao tratamento e lançamento do lixiviado, porém ainda não foi consolidada uma legislação específica referente aos padrões de lançamento desse tipo de efluente.

A Resolução CONAMA 357 de 2005 (alterada pela Resolução 397/2008) 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. Segundo o artigo 34 dessa resolução, o efluente de qualquer fonte poluidora ao ser lançado nos corpos receptores deverá obedecer algumas condições, entre as quais podem-se citar:

- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.
- Para o lançamento, o pH deve-se situar entre 5 e 9, a temperatura deve ser inferior a 40°C e a quantidade de sólidos sedimentáveis deve ser de até 1mL/L.
- O efluente deverá obedecer aos padrões de lançamento descritos na Tabela 3.6. Alguns desses padrões de lançamento exigidos pela Resolução

CONAMA 357 tiveram seus limites modificados pela Resolução CONAMA 397, que entrou em vigor no dia 03 de abril de 2008.

O Decreto Estadual 5.316, de 17 de abril de 1974, aprova a Lei nº 6.513, de 18 de dezembro de 1973, que dispõe sobre a proteção dos recursos hídricos contra agentes poluidores no Estado do Paraná. Em seu capítulo III, trata do lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora e apresenta como exigências principais as mesmas citadas na Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 3.6: Valores máximos de lançamento para alguns compostos segundo a Resolução 397/2008

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Máximo</b>
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 Cr6+
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr3+
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 (exceto para esgoto doméstico)	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

Fonte: Resolução CONAMA 397/2008

A Resolução CONAMA 357/2005 também classifica os cursos d'água, que poderão ser os corpos receptores do lixiviado após o tratamento. Essa classificação é dada não necessariamente considerando-se apenas o estado atual do corpo receptor. Considera-se também o nível de qualidade que se pretende para o corpo hídrico a fim de atender às necessidades da população local.

Para águas doces, a classificação abrange as classes de 1 a 4 e a classe especial. A classe especial corresponde às águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. A resolução determina também o uso preponderante das classes d'água, cuja a classe 1 corresponde ao uso mais nobre e a classe 4 ao uso menos nobre.

Tabela 3.7: Valores limites para cursos d'água classe 2

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor Máximo</b>
Cor Verdadeira	até 75 Pt-Co
Turbidez	até 100 UNT
DBO 5 dias a 20°C	até 5 mg O <sub>2</sub> /L
Oxigênio dissolvido	não inferior a 5 mg O <sub>2</sub> /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 <sub>2</sub> /L
Nitrato	10 mg N-NO <sub>3</sub> /L
Nitrogênio Amoniacal Total	3,7 mg N-NH <sub>3</sub> /L - pH<7,5
	2,0 mg N-NH <sub>3</sub> /L - 7,5<pH≤ 8,0
	1,0 mg N-NH <sub>3</sub> /L - 8,0<pH≤ 8,5
	0,5 mg N-NH <sub>3</sub> /L -pH > 8,5

Fonte: Adaptado de Resolução CONAMA 357/2005

É importante salientar que para cada classe são estabelecidos os valores limites para cada parâmetro. Nesse contexto, o artigo 42 da mesma resolução estabelece que enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2. Assim, a Tabela 3.7 apresenta os valores de lançamento para a classe 2 de alguns parâmetros encontrados com frequência em lixiviados.

No Estado do Paraná, a Resolução conjunta Nº 01/2006 – SEMA/IAP/SUDERHSA estabelece requisitos, critérios técnicos e procedimentos para a impermeabilização de áreas destinadas à implantação de Aterros Sanitários, visando à proteção e à conservação do solo e das águas subterrâneas. Em seu artigo 5º, a resolução exige que, independentemente do sistema de tratamento proposto, cem por cento do lixiviado gerado seja recirculado, mantendo-se um sistema de tratamento em circuito fechado. Contudo, acredita-se numa futura mudança nessa resolução estadual, já que recircular 100% do lixiviado é algo extremamente complicado, devido principalmente a variações de vazão do efluente gerado.

Devido à grande complexidade e variabilidade dos compostos orgânicos presentes no lixiviado, é recomendável que a caracterização desse efluente seja complementada por testes biológicos, conhecidos também como testes de toxicidade, capazes de obter informações não reveladas pela caracterização físico-química. Através desses testes, determina-se o potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, sendo os efeitos desses poluentes mensurados através da resposta de organismos vivos (SILVA, 2002).

A Resolução CONAMA 357/2005, em seu artigo 34, nos parágrafos 1 e 2 afirma que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente e que esses critérios devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

Além das considerações da Resolução CONAMA 357/2005, a Portaria nº 19 do IAP, de 10 de fevereiro de 2006, aprova e determina a Instrução Normativa DIRAM nº 002/2006, que estabelece o Sistema de Automonitoramento de Atividades Poluidoras no Paraná. Essa instrução

normativa indica que para testes de toxicidade de lixiviado de aterro os organismos mais indicados são a *Daphnia magna* e a *Vibrio fischeri*.

Aliada as questões ambientais, existe a preocupação da ligação de problemas de saúde pública com compostos presentes no lixiviado de aterros. Alguns produtos tóxicos e o possível descarte de resíduos dos serviços de saúde podem contaminar o lixiviado com microrganismos patogênicos e substâncias cancerígenas (SOUTO, 2009). Machado (2004) ressalta que mesmo quando não há a disposição no aterro de resíduos de serviços de saúde, nota-se a presença de muitos materiais contaminados na massa de resíduos, como papéis e absorventes higiênicos, preservativos e fraldas descartáveis.

Altas concentrações de nitrato na água para consumo humano podem causar a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul) em recém-nascidos, crianças e em adultos com algum tipo de deficiência enzimática (BAIRD, 2000).

A possibilidade da presença de metais pesados no lixiviado, ligadas principalmente aos resíduos de pilhas e baterias de equipamentos eletrônicos, também deve ser levada em consideração já que essas substâncias podem estar associadas a riscos a saúde humana, como problemas neurológicos, hepáticos, doenças como câncer, malformações congênitas e outras anomalias reprodutivas.

Caldeira (2009) descreve que a ingestão de alumínio presente em águas de abastecimento pode estar relacionada com alguns efeitos deletérios a saúde humana, como, por exemplo, a doença de Alzheimer, esclerose múltipla e determinadas encefalopatas em pacientes que sofrem de diálise renal.

Qasim e Chiang (1994) relataram que em alguns bioensaios com lixiviado realizados nos Estados Unidos foram observadas alterações de âmbito genético nos organismos testados. Sabe-se que esse tipo de alteração é capaz de provocar câncer, doenças genéticas, esterilidade, doenças cardíacas e outros efeitos deletérios à saúde humana.

Silva (2002) estudando o lixiviado do Aterro de Gramacho (RJ), concluiu que esse efluente apresentou elevada toxicidade para diversos organismos padronizados testados.

Infelizmente, muitas formas de tratamento utilizadas para o lixiviado não são capazes de atingir os parâmetros exigidos pela legislação. De acordo com

Jucá et al. (2009) essa adequação à legislação ambiental se torna uma difícil tarefa, ligada sobretudo à complexidade do lixiviado, principalmente devido à sua variabilidade, tanto de características intrínsecas quanto em função do dinamismo do próprio aterro sanitário, que pode originar diferentes lixiviados a cada período de tempo.

### **3.4 Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**

A necessidade crescente da otimização de processos, minimizando custos e tempo e maximizando qualidade, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos.

O método do planejamento fatorial, associado à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box *et al.* 1978).

No entanto, para que o uso desse método atinja os objetivos desejados, é necessário haver uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso, tanto da equipe responsável pela montagem dos experimentos, quanto da equipe responsável pela análise estatística.

O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas. Quantificar o efeito das variáveis do processo através das técnicas do planejamento experimental, com o objetivo de obter informações sobre a robustez ou não das respostas desejadas, é de fundamental importância para a área de implementação de controle de processos.

Um planejamento experimental exige o investimento de tempo para estudo das variáveis envolvidas e para a coleta de informações na literatura para a definição da estratégia de realização dos ensaios.

Neste contexto tem-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos que é útil em investigações preliminares quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. O

planejamento fatorial permite analisar as interações entre dois ou mais fatores e se eles têm efeito significativo sobre as respostas, dentro das faixas definidas estudadas de cada fator. No planejamento fatorial todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas (BARROS NETO *et al.* 2007).

Montgomery e Runger (2003) afirmam que planejamentos fatoriais são frequentemente usados nos experimentos envolvendo vários fatores, onde é necessário estudar o efeito conjunto desses fatores sobre uma determinada resposta.

Esse método permite avaliar também qual é a condição de operação do processo que levará à obtenção de um valor ótimo para a variável resposta. A sequência de etapas desse método inclui (WERKEMA & AGUIAR, 1996 apud ARAÚJO, 2008):

- 1 Relacionar os fatores que possam exercer efeitos significativos sobre a variável resposta de interesse;
- 2 Planejar um experimento que permita a identificação dos fatores influentes dentre aqueles relacionados no item anterior;
- 3 Eliminar os fatores detectados como não influentes na etapa anterior e avaliar a necessidade de inclusão de novos fatores na pesquisa;
- 4 Efetuar um experimento mais detalhado, envolvendo apenas os fatores que exercem efeitos significativos sobre a variável resposta;
- 5 Realizar a análise que permitirá a determinação da condição ótima de operação do processo, a partir do modelo ajustado no item anterior;
- 6 Caminhar sequencialmente para as proximidades do ótimo;
- 7 Ajustar um modelo de ordem mais elevada nas proximidades do ótimo que determinará as condições ótimas de operação do processo.

O planejamento fatorial de experimentos possibilita a relação da variável resposta em termos de um modelo matemático. Segundo Montgomery e Runger (2003), se a resposta analisada for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, pode-se utilizar um modelo de primeira ordem, como mostrado na equação 2:

$$y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 \dots + \beta_kX_k \quad (\text{Equação 2})$$

Por outro lado, se houver uma curvatura no sistema, deverá ser utilizado um polinômio de maior grau, como um modelo de segunda ordem, semelhante ao da equação 3:

$$y = \beta_0 + \sum_{(i=1)}^k \beta_i x_i + \sum_{(i=1)}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i + \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon$$

(Equação 3)

Ghafari *et al.* (2009) utilizaram a técnica de planejamento fatorial, aliada à superfície de respostas para otimizar o processo de coagulação-floculação-sedimentação de lixiviado de aterros utilizando o policloreto de alumínio (PAC) como coagulante. As variáveis independentes escolhidas foram a dosagem de coagulante e o pH, resultando num planejamento fatorial 2<sup>2</sup>. Já as variáveis respostas medidas foram a porcentagem de remoção de DQO, porcentagem de remoção de cor, porcentagem de remoção de turbidez e porcentagem de remoção de sólidos totais. Foram gerados 4 modelos, um para cada variável resposta, todos com R<sup>2</sup> maior que 0,8 podendo, dessa forma, representar mais de 80% da variabilidade das respostas para cada variável.

Nagashima (2009) buscou otimizar, através do planejamento fatorial, um processo de coagulação-floculação-sedimentação de lixiviado de aterro utilizando um coagulante orgânico derivado do tanino, conhecido comercialmente como Tanfloc SG®. As condições de mistura rápida foram realizadas sob tempo de 20 segundos a 120 rpm, enquanto que a floculação ocorreu durante 20 minutos a 45 rpm. As variáveis independentes escolhidas foram a dosagem de coagulante e o pH, resultando num planejamento 2<sup>2</sup>, acrescidos de 4 repetições no ponto central. Já as variáveis respostas observadas foram a porcentagem de remoção de DQO e o volume de lodo gerado. Com os resultados encontrados, pode-se ajustar um modelo para cada variável resposta, além de se observar que as duas variáveis independentes escolhidas (dosagem e pH) e suas interações possuem efeito significativo sobre as respostas, mostrando que ambas são importantes no processo.

Morais *et al.* (2006) também se utilizaram da técnica de planejamento fatorial para a otimização de um processo de fotocatalise heterogênea em

escala de bancada utilizado como pré-tratamento de lixiviado. Nesse estudo foram medidas a influência das variáveis pH, massa do condutor e a natureza do semiconductor. O planejamento fatorial  $2^3$  conteve 10 experimentos com duas repetições no ponto central, e a variável resposta observada foi a remoção de DQO. Os resultados mostraram a influência das três variáveis independentes sobre a resposta, onde a combinação dos níveis médios de pH e da massa do condutor, com os dois semicondutores de natureza distintas, foram os responsáveis pelos melhores resultados obtidos. Com a utilização da fotocatalise heterogênea como pré-tratamento para o processo biológico, foi possível alcançar uma remoção global de DQO da ordem de 80%.

Para otimizar um processo de coagulação-floculação do efluente de uma destilaria de álcool, Prasad (2008) utilizou-se da técnica de planejamento fatorial aliada á superfície de respostas. Empregou como coagulante orgânico, uma solução preparada da semente da planta conhecida como *Moringa oleifera*. As variáveis independentes escolhidas foram pH e dosagem de coagulante, enquanto que a variável resposta observada foi a remoção de cor do efluente industrial. A utilização da superfície de resposta possibilitou a otimização do processo que alcançou 67% de remoção de cor, além da geração de um modelo estatístico que representou 95% ( $r^2 = 0,947$ ) da variabilidade da resposta.

Wang *et al.* (2007) em seus estudos buscavam otimizar o processo de coagulação-floculação-sedimentação do efluente de uma indústria de reciclagem de papel, e para isso utilizaram-se da ferramenta de planejamento fatorial aliada à superfície de resposta. O coagulante utilizado no processo foi o cloreto de alumínio. Contudo, foi adicionado também um polímero para auxiliar na formação de flocos, chamado comercialmente de Chitosan-*g*-PDMC. As variáveis independentes escolhidas foram a dosagem de cloreto de alumínio, dosagem do polímero Chitosan-*g*-PDMC e o pH. Como variável resposta observou-se a turbidez e o volume de lodo formado. Foram gerados dois modelos, um para cada variável resposta, ambos com  $R^2$  maior que 0,85, que mostraram a influência das três variáveis independentes escolhidas sobre as respostas observadas.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Descrição Geral da Pesquisa**

O trabalho objetivou avaliar, através da remoção de cor verdadeira e DQO, o pós-tratamento do lixiviado tratado biologicamente do aterro de resíduos sólidos urbanos de Londrina (PR), além de quantificar o efeito das variáveis pH, dosagem de coagulante e gradientes de mistura, no processo de coagulação-floculação-sedimentação, utilizando-se técnicas de planejamento experimental. A estratégia de pesquisa utilizada foi experimental e realizada nas dependências do Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL – Universidade Estadual de Londrina.

O trabalho consistiu basicamente de duas etapas, que serão descritas adiante, cuja primeira referiu-se ao tratamento biológico em batelada do lixiviado, precedido por dois tanques de *air stripping*, e a segunda ao pós-tratamento físico-químico em escala de bancada do lixiviado tratado biologicamente.

### **4.2 Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina**

O aterro controlado de Londrina está localizado às margens da estrada “Água do Limoeiro”, no lote 23-C da Gleba Cambé, numa área aproximada de 135 mil m<sup>2</sup>. O local está inserido na Bacia Hidrográfica do (Baixo) Rio Tibagi e é apresentado na Figura 4.1. O aterro municipal recebe em torno de 350 ton/lixo/dia (MENDES *et al.* 2006).

O local é de fácil acesso e se dá pela Avenida Salgado Filho. A área do aterro está distante cerca de 9 quilômetros do centro de Londrina e recebe os resíduos do município desde o ano de 1974.

Contudo, segundo Mendes *et al.* (2006) o prazo de funcionamento desse aterro está praticamente esgotado, devido à capacidade de receber resíduos deste local já ter quase ultrapassado seu limite. Escolher uma nova área para um aterro contribuiria para a elevação da qualidade de vida da cidade de Londrina.

O lixiviado utilizado no estudo foi coletado na entrada do sistema de tratamento instalado no local do aterro.



Figura 4.1: Vista Aérea do Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina (PR)

Fonte: Soares (2006)

### 4.3 Caracterização do Lixiviado Utilizado

O lixiviado necessário para o estudo foi coletado no aterro controlado de Londrina – PR, através de caminhões-tanques preparados para não haver contaminação. Depois de coletado, esse material foi armazenado em um caixa d'água com volume de 5 mil litros, localizada no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da UEL– Universidade Estadual de Londrina, mostrada na Figura 4.2.

Foram realizadas diversas análises a fim de se caracterizar o lixiviado em estudo. Essa caracterização aconteceu antes da etapa do tratamento biológico, antes da etapa de tratamento físico-químico e ao final dos experimentos, com os melhores resultados encontrados.



Figura 4.2: Reservatório de 5000 litros para armazenamento do lixiviado bruto

As determinações dos parâmetros adotados nos ensaios foram realizadas segundo os métodos analíticos, descritos em APHA, AWWA, WEF (2005), exceto as análises de nitrato, que foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Cataldo (1975), como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros investigados e metodologia utilizada durante os experimentos

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2005)	Método
pH	- - - -	Método potenciométrico
Alcalinidade	2320 B	Método titulométrico
Temperatura	2550 B	Termômetro de Mercúrio
Cor verdadeira (uH)	- - - -	Método espectrofotômetro – 405 nm
Cor aparente (uH)	- - - -	Método espectrofotômetro – 405 nm
Turbidez (uT)	2130 B	Método nefelométrico
DBO	5210 B	Teste DBO 5 dias a 20°C
DQO	5220 C	Método do refluxo fechado
N-amoniacoal	4500-NH3 B e C	Destilação e Titulação
NKT	4500-Norg B e C	Micro-Kjeldhal
Nitrito	4500-NO2- B	Método colorimétrico
Nitrato	- - - -	Método do ácido salicílico
Sólidos Totais	2540 B	Sólidos Totais secos a 103-105°C
Sól. Suspensão	2540 E	Sólidos Voláteis incinerados a 550°C

A Tabela 4.2 apresenta os equipamentos utilizados durante as análises laboratoriais

Tabela 4.2: Equipamentos utilizados nas análises laboratoriais

Parâmetro	Equipamentos
pH	-pHmetro: HANNA HI 9321 -Agitador: FISATOM 761
Alcalinidade	-pHmetro: HANNA HI 9321 -Agitador: FISATOM 761 -Titulador: METROHM 20 ml
Oxigênio Dissolvido	-Oxímetro: YSI 5100
Cor	- Espectrofotômetro BEL 1105
Turbidez	-Turbidímetro: HACH 2100P
DBO	-Incubadora: BRASTEMP BVE28 -Oxímetro: YSI 5100
DQO	-Bloco digestor: COD Reactor HACH -Espectrofotômetro: HACH DR/2010
N-amoniaco	-pHmetro: HANNA HI 9321 -Agitador: FISATOM 761 -Titulador: METROHM 20 ml -Destilador: MARCONI MA 036
NKT	-pHmetro: HANNA HI 9321 -Agitador: FISATOM 761 -Titulador: METROHM 20 ml -Destilador: MARCONI MA 036 -Bloco digestor: TECNAL 008750-04
Nitrito	-Espectrofotômetro: Spectronic 20 GENESYS
Nitrato	-Espectrofotômetro: Spectronic 20 GENESYS
Sólidos	-Membranas 1.2 $\mu$ -Mufla 550 $^{\circ}$ C: FORNITEC 1940 -Estufa 103 $^{\circ}$ C: LUFERCO

#### 4.4 1ª etapa – Processo biológico: Lodo Ativado Precedido de Tanques de *Stripping* de Amônia

A primeira etapa consistiu no tratamento biológico em batelada através do processo de lodo ativado precedido de dois tanques de *stripping* para remoção prévia de nitrogênio amoniacal. O reator biológico foi operado por processo aeróbio para nitrificação, e em seguida, por processo anóxico para desnitrificação por via curta mediante adição de etanol como fonte externa de carbono.

Para essa etapa utilizou-se um sistema em escala piloto, montado por Hossaka (2008) em seus estudos, apresentado na Figura 4.3. A alimentação do sistema era do tipo intermitente, também conhecida como batelada.

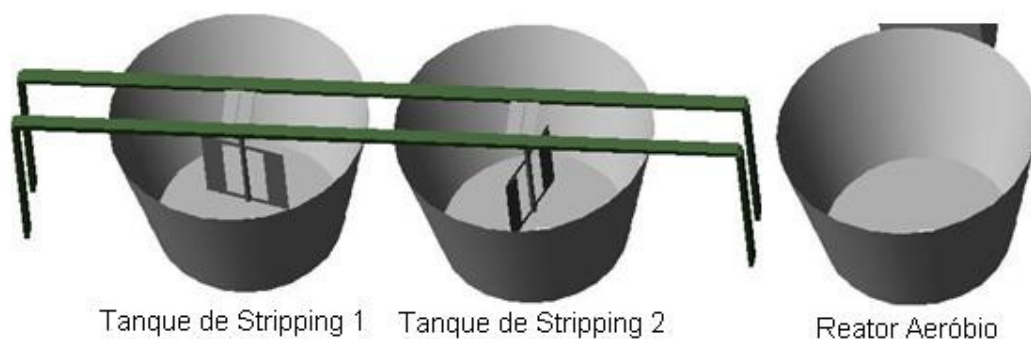


Figura 4.3: Esquema do sistema de tratamento biológico

A Tabela 4.3 mostra a frequência de monitoramento de cada parâmetro dos tanques de *stripping* e do reator de lodos ativados, de acordo com a fase do tratamento.

Tabela 4.3: Frequência de monitoramento

Frequência de Monitoramento									
Parâmetros	Stripping			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

Antes de dar início ao monitoramento do sistema, foram realizados alguns testes e adaptações das técnicas de coleta, armazenamento e preparação das amostras e dos métodos analíticos usualmente utilizados no Laboratório de Hidráulica e Saneamento, objetivando:

- Reduzir o consumo de produtos químicos;
- Avaliar possíveis interferências relativas à coleta, armazenamento e preparação das amostras;
- Avaliar a ocorrência de possíveis interferências relativas à técnica de limpeza de vidrarias e validade de soluções e reagentes;

Nos tanques de *stripping*, foram instaladas duas pás metálicas, ligadas a um motor, que promoveram a mistura completa do tanque sem provocar aeração. Para os tanques, foram utilizados dois reservatórios de fibra de vidro de volume útil de 250L cada, com diâmetro variável ao longo de sua altura, mostrado na Figura 4.4.

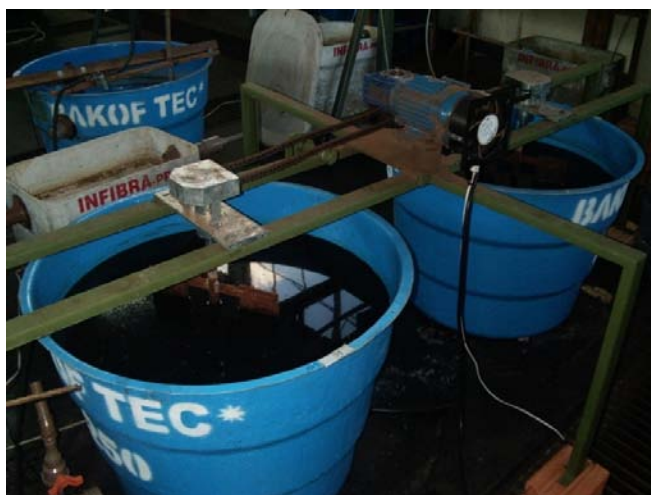


Figura 4.4: Tanques de *Stripping* de Amônia

Tabela 4.4: Descrição das dimensões dos tanques de *stripping*

Dimensões (m)	
Diâmetro da base	0,65
Diâmetro do topo	0,90
Altura	0,67

Nos tanques de *stripping* foram monitorados diariamente: pH, oxigênio dissolvido, alcalinidade, temperatura, N-amoniaco, nitrito e nitrato. As análises

de NKT foram realizadas uma vez a cada dois dias. Sempre quando os tanques de *stripping* recebiam o lixiviado bruto, além das análises diárias, eram realizados os ensaios de DBO<sub>5</sub>, DQO e sólidos totais.

Após a remoção prévia de N-amoniacoal, o lixiviado era encaminhado ao reator biológico, mostrado na Figura 4.5, cujo tipo e dimensões eram os mesmos dos tanques de *stripping*, mencionadas na tabela 4.4.



Figura 4.5: Reator biológico na fase aeróbia de nitrificação

Nessa etapa foi introduzida aeração, através de um compressor de ar (1,6 m<sup>3</sup>/min, 120 litros, 1HP), no qual uma mangueira foi conectada a um tubo de PVC perfurado, colocado dentro do tanque e cuja intensidade da aeração podia ser controlada por um registro.

Durante essa etapa também foram monitorados diariamente pH, oxigênio dissolvido, alcalinidade, temperatura, N-amoniacoal, nitrito e nitrato. Assim como nos tanques de *stripping*, as análises de NKT foram realizadas uma vez a cada dois dias. Todas as vezes que o lixiviado era transferido dos tanques de *stripping* para o reator aeróbio, eram realizados, além das análises diárias, os ensaios de DBO<sub>5</sub>, DQO e sólidos totais.

Nessa etapa do tratamento, ocorria a formação de nitritos e a conseqüente diminuição da quantidade de N-amoniacoal. Assim que era detectado que praticamente todo o N-amoniacoal dos tanques de aeração já havia sido removido, desligava-se a aeração iniciando a fase anóxica, que ocorria no mesmo tanque da fase aeróbia.

Após cessar a aeração, esperava-se meia hora e então era adicionado etanol, como fonte externa de carbono, para auxiliar no processo de desnitrificação. A quantidade de etanol a ser adicionada no sistema era calculada em função da relação entre consumo de DQO e remoção de nitrito e nitrato, pois mesmo priorizando a nitrificação via curta há possibilidade de alguma formação de nitrato.

Nessa fase, o lodo era mantido em suspensão através de um misturador mecânico, programado por meio de um temporizador para funcionar durante 15 minutos a cada hora, em baixa rotação.

Na fase anóxica do tratamento, o monitoramento do pH, alcalinidade, nitrito, nitrato e DQO foram realizados em intervalos menores, de três em três horas ou de seis em seis horas. As interferências do nitrito nas quantificações da DQO foram desconsideradas devido à grande diluição da amostra para as análises de DQO.

Ao final da fase anóxica, o misturador mecânico era desligado e o sobrenadante coletado após 1 hora de sedimentação. Após a coleta, o lixiviado tratado era armazenado em uma caixa de volume de 1000 litros, cujas dimensões são descritas na Tabela 4.5, para conseqüentemente ser submetido ao tratamento físico-químico.

Tabela 4.5: Dimensões do tanque de armazenamento do efluente tratado

<b>Dimensões (m)</b>	
Comprimento	1,45
Largura	1,25
Altura	0,60

É importante destacar que a duração das etapas do ciclo de tratamento, tanto do *stripping*, quanto da fase aeróbia e da fase anóxica, eram dependentes da remoção de N-amoniacal e da formação de nitritos e nitratos, como condição para o alcance da eficiência do processo de tratamento. Dessa forma, o tempo de detenção hidráulica de cada “etapa” passou a ser completamente dependente do decaimento da quantidade de N-amoniacal e da formação de nitrito e nitrato.

Durante o período de setembro de 2008 a fevereiro de 2009, foram monitoradas cinco bateladas, cujos resultados estão apresentados no item 5.2.

Contudo, o volume de efluente gerado nessas cinco bateladas não foi suficiente para a segunda etapa do trabalho, que consistiu na realização do processo físico-químico, como pós-tratamento do efluente tratado biologicamente. Dessa forma, foram realizadas mais cinco bateladas, mas sem o monitoramento diário do processo, com o único objetivo da geração do efluente, totalizando aproximadamente 1000 litros de efluente tratado biologicamente.

Vale ressaltar ainda que as duas primeiras bateladas, denominadas de A e B, não serão exploradas. Isso se deve ao fato de que essas foram consideradas atípicas, e foram utilizadas como um treinamento para a realização das subsequentes, onde foram definidos quais parâmetros seriam monitorados e qual a frequência de monitoramento desses parâmetros.

#### **4.5 2ª Etapa –Pós-tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação**

A segunda etapa do trabalho consistiu no pós-tratamento físico-químico do efluente tratado biologicamente, utilizando-se a técnica de coagulação-floculação-sedimentação.

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, utilizando-se o equipamento jarteste, marca Nova Ética, modelo 218/LBD, mostrado na Figura 4.6. Os ensaios em reatores estáticos objetivaram simular em escala de laboratório as condições de coagulação, floculação e sedimentação para posterior aplicação em escala real.



Figura 4.6: Equipamento jarteste utilizado nos experimentos

Antes do início dos ensaios, foram realizadas algumas adaptações no equipamento jarreste, descritas a seguir:

- Substituição da correia de borracha por um sistema constituído de correia metálica dentada e catraca, uniformizando a rotação das paletas de mistura para os seis reatores;
- Fixação das paletas de mistura a uma altura uniforme;
- Substituição das mangueiras flexíveis, nivelamento e fixação dos tubos metálicos de saída de amostra para coleta a fim de regularizar a vazão;
- Adaptação do registro pneumático de engate rápido para conexão de mangueiras flexíveis nos reatores a fim de agilizar a preparação dos ensaios e limpeza do jarreste.

Foram testados dois tipos de coagulantes: o PAC, hidróxi-cloreto de polialumínio ( $Al_x(H_2O)_{(6x-2y)}(OH)_yCl_{(3x-y)}$ ) e o cloreto férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), ambos gentilmente cedidos pela empresa Produtos Químicos Guaçu. Como acidificante utilizou-se o ácido clorídrico 20% (HCl), e como alcalinizante o hidróxido de sódio 20% (NaOH). Os parâmetros monitorados para avaliar a eficiência do pós-tratamento estão descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros monitorados, método e equipamentos utilizados

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2005)	Método	Equipamentos
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	5220 C	Método do refluxo fechado	-Bloco digestor COD Reactor HACH - Espectrofotômetro HACH DR/2010
Cor Verdadeira (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico	-Espectrofotômetro BEL 1105
Cor aparente (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico	-Espectrofotômetro BEL 1105
Turbidez (uT)	2130 B	Método nefelométrico	-Turbidímetro HACH 2100P
Sólidos Totais (mg /L)	2540	Sólidos totais secos a 103-105 °C	-Estufa LUFERCO
Sólidos Suspensos (mg /L)	2540 E	Sólidos Voláteis incinerados a 550 °C	-Mufla FORNITEC 1940

Para variar o pH em cada jarro foi realizada uma curva de correção de pH, realizada num béquer com 500 ml de lixiviado onde foi adicionado o coagulante na mesma dosagem que seria utilizada no teste com os jarros. Em seguida, com o auxílio de um pHmetro, adicionava-se alcalinizante ou acidificante até o pH desejado. O volume gasto era anotado e depois seu valor era multiplicado por 4, antes de ser adicionado ao equipamento jarro teste, com jarros de volumes de 2 litros.

Considerando-se a aplicação dos parâmetros de projeto em escala real para tratamento com fluxo intermitente, definiu-se, após ensaios exploratórios, o emprego do tempo de sedimentação de 6 horas, resultando numa velocidade de sedimentação de partículas de  $V_s = 0,0194$  cm/min. O tempo de mistura rápida ( $T_{mr}$ ) foi fixado em 30 segundos e o tempo de floculação ( $T_{floc}$ ) em 20 minutos.

Foram construídas curvas de sedimentação do lodo nos pontos ótimos de remoção encontrados para os dois tipos de coagulantes. Para isto, imediatamente após concluída a fase de floculação, transferiu-se 1 litro deste conteúdo para uma proveta graduada, com volume útil de 1 litro. O volume de lodo sedimentado foi anotado em intervalos de 30 minutos, e em seguida os valores foram plotados em um gráfico.

A fim de se otimizar os ensaios em bancada com um menor número de ensaios, utilizou-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos.

As variáveis respostas observadas, tanto nos ensaios com PAC como com cloreto férrico, foram a porcentagem de remoção de cor verdadeira e a porcentagem de remoção de DQO.

#### **4.5.1 Metodologias analíticas empregadas**

##### **4.5.1.1 Variável resposta - cor verdadeira**

Como citado anteriormente, as substâncias húmicas são as principais responsáveis pela coloração escura do lixiviado (AMOKRAME *et al.* 1997; AZIZ *et al.* 2007). Assim, o monitoramento do parâmetro cor verdadeira pode dar subsídios para a avaliação da presença de matéria orgânica recalcitrante no efluente final.

Para a determinação de cor, APHA, AWWA, WEF (2005) sugere que os comprimentos de onda devem variar entre 450 nm e 465 nm. A fim de se investigar essa questão, foram realizadas varreduras espectrais na faixa do visível com o lixiviado em estudo, utilizando-se o equipamento espectrofotométrico Thermo Spectronic, da marca Genesys, como mostrado na Figura 4.7 abaixo.

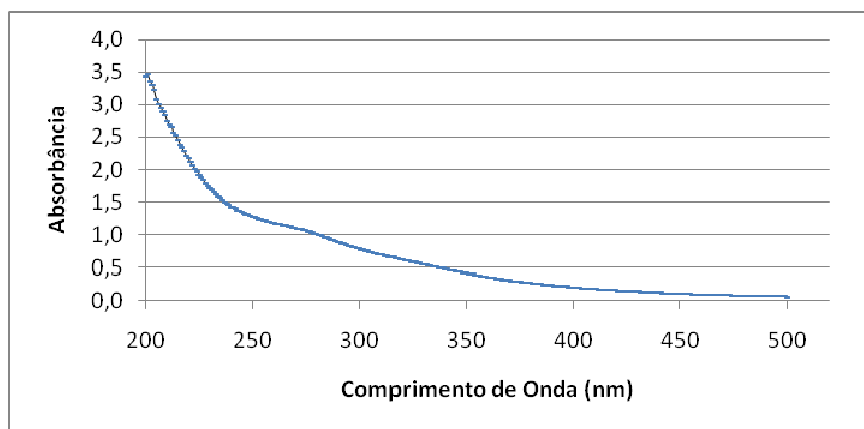


Figura 4.7: Resultados da varredura espectral do lixiviado em estudo

Como pode ser observado na Figura 4.7, o lixiviado em estudo não apresentou picos de absorção em nenhum dos comprimentos de onda analisados, assemelhando-se aos resultados encontrados por Moraes e Bertazzoli (2005) e Atmaca (2009).

Foram, então, construídas curvas com o padrão de platina-cobalto, nos comprimentos de onda de 405, 410, 455 e 465 nm. Observou-se que a curva construída no comprimento de 405nm apresentou uma maior sensibilidade, reduzindo assim as chances de erros. Dessa forma, utilizou-se o comprimento de onda de 405 nm para a determinação de cor verdadeira.

Para a determinação de cor verdadeira, as amostras foram centrifugadas numa velocidade de 3000 rpm durante 15 minutos, em centrífuga da marca Centribio. Foram posteriormente filtradas em membranas 0,45  $\mu\text{m}$  ME25/21 da marca Schleicher & Schuell. Curvas de calibração foram elaboradas entre 4 e 1000 uH (Pt-Co) , utilizando-se padrões de platina cobalto. Para essa medida utilizou-se um espectrofotômetro marca BEL, modelo 1105. A Figura 4.8 mostra

a curva de calibração para determinação de cor verdadeira no comprimento de onda de 405 nm.

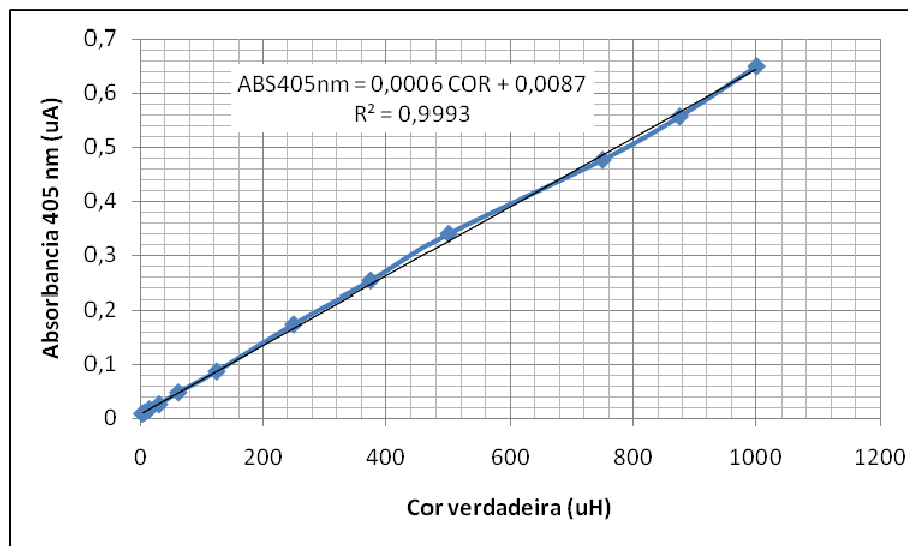


Figura 4.8: Curva de calibração para cor verdadeira – 405 nm

É importante ressaltar que o objetivo era avaliar a porcentagem de remoção de cor verdadeira, e não apenas os seus valores efetivos.

#### 4.5.1.2 Variável resposta - DQO (Demanda química de oxigênio)

As determinações foram realizadas em duplicata de acordo com a recomendação descrita em APHA, AWWA, WEF (2005), por meio do método de refluxo fechado (5220C), cujo procedimento basicamente consiste na digestão da amostra em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica de 600 nm. Foi elaborada uma curva de calibração, mostrada na Figura 4.9, entre 50 e 600 mg/L, utilizando-se padrões de biftalato de potássio.

Tomou-se o cuidado de encontrar diluições que resultavam sempre em valores de absorbância entre 0,1 e 0,15, correspondentes a faixa média da curva de calibração. Resultados de absorbância diferentes desses foram descartados e as análises refeitas com outras diluições.

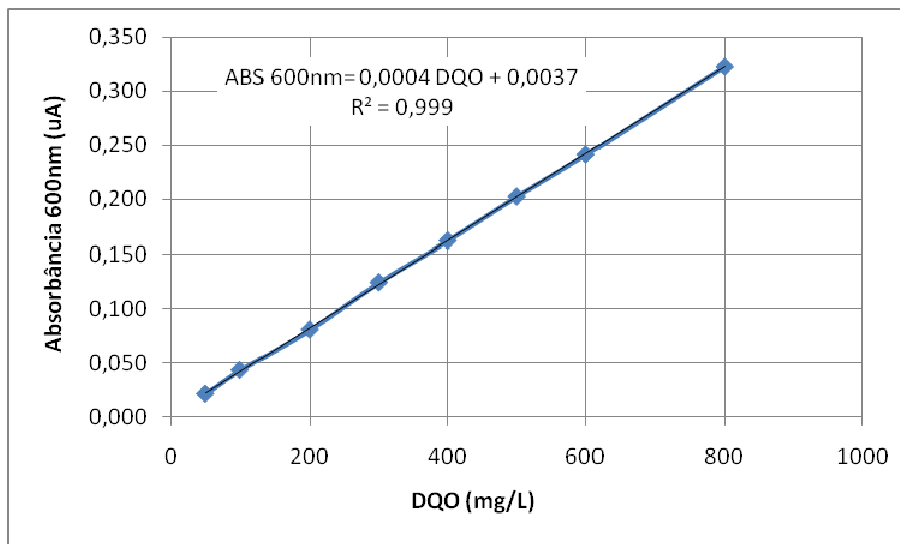


Figura 4.9: Curva de calibração para DQO – 600 nm

#### 4.5.1.3 Ferro e Alumínio Residual

As determinações de ferro e alumínio residual no efluente tratado pelo processo de coagulação-floculação-sedimentação foram realizadas no Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Londrina.

Foi utilizado o equipamento de absorção atômica, Modelo AA-6601F da marca Shimadzu, no qual as leituras das amostras foram realizadas em duplicata.

Para a determinação de ferro, foi construída uma curva de calibração, entre 0 e 5 mg/L, no comprimento de onda de 248 nm, utilizando-se o padrão de ferro da marca MERCK. A curva de calibração de ferro é mostrada na Figura 4.10.

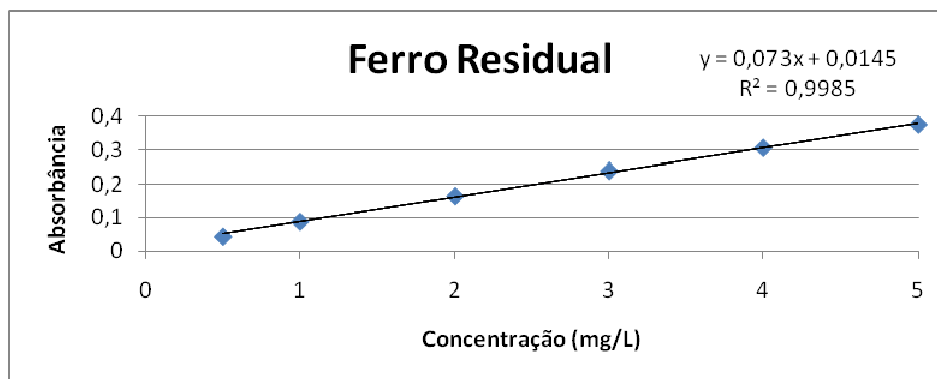


Figura 4.10: Curva de calibração para o ferro residual

Para a determinação de alumínio, também foi construída uma curva de calibração, entre 1 e 20 ppm, no comprimento de onda de 309 nm, utilizando-se do padrão de alumínio da marca MERCK. A curva de calibração para o alumínio é mostrada na Figura 4.11.

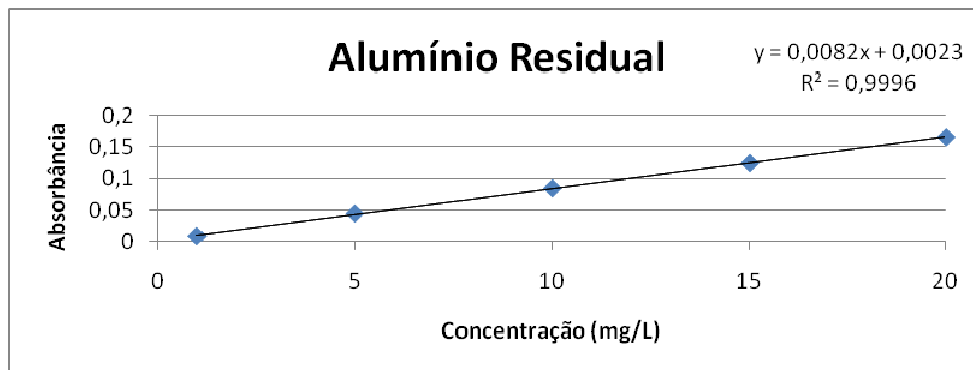


Figura 4.11: Curva de calibração para o alumínio residual

#### 4.5.2 Ensaio com hidróxi-cloreto de polialumínio como coagulante

As dosagens de coagulante estão expressas em miligramas de alumínio por litro ( $\text{mg Al}^{+3}/\text{L}$ )

Para os ensaios com hidróxi-cloreto de polialumínio utilizou-se da técnica de planejamento fatorial de experimentos. Inicialmente, definiu-se um planejamento fatorial  $2^4$  para o coagulante PAC, tendo como variáveis independentes a dosagem de coagulante, o pH, o gradiente de mistura rápida (Gmr) e o gradiente de floculação (Gfloc).

A faixa de dosagem de coagulante utilizada foi definida através de consultas à literatura e após ensaios preliminares. A escolha dos gradientes e tempos de mistura rápida e dos gradientes de floculação foi baseada nas afirmações de Di Bernardo (1993). Já a escolha da faixa de pH foi baseada nos resultados de Aziz *et al.* (2007), que observaram uma melhora na cor com a manipulação do pH tanto para valores ácidos quanto para valores alcalinos.

As variáveis respostas observadas foram a porcentagem de remoção de cor verdadeira e a porcentagem de remoção de DQO. As variáveis independentes foram codificadas, onde os maiores níveis receberam

simbologia +1, os menores níveis -1 e os níveis médios 0, como mostrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Variáveis e níveis definidos para o planejamento fatorial utilizando PAC

Variável	Nível Mínimo (-1)	Nível Médio (0)	Nível Máximo (+1)
Dosagem PAC	50	225	400
pH	4	7	10
Gmr	600	800	1000
Gfloc	20	25	30

O planejamento inicial está descrito na tabela 4.8 e envolveu 20 testes, baseados em um fatorial  $2^4$  com quatro repetições no ponto central.

Tabela 4.8: Matriz dos experimentos realizados inicialmente com PAC (fatorial  $2^4$ )

Planejamento Fatorial $2^4$								
Ensaio	Variável Natural				Variável Codificada			
	D PAC mg Al <sup>3+</sup> /L	pH	Gmr s <sup>-1</sup>	Gfloc s <sup>-1</sup>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1	50	4	600	20	-1	-1	-1	-1
2	400	4	600	20	+1	-1	-1	-1
3	50	10	600	20	-1	+1	-1	-1
4	400	10	600	20	+1	+1	-1	-1
5	50	4	1000	20	-1	-1	+1	-1
6	400	4	1000	20	+1	-1	+1	-1
7	50	10	1000	20	-1	+1	+1	-1
8	400	10	1000	20	+1	+1	+1	-1
9	50	4	600	30	-1	-1	-1	+1
10	400	4	600	30	+1	-1	-1	+1
11	50	10	600	30	-1	+1	-1	+1
12	400	10	600	30	+1	+1	-1	+1
13	50	4	1000	30	-1	-1	+1	+1
14	400	4	1000	30	+1	-1	+1	+1
15	50	10	1000	30	-1	+1	+1	+1
16	400	10	1000	30	+1	+1	+1	+1
17	225	7	800	25	0	0	0	0
18	225	7	800	25	0	0	0	0
19	225	7	800	25	0	0	0	0
20	225	7	800	25	0	0	0	0

Os resultados das variáveis respostas foram analisadas utilizando-se o software STATISTICA versão 7.0 desenvolvido pela empresa StatSoft Pacific Pty Ltd. A partir da análise dos resultados obtidos foram identificados os fatores influentes e não influentes sobre as variáveis respostas definidas, e a sequência de planejamentos em direção à condição otimizada.

Para a otimização dos processos, foram definidos novos planejamentos, considerando sempre o melhor resultado obtido em cada etapa como o ponto central do próximo experimento.

#### **4.5.3 Ensaio utilizando cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como coagulante**

As dosagens de coagulante estão expressas em miligramas de ferro por litro ( $\text{mg Fe}^{+3}/\text{L}$ ). Para os ensaios com cloreto férrico também utilizou-se a técnica do planejamento fatorial.

Como já havia sido observado anteriormente que, nos níveis testados, as variáveis gradiente de mistura rápida (Gmr) e gradiente de floculação (Gfloc) não tiveram efeitos significativos sobre as respostas, elas foram definidas como os níveis mínimos (-1), objetivando a economia de energia e a diminuição da quantidade de experimentos.

Assim, o planejamento fatorial incluiu duas variáveis independentes: a dosagem de cloreto férrico e o pH. A faixa inicial da dosagem de cloreto férrico utilizada foi definida após consultas a literatura e ensaios preliminares enquanto que a faixa de pH compreendeu alguns resultados descritos na literatura por Maranõn *et al.* (2008) Aziz *et al.* (2007), Ntampou *et al.* (2006), Wang *et al.* (2002) e Amokrame *et al.* (1997). Os valores para os pHs de coagulação desses trabalhos variaram entre 3,8 e 5,0. Por segurança, essa faixa foi extrapolada, como mostrado na Tabela 4.9.

As variáveis respostas novamente observadas foram a porcentagem de remoção de cor verdadeira e a porcentagem de remoção de DQO. Os níveis definidos para cada variável são apresentados na Tabela 4.9.

Dessa forma, o planejamento inicial envolveu 6 testes, baseados em um fatorial  $2^2$  com duas repetições no ponto central, como mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Variáveis e níveis definidos para o planejamento fatorial utilizando cloreto férrico

Variável	Nível Mínimo (-1)	Nível Médio (0)	Nível Máximo (+1)
Dosagem Fe <sup>+3</sup>	300	500	700
pH	3	4,5	6

Tabela 4.10: Matriz dos experimentos realizados inicialmente com cloreto férrico (fatorial 2<sup>2</sup>)

Ensaio	Variável Natural		Variável Codificada	
	Dosagem FeCl <sup>+3</sup> (mgFe <sup>+3</sup> /L)	pH	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	300	3,0	-1	-1
2	700	6,0	+1	+1
3	700	3,0	+1	-1
4	300	6,0	-1	+1
5	500	4,5	0	0
6	500	4,5	0	0

Assim como nos ensaios com o hidróxi-cloreto de polialumínio (PAC), com a análise dos resultados desse primeiro planejamento, foi definido um novo ponto central para o próximo planejamento a ser realizado, buscando sempre a otimização do processo. O ponto central definido para a próxima etapa foi o que apresentou melhores resultados na etapa anterior, considerando as variáveis respostas.

Ao final do processo, a análise dos resultados obtidos com as variáveis respostas observadas possibilitou encontrar um modelo que pudesse representar a relação existente entre os fatores significativos, a inter-relação entre esses fatores e as variáveis respostas. A partir desse modelo, foram determinadas as condições otimizadas de operação do processo de coagulação-floculação-sedimentação, utilizando o cloreto férrico como coagulante.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante toda a pesquisa, divididos em dois blocos.

Primeiramente serão apresentadas as características do lixiviado utilizado e descritos os resultados encontrados no tratamento biológico com remoção prévia de N-amoniacoal, que representa a primeira etapa do trabalho, 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.

### 5.1 Caracterização do Lixiviado do Aterro Controlado de Londrina

Nessa pesquisa utilizou-se o lixiviado produzido pelo aterro controlado de resíduos sólidos de Londrina (PR), que está em funcionamento desde a década de 1970. Esse efluente apresentou como valores médios DBO de 159 mgO<sub>2</sub>/L, DQO de 2973 mgO<sub>2</sub>/L, Relação DBO/DQO de 0,05, Cor verdadeira de 5110 Pt-Co e N-amoniacoal de 1040 mg N-NH<sub>3</sub>/L. De acordo com Tatsi *et al.* (2003) esses valores indicam um lixiviado estabilizado. A Tabela 5.1 apresenta a variação das características do lixiviado utilizado nesse estudo, durante um período de 6 meses de monitoramento.

Tabela 5.1: Variação das características do lixiviado do aterro controlado de resíduos sólidos de Londrina (PR) ao longo de 6 meses de monitoramento

<b>Parâmetros Medidos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor Máximo</b>	<b>Valor Mínimo</b>	<b>Valor Médio</b>
pH	--	8,55	8,32	8,45
Alcalinidade	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	6950	6062	6097
Temperatura	°C	19,0	24,0	23,0
Oxigênio Dissolvido	(mg O <sub>2</sub> /L)	0,72	0,19	0,52
Cor Aparente	(Pt-Co)	--	--	6023
Cor Verdadeira	(Pt-Co)	--	--	5110
N-amoniaco	(mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1074	1007	1040
NKT	(mg N-NH <sub>3</sub> /L)	1178	1050	1135
Nitrito	(mg N-NO <sub>2</sub> /L)	0,1	0,3	0,2
Nitrato	(mg N-NO <sub>3</sub> /L)	4,6	0,0	3,1
DBO	(mg O <sub>2</sub> /L)	193	124	159
DQO	(mg O <sub>2</sub> /L)	3242	2905	2973
DBO/DQO	--	--	--	0,05
Sólidos Totais	(mg/L)	7803	6934	7203
Sólidos Voláteis Totais	(mg/L)	3400	1560	2215
Sólidos Fixos Totais	(mg/L)	6120	4501	4988
Sólidos Suspensos Totais	(mg/L)	87	43	56
Sólidos Suspensos Voláteis	(mg/L)	57	34	39
Sólidos Suspensos Fixos	(mg/L)	34	11	17
Ferro Total	(mg Fe/L)	--	--	2,44
Alumínio	(mg Al/L)	--	--	1,82
Fósforo Total	(mg PO <sub>4</sub> /L)	4,5	2,1	3,0

### 5.1.1 Caracterização do lixiviado tratado biologicamente

Como descrito no capítulo de materiais e métodos, o lixiviado foi submetido ao sistema biológico de tratamento de lodo ativado em batelada precedido por dois tanques de *stripping*, objetivando a remoção de nitrogênio e matéria orgânica, para posteriormente ser encaminhado ao processo de coagulação-floculação-sedimentação, com objetivo de remoção da cor e DQO.

A Tabela 5.2 apresenta um resumo das principais características do lixiviado efluente do sistema *stripping* e lodo ativado em batelada.

Tabela 5.2: Características do lixiviado efluente do sistema *stripping* e lodo ativado em batelada

<b>Parâmetros Medidos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
pH	-	9,05
Temperatura	(°C)	26,8
Alcalinidade	(mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2661
Condutividade	mS/cm	25,8
Oxigênio Dissolvido	(mg O <sub>2</sub> /L)	0,72
Cor aparente	(Pt-Co)	5624
Cor verdadeira	(Pt-Co)	5041
Turbidez	(uT)	7,74
N amoniacal	(mg N-NH <sub>3</sub> /L)	15
NKT	(mg N-NH <sub>3</sub> /L)	97
Nitrito	(mg N-NO <sub>2</sub> /L)	1,4
Nitrato	(mg N-NO <sub>3</sub> /L)	12,3
Fósforo Total	(mg PO <sub>4</sub> /L)	1,8
DBO	(mg O <sub>2</sub> /L)	26
DQO	(mg O <sub>2</sub> /L)	2264
Sólidos Totais	(mg/L)	9669
Sólidos Fixos Totais	(mg/L)	7182
Sólidos Voláteis Totais	(mg/L)	2487
Sólidos Suspensos Totais	(mg/L)	32
Sólidos Suspensos Fixos	(mg/L)	7
Sólidos Suspensos Voláteis	(mg/L)	25
Ferro Total	(mg Fe/L)	2,25
Alumínio	(mg Al/L)	1,85

Nota-se a redução de 90% de NKT e N-amoniacal, de aproximadamente 26% de DQO e 85% de DBO, mostrando a eficiência do tratamento biológico na remoção de matéria orgânica biodegradável e nitrogênio amoniacal. Spagni e colaboradores (2009) também utilizando um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais com remoção de nitrogênio via nitrito, encontraram remoções de DQO e N-amoniacal semelhantes às alcançadas nesse trabalho.

## **5.2 1ª Etapa – Reator de Lodo ativado Precedido de Dois Tanques de *Stripping***

### **5.2.1 Resumo das principais características da primeira etapa do sistema de tratamento**

Neste item serão apresentadas as principais características de cada fase da primeira etapa do tratamento (*stripping* de amônia, fase aeróbia, fase anóxica), como tempo de duração e porcentagem de remoção dos principais parâmetros de monitoramento. Ressalta-se que foram consideradas apenas três bateladas, anteriormente denominadas de C, D e E, visto que as denominadas A e B foram atípicas, conforme já mencionado no item 4.4.

#### **5.2.1.1 Fase de *stripping* de amônia**

- Duração entre 17 e 25 dias;
- Remoção de Nitrogênio amoniacal entre 48 e 59%

#### **5.2.1.2 Fase aeróbia**

- Duração entre 6 e 10 dias;
- Concentração de N-Nitrito: de 217 a 373 mg N-NO<sub>2</sub>/L;
- Concentração de N-Nitrato: de 46 a 75 mg N-NO<sub>3</sub>/L;
- Remoção de DQO: de 6 a 15 %
- Concentração máxima de amônia livre: de 34 a 49 mg NH<sub>3</sub>/L;
- Concentração mínima de amônia livre: de 0,6 a 1,3 mg NH<sub>3</sub>/L;

#### **5.2.1.3 Fase anóxica**

- Duração entre 39 e 66 horas;
- Taxa de consumo de DQO em função da quantidade de nitrito e nitrato: de 3,4 a 4,5 (mg DQO/mg NO<sup>x-</sup>).

## 5.2.2 Remoção de nitrogênio amoniacal por *stripping*

Nos tanques de *stripping* foi utilizado o lixiviado in natura, com o objetivo de promover a remoção parcial do N-amoniacal para posterior tratamento por lodo ativado em batelada.

O tempo de detenção nos tanques de *stripping* permaneceu entre 17 e 25 dias, com remoção de nitrogênio amoniacal variando entre 47 e 58%. Nos tanques de *stripping* não ocorreu a formação de nitrito e nitrato. Resultados semelhantes foram encontrados por Hossaka (2008) durante o monitoramento do mesmo sistema.

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram a evolução da série nitrogenada ao longo dos dias em cada batelada.

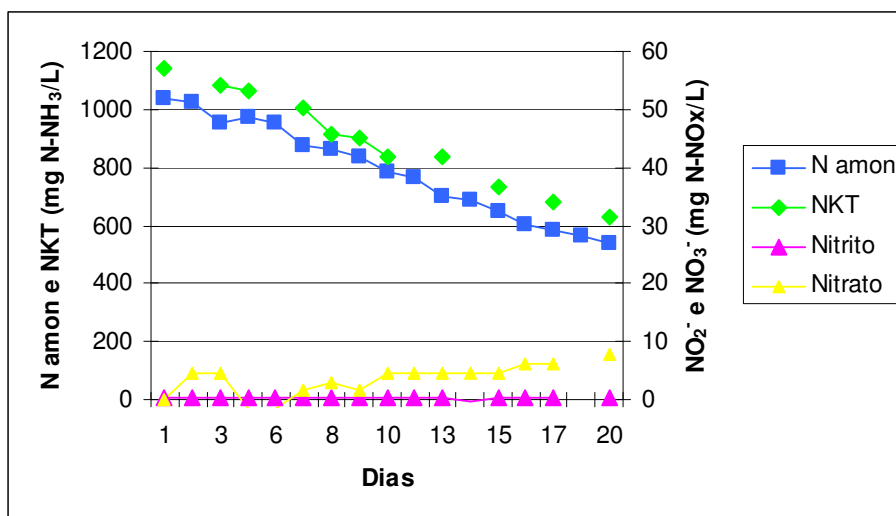


Figura 5.1: Evolução da série nitrogenada na fase de *stripping* da batelada C

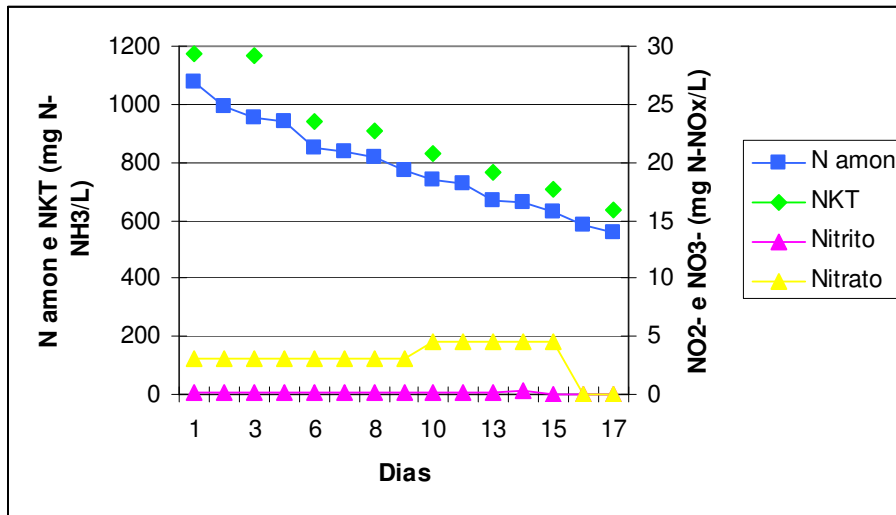


Figura 5.2: Evolução da série nitrogenada na fase de *stripping* da batelada D

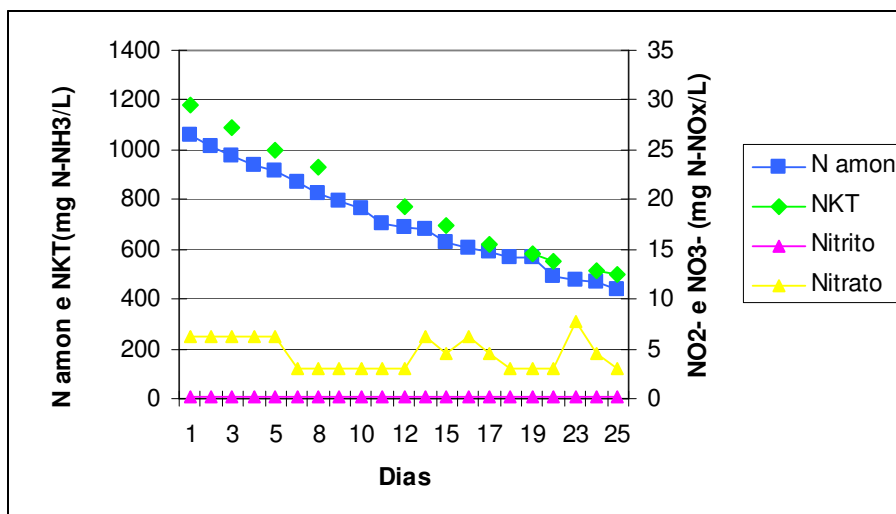


Figura 5.3: Evolução da série nitrogenada na fase de *stripping* da batelada E

Os resultados mostraram que os valores de nitrito e nitrato sempre estiveram próximos de 5 mg NO<sup>x</sup>/L, mantendo-se constante durante todo o monitoramento. Pode-se dizer assim que a grande responsável pelo decaimento de N-amoniaco foi a perda de amônia por *stripping*, já que não ocorreu a transformação dessa forma de nitrogênio em nitrito ou nitrato.

### 5.2.3 Reator de lodo ativado em bateladas sequenciais

Como descrito anteriormente, o reator de lodos ativados funcionou com

TDH variável, até alcançar-se a nitrificação desejada. Em seguida a aeração era suspensa (quando começava a formação de nitratos), visando criar uma fase anóxica, para a remoção dos nitritos e nitratos por desnitrificação. Durante esse período, o lodo foi mantido em suspensão através de um misturador mecânico sem provocar aeração.

A Figura 5.4 mostra a evolução da série nitrogenada ao longo das etapas aeróbia e anóxica da batelada C. Durante a fase anóxica, que ocorreu após a adição de etanol, também são apresentados os valores de DQO.

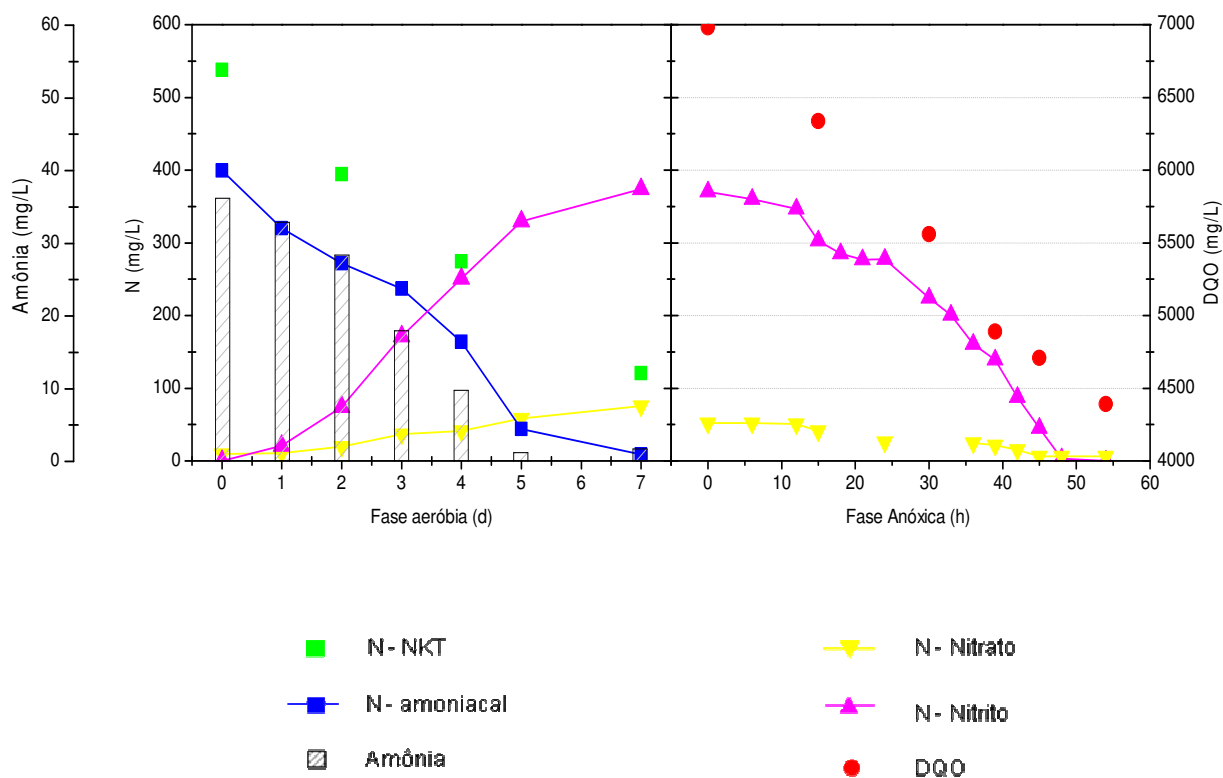


Figura 5.4: Fase aeróbia e anóxica na batelada C do processo de lodo ativado

Na batelada C, a fase aeróbia teve a duração de oito dias. No oitavo dia, a concentração de N-Nitrito foi de 374 mg NO<sub>2</sub>/L, enquanto que a de N-Nitrato era de 75 mg NO<sub>3</sub>/L. Nessa fase houve praticamente 100% da remoção de N-amoniacal, devido principalmente a formação de nitrito. Já a remoção de DBO foi da ordem de 65% (de 439 a 155 mg O<sub>2</sub>/L), enquanto que a remoção de DQO não passou dos 7% (de 2967 a 2780 mg O<sub>2</sub>/L).

A fase anóxica teve duração de aproximadamente 55 horas. Durante essa fase a taxa de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato foi de 3,4 (mg DQO/mg  $\text{NO}^{\text{x}}$ ). A desnitrificação foi capaz de remover 100% do nitrito e do nitrato acumulado.

A Figura 5.5 mostra a evolução da “série nitrogenada” ao longo das etapas aeróbia e anóxica da batelada D do processo de lodo ativado. Durante a fase anóxica, que ocorreu após a adição de etanol, também são apresentados os valores de DQO.

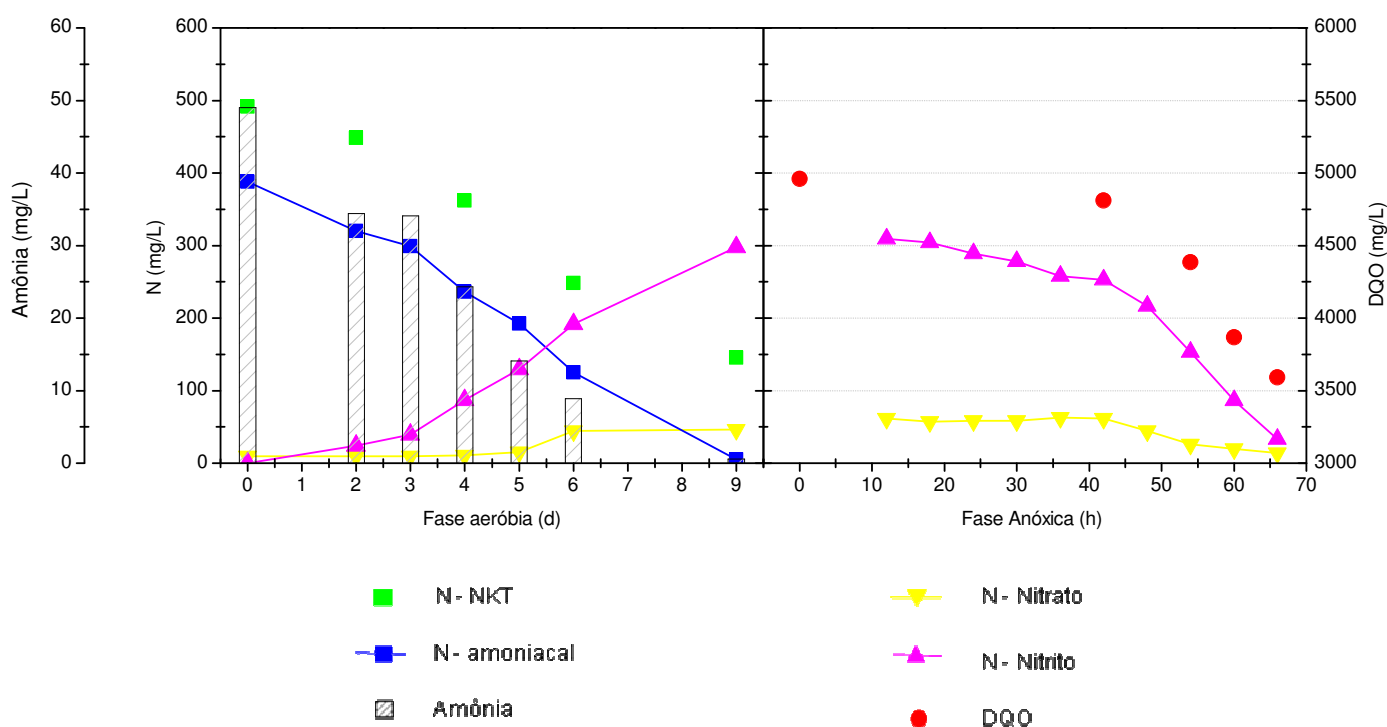


Figura 5.5: Fase aeróbia e anóxica na batelada D do processo de lodo ativado

Na batelada D, a fase aeróbia teve a duração de dez dias. No décimo dia, a concentração de N-Nitrito era de 298 mg  $\text{NO}_2/\text{L}$ , e a de N-Nitrato de 46 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ . Assim como na batelada C, nessa fase houve praticamente 100% da remoção de N-amoniacal.

Nessa batelada a remoção de DBO foi da ordem de 89% (de 603 a 68 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ). Já a remoção de DQO não passou dos 6% (de 3180 a 3005 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ).

A fase anóxica teve duração de aproximadamente 66 horas. Durante essa fase a taxa de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato foi de 3,7 (mg DQO/mg NO<sup>x</sup>).

A Figura 5.6 mostra a evolução da “série nitrogenada” ao longo das etapas aeróbia e anóxica da batelada E do processo de lodo ativado. Durante a fase anóxica, que ocorreu após a adição de etanol, também são apresentados os valores de DQO.

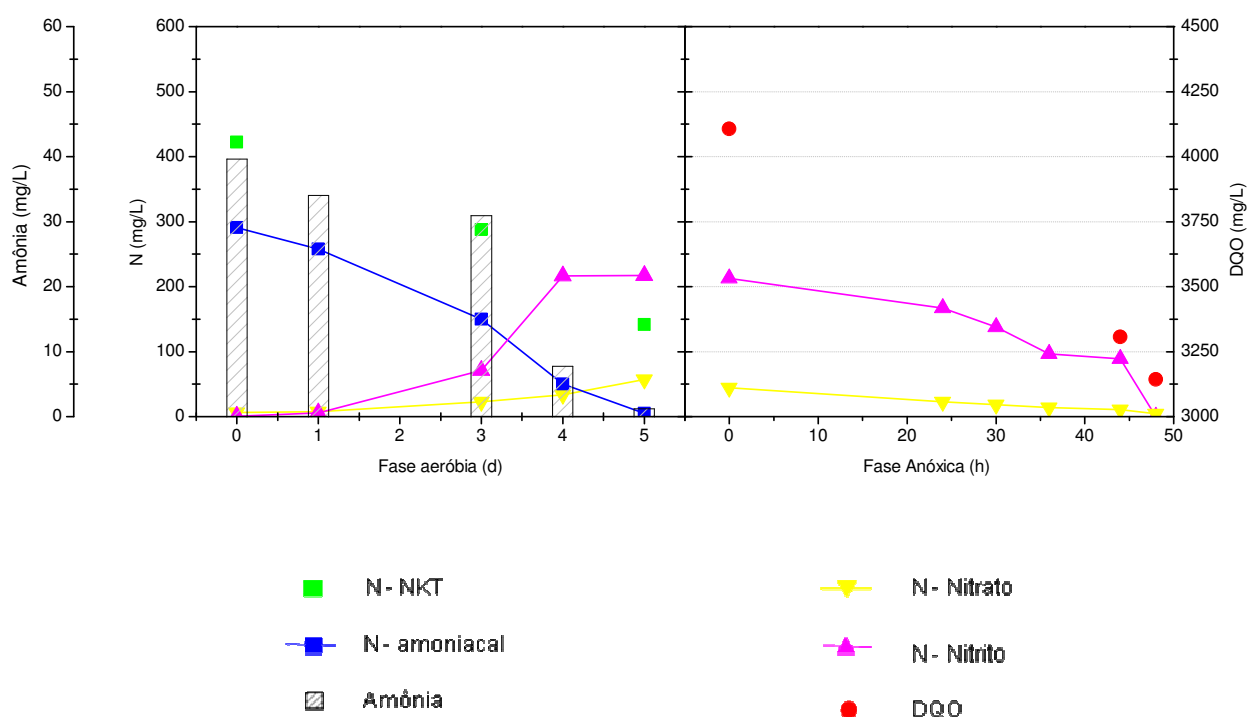


Figura 5.6: Fase aeróbia e anóxica na batelada E do processo de lodo ativado

Na batelada E, a fase aeróbia teve a duração de aproximadamente seis dias. No sexto dia, a concentração de N-Nitrito foi de 217 mg NO<sub>2</sub>/L, enquanto que a de N-Nitrato era de 57 mg NO<sub>3</sub>/L. Assim como nas bateladas anteriores, nessa fase houve praticamente 100% da remoção de N-amoniaco. A remoção de DBO foi da ordem de 82% e de DQO de 16%.

Nessa batelada aumentou-se o nível de aeração. Dessa forma, acredita-se que, mesmo na fase aeróbia, houve a perda de N-amoniaco por volatilização. Por esse motivo, essa etapa foi mais rápida que as de outras bateladas e a formação de nitrito alcançou níveis menores que das anteriores.

Como a quantidade de nitrito acumulado diminuiu, o tempo da fase anóxica também foi menor e teve duração de aproximadamente 48 horas. Durante essa fase a taxa de consumo de DQO em relação ao consumo de nitrito e nitrato foi de 4,5 (mg DQO/mg NO<sup>x-</sup>). As interferências do nitrito nas quantificações da DQO durante a fase anóxica, foram desconsideradas devido à grande diluição da amostra para as análises de DQO.

Os resultados encontrados, para remoção de N-amoniacal e DQO, no tratamento biológico utilizando reator de lodo ativado em batelada sequencial foram semelhantes aos descritos por Spagni e colaboradores (2009).

As baixas remoções de DQO no tratamento biológico comprovam a difícil degradabilidade do lixiviado em estudo. A elevada presença de cor verdadeira, descrita na Tabela 5.2, no efluente do tratamento biológico, também confirma a presença de material de difícil degradação, como, por exemplo as substâncias húmicas, evidenciando a necessidade de um pós-tratamento físico-químico. A relação entre os elevados níveis de cor e a presença de substâncias húmicas em lixiviados estabilizados já foi reportada na literatura (TATSI *et al.* 2002; ZOUBOULIS *et al.* 2003).

Nesse sentido, a técnica de coagulação-floculação-sedimentação utilizando sais de ferro e alumínio é uma alternativa que tem se mostrado eficiente na remoção de compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterros (OZTURK *et al.* 2003; KURNIAWAN *et al.* 2006; WISZNIOWSKI *et al.* 2006).

### **5.3 2ª Etapa – Pós-tratamento Físico-químico por Coagulação-floculação-sedimentação**

A seguir, serão apresentados os resultados alcançados durante a segunda etapa do trabalho, que consistiu no pós-tratamento físico-químico utilizando a técnica de coagulação-floculação-sedimentação em escala de bancada, aplicada ao efluente tratado através do processo de lodo ativado em batelada precedido por tanques de *stripping* de amônia. Nesta etapa, utilizou-se o planejamento fatorial de experimentos, conforme já mencionado no item 4.5, sendo as variáveis respostas a remoção de cor verdadeira e DQO.

### 5.3.1 Ensaios com hidróxi-cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante

A variação dos níveis dos fatores estudados, com as variáveis naturais e também as codificadas, foi apresentada na Tabela 4.7, e os resultados alcançados em função das variáveis respostas escolhidas estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Planejamento Fatorial 2 <sup>4</sup>								
Ensaio	Variável Natural				Variável Resposta			
	D PAC (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	Gmr (s <sup>-1</sup> )	Gfloc (s <sup>-1</sup> )	% remoção Cor Verd	% remoção DQO	Cor Verd (uH)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
1	50	4	600	20	68,0	30,9	1615	1565
2	400	4	600	20	86,9	52,3	659	1081
3	50	10	600	20	42,0	17,4	2922	1870
4	400	10	600	20	67,0	32,0	1662	1540
5	50	4	1000	20	64,8	28,7	1773	1615
6	400	4	1000	20	86,5	52,4	682	1077
7	50	10	1000	20	42,5	15,6	2899	1912
8	400	10	1000	20	66,9	33,6	1670	1503
9	50	4	600	30	66,2	28,7	1703	1615
10	400	4	600	30	84,0	47,1	807	1197
11	50	10	600	30	48,1	20,3	2616	1803
12	400	10	600	30	64,0	30,3	1813	1578
13	50	4	1000	30	72,2	33,1	1404	1515
14	400	4	1000	30	83,2	46,7	846	1207
15	50	10	1000	30	47,5	21,1	2648	1787
16	400	10	1000	30	64,3	31,4	1797	1553
17	225	7	800	25	66,8	30,0	1671	1584
18	225	7	800	25	67,8	30,0	1624	1584
19	225	7	800	25	65,6	30,3	1734	1578
20	225	7	800	25	65,9	31,4	1719	1553

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente e estão descritos nas tabelas 5.4 e 5.5. Através das análises estatísticas identificou-se que nos níveis testados, as variáveis gradiente de mistura rápida (Gmr) e

gradiente de floculação (Gfloc), não foram significativas para as respostas analisadas, com nível de significância de 5%. Isso mostra que os resultados foram semelhantes para os testes nos níveis mínimos (-1), médios (0) e máximos (+1).

Tabela 5.4: Análise de Variância para a variável resposta cor verdadeira dos ensaios 1 a 20 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Fatores	Efeitos	P-valor
*(1)Dosagem Al <sup>+3</sup>	18,9511	0,000000
*(2)pH	-21,1778	0,000000
*(3)Gmr	0,1954	0,815002
*(4)Gfloc	0,6184	0,465239
** (1) e (2)	1,5885	0,081816
** (1) e (3)	-0,4682	0,577907
** (1) e (4)	-3,5405	0,001809
** (2) e (3)	-0,1954	0,815002
** (2) e (4)	0,7682	0,368253
** (3) e (4)	1,0157	0,241992
R <sup>2</sup> =0,99288		

\*Variáveis independentes

\*\*Interações entre duas variáveis

Tabela 5.5: Análise de Variância para a variável resposta DQO dos ensaios 1 a 20 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Fatores	Efeitos	P-valor
*(1)Dosagem Al <sup>+3</sup>	16,2747	0,000000
*(2)pH	-14,7563	0,000000
*(3)Gmr	0,4509	0,616734
*(4)Gfloc	-0,5098	0,572262
** (1) e (2)	-3,0330	0,006868
** (1) e (3)	0,1748	0,845181
** (1) e (4)	-3,1784	0,005287
** (2) e (3)	-0,0368	0,967174
** (2) e (4)	1,6600	0,088706
** (3) e (4)	1,0030	0,278611
R <sup>2</sup> =0,98672		

\*Variáveis independentes

\*\*Interações entre duas variáveis

Dessa forma, os resultados assemelham-se aos encontrados por Amirtharajah e Mills (1982), que descreveram haver pouca influência do

gradiente de mistura rápida na variável resposta quando predomina a coagulação por varredura, que pode ser observado na Figura 3.8. Nesse sentido, pôde-se confirmar a hipótese de que o principal mecanismo envolvido na coagulação nessa pesquisa foi a varredura.

Amaral (2009) variou os gradientes médios de mistura rápida para o tratamento de lixiviado e também não encontrou diferença significativa entre eles sobre as variáveis respostas observadas.

Assim, nos próximos experimentos a serem realizados, os níveis utilizados das variáveis (Gmr) e (Gfloc) foram os mínimos (-1), objetivando-se a economia de energia. Dessa forma, o planejamento fatorial seguinte passou de  $2^4$  para  $2^2$ .

A análise de variância para os fatores principais indicou que a dosagem de PAC ( $\text{mgAl}^{+3}/\text{L}$ ) e o pH afetaram de maneira significativa a remoção de cor verdadeira e DQO, com um nível de significância de 5 % (P-valor < 0,05), o que não aconteceu com as variáveis Gmr e Gfloc. Os efeitos estimados de cada variável, também descritos nas tabelas 5.4 e 5.5, mostraram ainda que os fatores mais importantes do processo foram a dosagem de PAC ( $\text{mgAl}^{+3}/\text{L}$ ) e o pH, pois apresentam efeitos sobre as respostas consideravelmente maiores do que as variáveis Gmr e Gfloc.

Foram identificadas também pequenas interações de segunda ordem entre as variáveis dosagem e pH e também entre dosagem e Gfloc. Contudo, para efeitos de análise estatística, essas interações de segunda ordem foram descartadas por possuírem efeitos sobre as respostas consideravelmente menores que os de primeira ordem.

Com os resultados alcançados aliados à análise da superfície de respostas, observou-se uma tendência de melhora na remoção de cor verdadeira e DQO com a diminuição dos valores de pH, como mostrado nas Figuras 5.7 e 5.8.

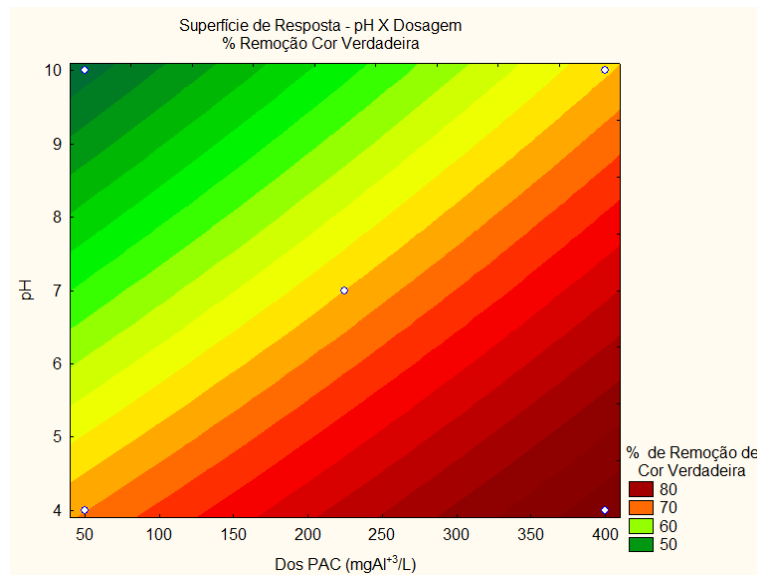


Figura 5.7: Superfície de resposta para variável cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 1 a 20

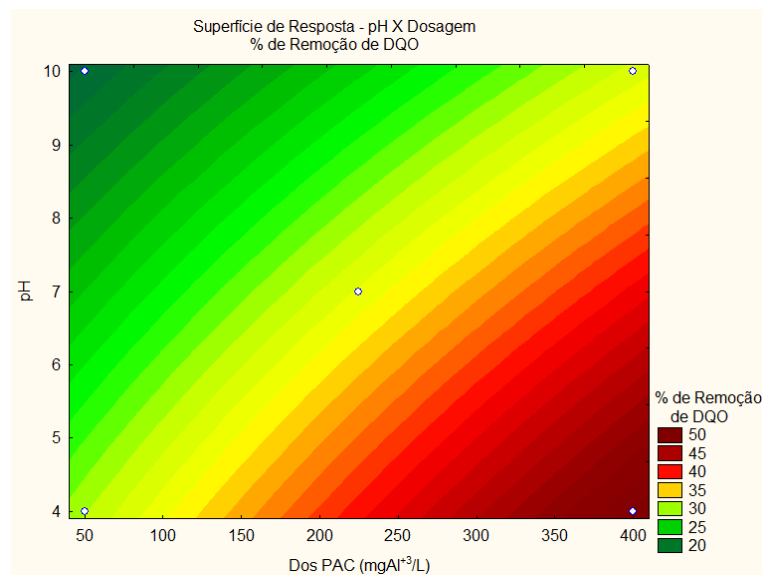


Figura 5.8: Superfície de resposta para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 1 a 20

Objetivando-se investigar essa tendência de melhora nas variáveis respostas com o aumento da dosagem e diminuição do pH, foram realizados novos ensaios, que combinaram dosagens mais altas que 400 mg Al<sup>3+</sup>/L com valores de pH mais baixos que 4,0, como mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados dos ensaios 21 a 26 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem PAC (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
21	450	3,5	82,0	32,8	907	1523
22	500	3,0	79,6	28,1	1030	1629
23	550	2,5	81,1	33,3	951	1510
24	600	2,0	68,1	45,8	1608	1228
25	650	1,5	59,0	41,3	2065	1328
26	700	1,0	57,8	37,4	2128	1418

Os ensaios realizados extrapolaram a faixa de dosagem e pH estudados. Assim, os resultados dos experimentos 21 a 26, apresentados na Tabela 5.6, não confirmam melhora nas respostas já alcançadas anteriormente no ensaio 2 (apresentado na Tabela 5.3), com remoção de cor verdadeira de 86,9% e DQO de 52,3 %. Dessa forma definiu-se mais uma matriz de experimentos, tomando-se as condições do ensaio número 2 como ponto central, buscando sempre otimizar a eficiência do processo. Os resultados são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados dos ensaios 27 a 36 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem PAC (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
27	329,3	3,1	88,7	54,2	570	1036
28	329,3	4,9	94,7	66,9	268	749
29	470,7	3,1	87,8	57,4	614	965
30	470,7	4,9	97,3	73,1	134	610
31	300	4,0	94,6	67,8	271	730
32	500	4,0	90,3	60,0	490	906
33	400	2,5	80,5	44,2	981	1263
34	400	5,5	89,7	56,2	517	991
35	400	4,0	86,6	48,9	673	1158
36	400	4,0	86,5	49,1	681	1153

Com a análise dos resultados dos ensaios de 27 a 36, verificou-se que as melhores remoções de cor e DQO estavam distantes do ponto central. Os resultados obtidos e a superfície de respostas gerada mostraram, para as duas

variáveis respostas, que as porcentagens de remoção foram semelhantes nos níveis (-1) e (+1) testados para a concentração de coagulante. Pôde ser observada também uma tendência de melhora com o aumento dos valores de pH, indicando assim que nesse caso, o efeito do pH foi maior que o efeito da dosagem sobre as variáveis respostas.

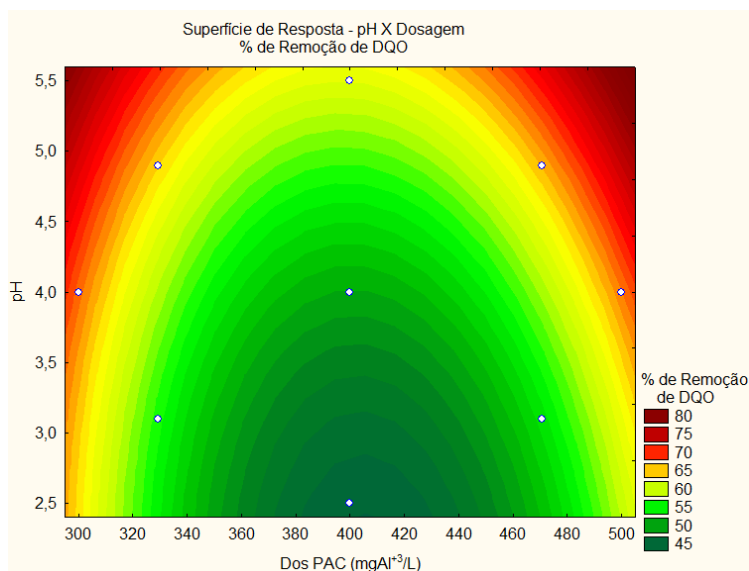


Figura 5.9: Superfície de resposta para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36

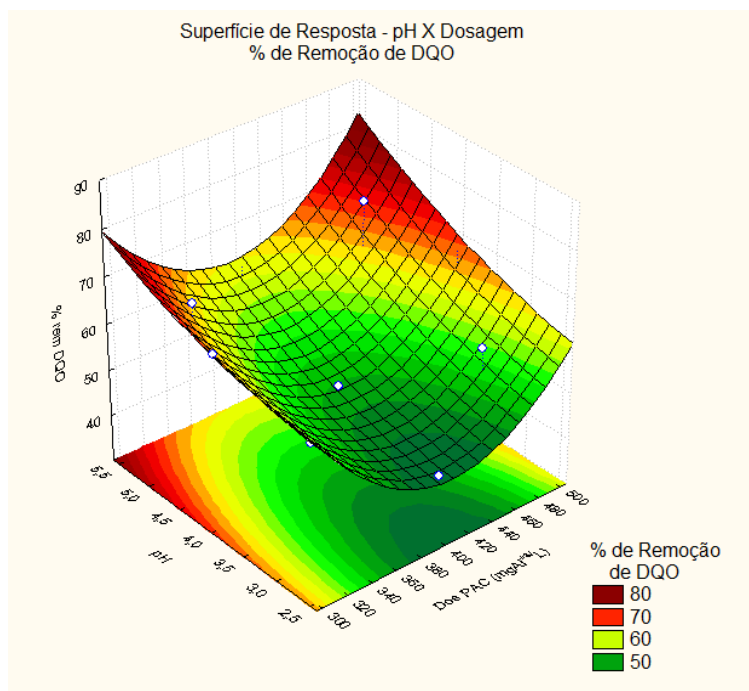


Figura 5.10: Superfície de resposta tridimensional para variável DQO em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36

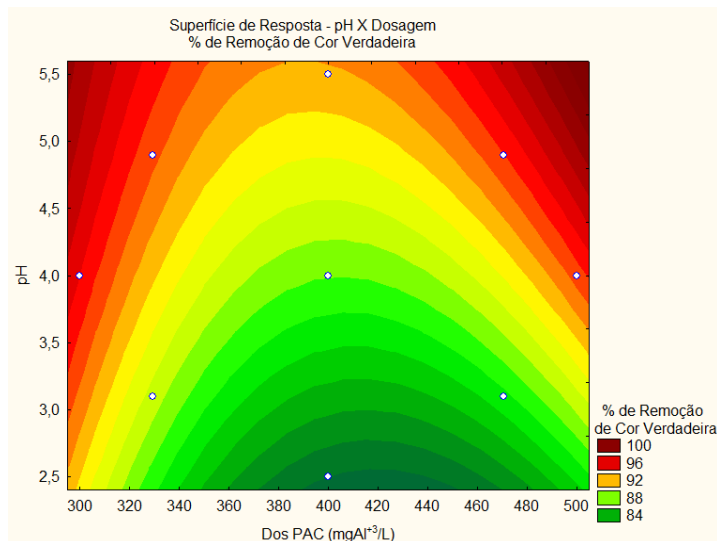


Figura 5.11: Superfície de resposta para variável Cor Verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36

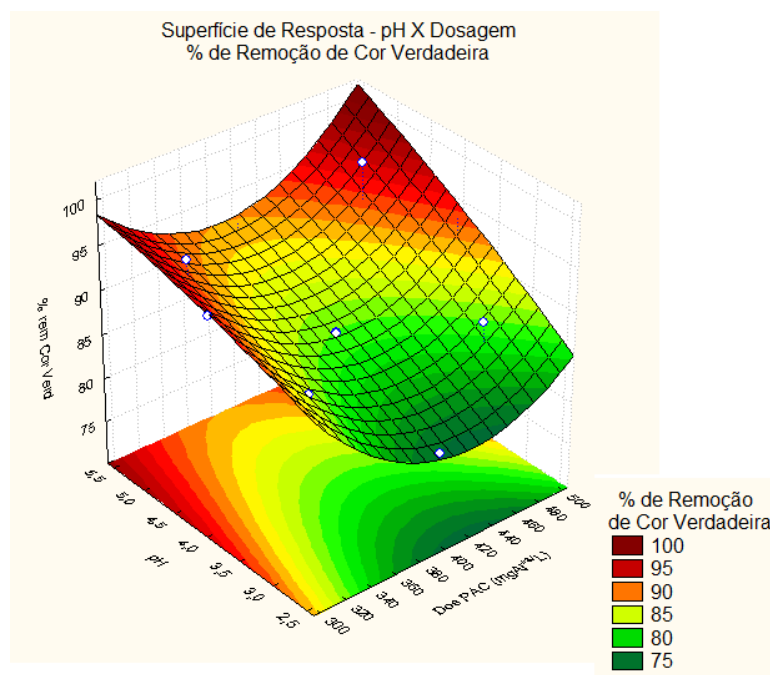


Figura 5.12: Superfície de resposta tridimensional para variável Cor Verdadeira em função da variação de pH e dosagem de PAC dos ensaios 27 a 36

Assim, para investigar essa questão, decidiu-se combinar valores de pH mais altos (próximos a 6,0), com dosagens altas e baixas, como descrito na Tabela 5.8. Foram escolhidos valores de pH fora da faixa testada inicialmente,

justamente em função dos resultados terem mostrado uma tendência de melhora com o aumento dos valores de pH.

Tabela 5.8: Resultados dos ensaios 37 a 40 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem PAC (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
37	300	6,0	83,6	53,0	827	1063
38	329,3	5,5	94,2	69,1	293	699
39	470,7	5,5	93,1	67,3	347	741
40	500	6,0	92,7	65,8	370	774

Os resultados encontrados confirmaram novamente uma semelhança de eficiência para dosagens mais altas e mais baixas, com respostas semelhantes, excluindo o ensaio 37 que apresentou eficiência mais baixa para as duas variáveis respostas quando comparados aos ensaios 38, 39 e 40. Ressalta-se que os experimentos realizados com pH superiores a 5,5, independente da dosagem de PAC, reduziram a eficiência do processo.

Contudo, os valores das porcentagens de remoção encontrados nessa investigação foram inferiores aos que já haviam sido observados no experimento anterior, através do ensaio 30, mostrado na Figura 5.13.

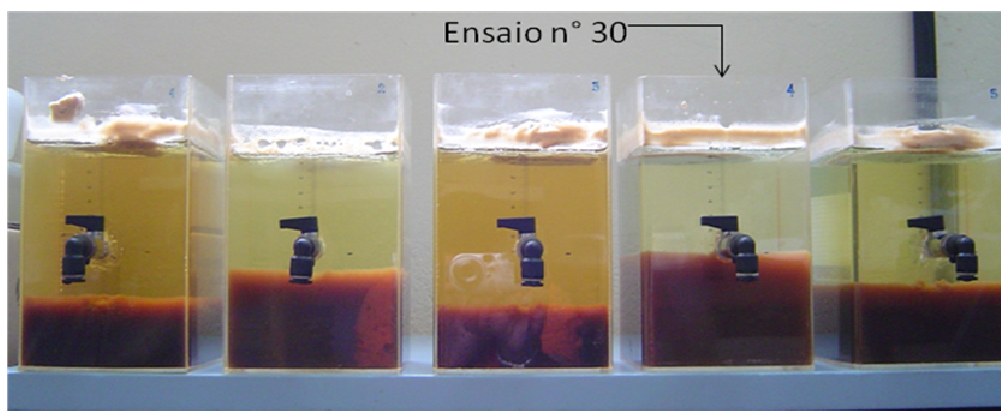


Figura 5.13: Ensaio n° 30 (dosagem 470,7 mgAl<sup>+3</sup>/L e pH 4,9) do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante após 6 horas de sedimentação

O ensaio 30 combinou uma dosagem de 470,7 (mgAl<sup>3+</sup>/L) com pH 4,9 e alcançou remoção de cor verdadeira da ordem de 97% e remoção de DQO de aproximadamente 73%. Castrillón *et al.* (2010) alcançaram resultados de remoção de cor e DQO semelhantes tratando lixiviado bruto e utilizando PAC como coagulante, onde a remoção de cor e DQO foram de 97% e 63% respectivamente. He *et al.* (2006) encontraram pH ótimo de coagulação para o PAC de 5,0.

Avaliando as Figuras 5.9 a 5.12, decidiu-se então investigar o ponto de maior eficiência indicado. Porém, como existia uma tendência de melhora com a combinação de pH de 5,5 com dosagens de PAC de 300 mg Al<sup>3+</sup>/L e 500 mg Al<sup>3+</sup>/L resolveu-se investigar a reprodutibilidade da dosagem de 300 mg Al<sup>3+</sup>/L objetivando a economia de produtos químicos. Assim, os ensaios foram conduzidos em seis réplicas e os resultados são mostrados na Tabela 5.9:

Tabela 5.9: Resultados dos ensaios 41 a 46 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem PAC (mg Al <sup>3+</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
41	300	5,5	90,2	63,5	493,1	827
42	300	5,5	90,9	64,7	458,5	798
43	300	5,5	90,2	64,3	491,5	809
44	300	5,5	89,7	64,4	519,9	805
45	300	5,5	89,2	64,1	541,9	813
46	300	5,5	89,4	63,5	534,0	827

Os resultados obtidos foram semelhantes nas seis réplicas, contudo as porcentagens de remoção das duas variáveis observadas não foram superiores às alcançados no ensaio n° 30. Dessa forma, definiu-se o ensaio 30 como o ponto de melhor resultado dentro das faixas estudadas para o coagulante PAC.

Vale ressaltar que, derivando um modelo estatístico é possível encontrar suas raízes e assim determinar as condições que possam maximizar as variáveis respostas (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Contudo, as superfícies de respostas encontradas para o coagulante PAC mostraram um ponto de mínimo próximo do ponto central, ou seja, derivando-se o modelo encontram-se as raízes para os valores mínimos das variáveis respostas.

Foram então realizadas três repetições no ensaio n° 30, para confirmar os resultados alcançados e possibilitar uma posterior comparação de eficiência com o coagulante cloreto férrico. Os resultados são mostrados na Tabela 5.10:

Tabela 5.10: Resultados da avaliação da reprodutibilidade da dosagem do ensaio n° 30 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante.

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem PAC (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
47	470,7	4,9	97,0	73,4	149,8	601,5
48	470,7	4,9	97,2	73,5	141,9	599,0
49	470,7	4,9	97,1	72,9	145,1	614,0

Os resultados mostraram que as três repetições realizadas no ensaio n° 30 foram semelhantes, confirmando assim a eficiência do processo. Nesse sentido, depois de definido o ponto de melhor resultado de remoção de cor verdadeira e DQO, foi construída uma curva de sedimentação do lodo para as condições do ensaio 30, mostrada na Figura 5.14 a seguir:

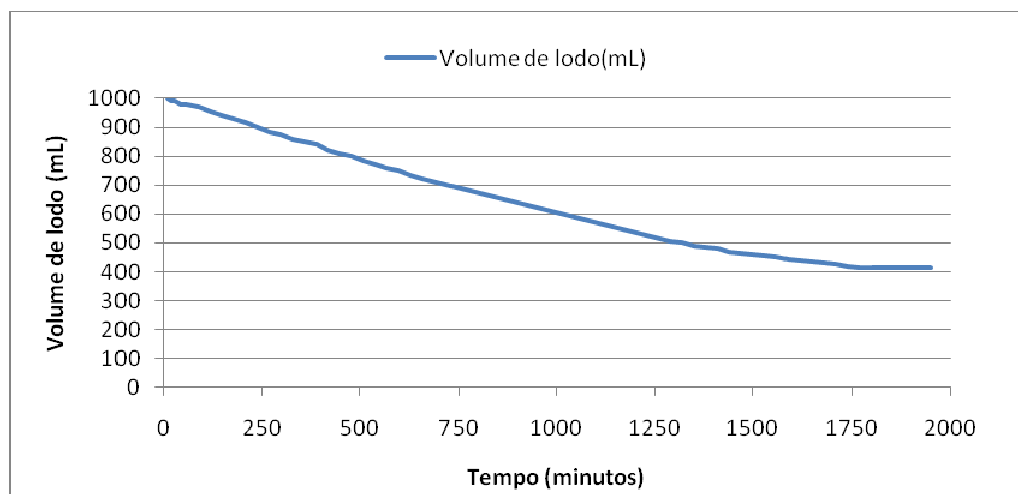


Figura 5.14: Curva de sedimentação de lodo do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante, para as condições do ensaio 30 (dosagem 470,7 (mgAl<sup>+3</sup>/L) e pH 4,9)

A Figura 5.14 mostra a curva de sedimentação do lodo ao longo do tempo. Pode-se perceber que o lodo sedimenta muito lentamente, demorando por volta de 30 horas para estabilizar, o que pode tornar o processo inviável quando aplicado em escala real. Fica evidenciada dessa forma uma grande dificuldade na sedimentação do lodo em estudo, situação que pode ser corrigida com a utilização de polieletrólitos, como descrito por Sletten *et al.* (1995) e Zhang *et al.* (2005).

A Figura 5.15 mostra o volume de lodo após 30 horas de sedimentação.



Figura 5.15: Lodo do ensaio 30 do processo coagulação–floculação–sedimentação utilizando PAC como coagulante, após 30 horas de sedimentação.

### 5.3.1.1 Variável resposta – remoção de DQO

Devido à impossibilidade da realização das análises de COT, o parâmetro DQO foi utilizado para avaliar a quantidade de matéria orgânica presente no lixiviado submetido ao processo de coagulação-floculação-sedimentação, apesar das recomendações apresentadas na literatura sobre as interferências sofridas pela DQO, descritas por Kylefors *et al.* (2003), Awwa (2005) e Aquino *et al.* (2006).

As amostras utilizadas para determinação de DQO possuíam diluições variando da ordem de 30 a 70%, minimizando assim a possível interferência de cloretos e outros compostos inorgânicos. A leitura da absorbância foi bastante criteriosa, considerando apenas uma pequena faixa da curva de calibração. Ocorreu também a reprodutibilidade dos resultados, que foram sempre realizados por amostras em triplicata. Considerando essas questões, acredita-se que os efeitos que poderiam interferir sobre os resultados de DQO foram minimizados.

O ensaio n° 30, que combinou uma dosagem de 470,7 mgAl<sup>3+</sup>/L com pH 4,9, foi o que alcançou melhor resultado de remoção de DQO: aproximadamente 73% de remoção.

O planejamento fatorial de experimentos possibilita a relação da variável resposta em termos de um modelo matemático. Considerando-se assim os efeitos dos fatores principais e de suas interações, ajustou-se aos dados experimentais um modelo quadrático, representado pela equação 4, obtendo-se uma equação polinomial de segunda ordem para a variável resposta remoção de cor verdadeira. Esse modelo pode prever qual resposta será obtida quando forem combinados valores intermediários aos utilizados nesse experimento.

$$y (DQO) = 8,96201 + 8,92144(Dos Al^3)^2 + 5,66554(pH) + 2,08935(pH)^2$$

(Equação 4)

Esse modelo obtido representa cerca de 82% ( $R^2=0,8213$ ) da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO.

A partir do ensaio 27 (otimização do processo), as medidas de DQO também foram realizadas sem a filtragem da amostra, como mostrado na Tabela 5.11.

Os resultados mostraram pequenas diferenças entre as porcentagens de remoção da DQO filtrada e da DQO bruta (sem filtrar). Assim, pode-se dizer que os valores de remoção de DQO encontrados neste trabalho não estão ligados ao fato da filtragem da amostra, mas sim à eficiência do processo.

Tabela 5.11: Comparação dos valores de DQO filtrada e sem filtrar utilizando PAC como coagulante

Ensaio	DQO Filtrada		DQO Bruta (sem filtrar)	
	mgO <sub>2</sub> /L	% remoção	mgO <sub>2</sub> /L	% remoção
27	1023	54,8	1036	55,7
28	711	68,6	764	67,3
29	994	56,1	1082	53,7
30	613	72,9	641	72,6
31	733	67,6	796	65,9
32	909	59,8	1066	54,3
33	1268	44,0	1308	44,0
34	995	56,1	1009	56,8
35	1198	47,1	1248	46,6
36	1198	47,1	1233	47,2
37	1063	53,0	1118	52,1
38	699	69,1	724	69,0
39	741	67,3	766	67,2
40	774	65,8	799	65,8
41	827	63,5	888	62,0
42	799	64,7	809	65,4
43	809	64,3	834	64,3
44	806	64,4	834	64,3
45	813	64,1	841	64,0
46	827	63,5	831	64,4
47	601	73,4	646	72,3
48	599	73,5	643	72,5
49	614	72,9	646	72,3

### 5.3.1.2 Variável resposta – remoção de cor verdadeira

Semelhante ao resultado alcançado para a variável resposta remoção de DQO, o ensaio n° 30 foi também o que obteve maior eficiência na remoção de cor verdadeira, alcançando níveis de 97% de remoção.

Assim como para a variável remoção de DQO, foi ajustado um modelo a partir dos resultados obtidos para a variável remoção de cor verdadeira, capaz de prever qual resposta será obtida quando forem combinados valores intermediários aos utilizados nesse experimento.

$$y (\text{cor verd}) = 86,70371 + 3,72533(\text{Dos Al}^3)^2 + 3,56991(\text{pH})^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Esse modelo obtido explica cerca de 83% (R<sup>2</sup>=0,83139) da variabilidade na porcentagem de remoção de cor verdadeira.

É de fundamental importância ressaltar que todas as vezes que foram extrapoladas as faixas das variáveis estudadas, as porcentagens de remoção das variáveis respostas foram prejudicadas. Assim, pode-se concluir que a utilização do modelo é útil, mas deve basear-se nas faixas definidas e estudadas, como descrito por Barros Neto *et. al.* (2007), já que a extrapolação pode levar a erros e à incredibilidade do modelo estatístico.

### **5.3.1.3 Avaliação do teor de Alumínio Residual**

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, o alumínio não é um parâmetro de lançamento, mas sim um parâmetro de classificação do corpo d'água. Assim, para corpos d'água classe 2 o valor máximo permissível de alumínio dissolvido é de 0,1 mgAl/L.

Os resultados de alumínio residual no efluente tratado são descritos na Tabela 5.12.

Os resultados de alumínio residual de todos os ensaios foram maiores do que 0,1, valor máximo permissível de alumínio dissolvido em corpos de água classe 2. Nesse sentido, antes de se pensar em um possível descarte do efluente tratado, é importante considerar a vazão do corpo receptor assim como o volume do efluente a ser descartado, ou seja, o fator de diluição, sem prejudicar as condições do recurso hídrico.

Os resultados confirmam o esperado de que quanto menor o pH, maior é o teor de alumínio residual. Para o caso específico da dosagem de maior eficiência, o alumínio residual foi de 1,4 mgAl/L. Acredita-se que com o aumento do pH para um possível enquadramento na legislação para o descarte desse efluente, o valor de alumínio residual diminuirá.

Tabela 5.12: Alumínio residual dos ensaios 1 a 49 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando PAC como coagulante

Ensaio	Dosagem (mg Al <sup>+3</sup> /L)	pH	Alumínio Residual (mgAl/L)
1	50	4	*ND
2	400	4	2,5
3	50	10	23,0
4	400	10	*ND
5	50	4	1,4
6	400	4	2,8
7	50	10	17,9
8	400	10	*ND
9	50	4	1,5
10	400	4	2,9
11	50	10	18,2
12	400	10	*ND
13	50	4	2,5
14	400	4	2,1
15	50	10	17,4
16	400	10	1,2
17	225	7	2,2
18	225	7	1,3
19	225	7	1,3
20	225	7	1,3
21	450	3,5	1,3
22	500	3,0	21,2
23	550	2,5	23,9
24	600	2,0	25,2
25	650	1,5	31,1
26	700	1,0	29,3
27	329,3	3,1	33,9
28	329,3	4,9	11,5
29	470,7	3,1	2,0
30	470,7	4,9	1,4
31	300	4	1,5
32	500	4	4,4
33	400	2,5	13,7
34	400	5,5	13,4
35	400	4	1,6
36	400	4	1,8
37	300	6	2,6
38	329,3	5,5	1,7
39	470,7	5,5	1,7
40	500	6,0	1,7
41	300	5,5	1,7
42	300	5,5	1,7
43	300	5,5	1,7
44	300	5,5	1,7
45	300	5,5	1,7
46	300	5,5	1,7
47	470,7	4,9	1,8
48	470,7	4,9	1,8
49	470,7	4,9	1,8

\*ND: Não detectável

### 5.3.2 Ensaio com cloreto férrico como coagulante

Os ensaios com cloreto férrico também se utilizaram da ferramenta do planejamento fatorial de experimentos. Assim como nos experimentos com PAC, a velocidade de sedimentação de partículas empregada foi de  $V_s = 0,0194$  cm/mim.

Como já havia sido notada anteriormente a não interferência das variáveis G<sub>mr</sub> e G<sub>floc</sub> na faixa testada, o planejamento fatorial para o cloreto férrico foi da ordem de 2<sup>2</sup>, considerando como variáveis independentes a dosagem de coagulante e o pH. A Tabela 5.13 apresenta os resultados e os níveis das variáveis escolhidas no planejamento inicial.

Tabela 5.13: Resultados dos ensaios 1 a 6 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem FeCl <sub>3</sub> (mg Fe <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
1	300	3,0	96,4	80,4	180	442
2	700	6,0	90,7	65,8	466	774
3	700	3,0	10,8	72,6	4497	620
4	300	6,0	81,4	53,7	938	1048
5	500	4,5	95,6	79,6	222	462
6	500	4,5	95,7	79,5	218	464

Os melhores resultados encontrados foram relacionados às condições do ensaio 1, que alcançou 96,4% de remoção de cor verdadeira e 80,4% de remoção de DQO, em pH 3,0. As Figuras 5.16 e 5.17 abaixo ilustram essa situação, mostrando que os maiores valores de remoção tanto para DQO como para cor verdadeira, (representados graficamente pela cor vermelha) foram encontrados utilizando-se dosagens menores de coagulante (300 mgFe<sup>+3</sup>/L) combinados com os menores valores de pH (3,0).

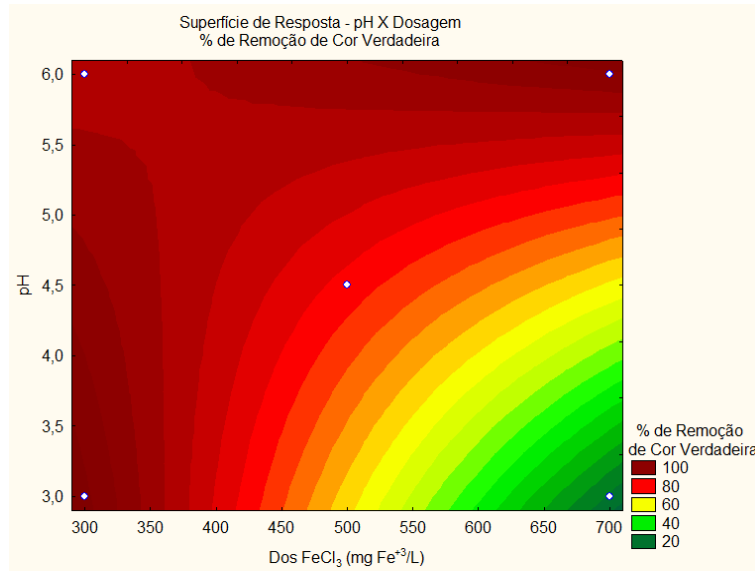


Figura 5.16: Superfície de resposta para resultados de remoção de cor verdadeira dos ensaios 1 a 6 do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante

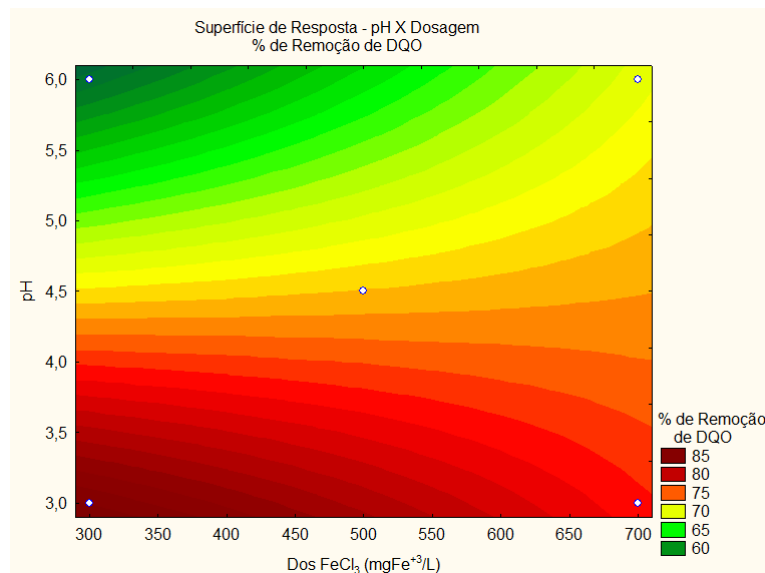


Figura 5.17: Superfície de resposta para resultados de remoção de DQO dos ensaios 1 a 6 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.

A partir desses resultados, estabeleceu-se as condições do ensaio 1 como o ponto central do próximo planejamento a ser realizado, mostrado na Tabela 5.14. Nessa nova etapa de experimentos, já foram considerados os

pontos axiais ao planejamento, que serão úteis na determinação do modelo que irá representar os resultados típicos do experimento.

Tabela 5.14: Resultados dos ensaios 7 a 16 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante, considerando os pontos axiais

Ensaio	Variável Natural		Variável Resposta			
	Dosagem FeCl <sub>3</sub> (mg Fe <sup>+3</sup> /L)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
7	229,3	2,3	91,1	65,8	447	774
8	229,3	3,7	97,1	77,7	145	505
9	370,7	2,3	89,2	74,9	545	569
10	370,7	3,7	97,7	78,1	115	495
11	200,0	3,0	93,9	77,1	309	518
12	400,0	3,0	98,1	80,9	96	433
13	300,0	2,0	77,4	62,1	1140	858
14	300,0	4,0	95,4	73,6	232	597
15	300,0	3,0	96,4	80,4	180	443
16	300,0	3,0	96,9	80,7	155	437

Após a otimização do processo, verificou-se que os melhores resultados foram apresentados pelo ensaio 12, mostrado na figura 5.18, com remoção de cor verdadeira de 98,1% e DQO de 80,9%, combinando uma dosagem de 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L com pH 3,0. Marañón *et al.* (2008) também encontraram dosagem ótima de 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L com pH de 3,8. Resultados de remoção semelhantes aos encontrados nesse trabalho foram descritos por Castrillón *et al.* (2010), que utilizaram o processo de coagulação-floculação-sedimentação para tratamento de lixiviado estabilizado bruto. Com uma dosagem de 1,7g FeCl<sup>+3</sup>/L e pH de 5,2, alcançou-se remoção de 73% de DQO e de 98% de cor. Amaral (2009) e Marañón *et al.* (2008), descrevem que os melhores resultados de remoção de cor também foram encontrados com dosagem de 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L.

Vale ressaltar que esses resultados ficaram próximos aos obtidos pelo ensaio 1 (Dosagem: 300 mg Fe<sup>+3</sup>/L; pH: 3,0; Remoção de cor verdadeira: 96,4%; Remoção de DQO: 80,4%), fazendo-se necessário o estudo de variáveis econômicas para a determinação de qual condição mais eficiente, tanto técnica quanto economicamente.

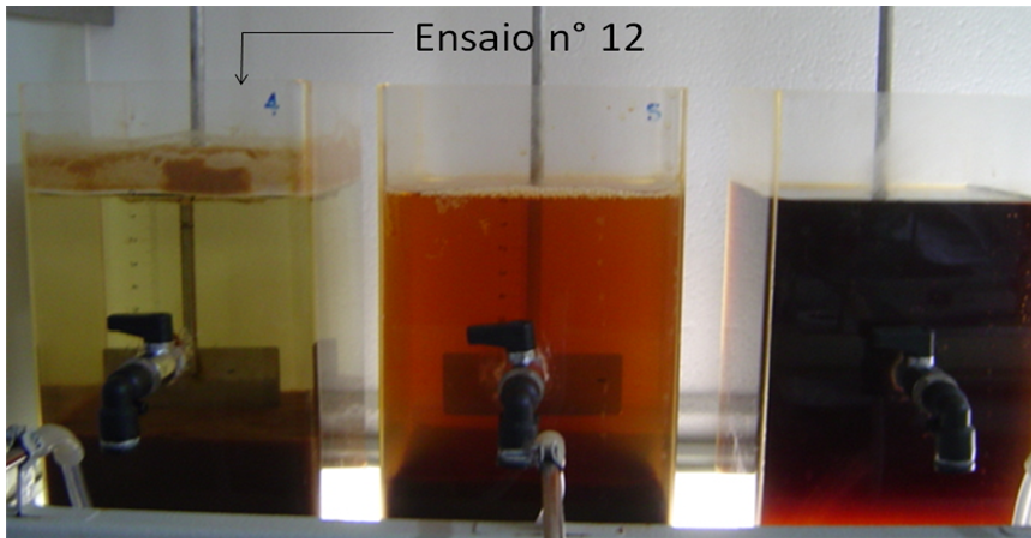


Figura 5.18: Ensaio n° 12 (dosagem 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L e pH 3,0) do processo coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante após 6 horas de sedimentação

Depois de definido o ponto de melhor resultado de remoção de cor verdadeira e DQO, foi construída uma curva de adensamento do lodo para as condições do ensaio 12, mostrada na Figura 5.19.

A Figura 5.19 mostra a curva de sedimentação do lodo ao longo do tempo. Assim como o ocorrido com o PAC, pôde-se perceber que o lodo sedimenta muito lentamente, demorando por volta de 20 horas para estabilizar, o que pode tornar o processo inviável quando aplicado em escala real. Conclui-se que assim como para o PAC, o lodo oriundo da utilização do cloreto férrico tem grande dificuldade na sedimentação, situação que pode ser corrigida com a utilização de polieletrólitos ou do processo de flotação em substituição a sedimentação. Ainda assim, a sedimentação com cloreto férrico ocorreu em menor tempo do que foi observado com o PAC.

Maranón *et al.* (2008) e Amaral (2009) também descreveram que a sedimentação dos flocos formados foi muito lenta e utilizaram em seus estudos tempo de sedimentação de 24 horas.

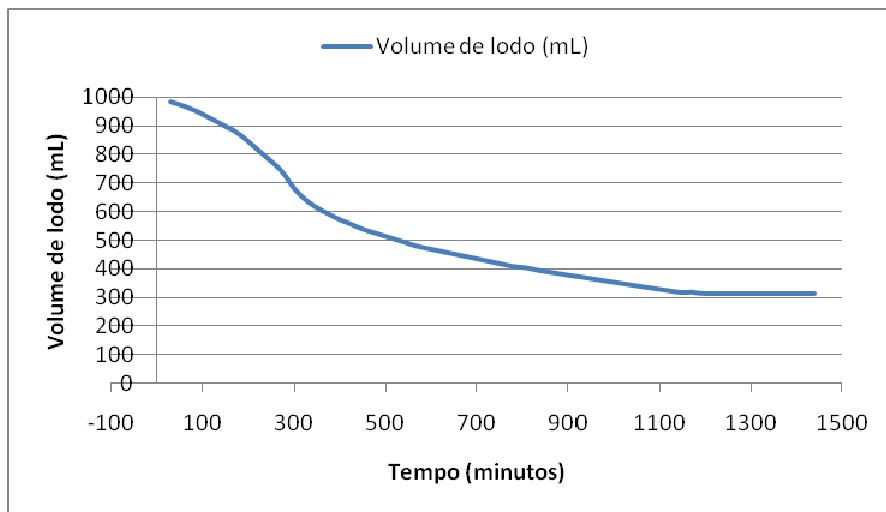


Figura 5.19: Curva de sedimentação de lodo do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante , para as condições do ensaio 12 (dosagem 400 (mg Fe<sup>+3</sup>/L) e pH 3,0)

A Figura 5.20 mostra o lodo do ensaio 12 após 24 horas de sedimentação.



Figura 5.20: Lodo do ensaio 12 do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante, após 24 horas de sedimentação

### 5.3.2.1 Variável resposta – remoção de DQO

Os ensaios de 1 a 6 compreendem o primeiro planejamento fatorial de experimentos, enquanto que os de 7 a 16 já fazem parte do planejamento otimizado. O ensaio n° 12, que combinou uma dosagem de 400 mgFe<sup>+3</sup>/L com pH 3,0, foi o que alcançou melhor resultado de remoção de DQO: aproximadamente 80% de remoção.

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram a superfície de resposta para a variável remoção de DQO, considerando os ensaios de 7 a 16.

Um modelo matemático, apresentado na equação 6, também foi ajustado para a variável remoção de DQO.

$$y(DQO) = 79,87113 - 5,91657(pH)^2 + 3,92638(pH) - 2,14394(pH \times Dos\ Fe^{+3}) + 1,84836(Dos\ Fe^{+3})$$

(Equação 6)

Esse modelo é capaz de explicar aproximadamente 98% (R<sup>2</sup>=0,98641) da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO.

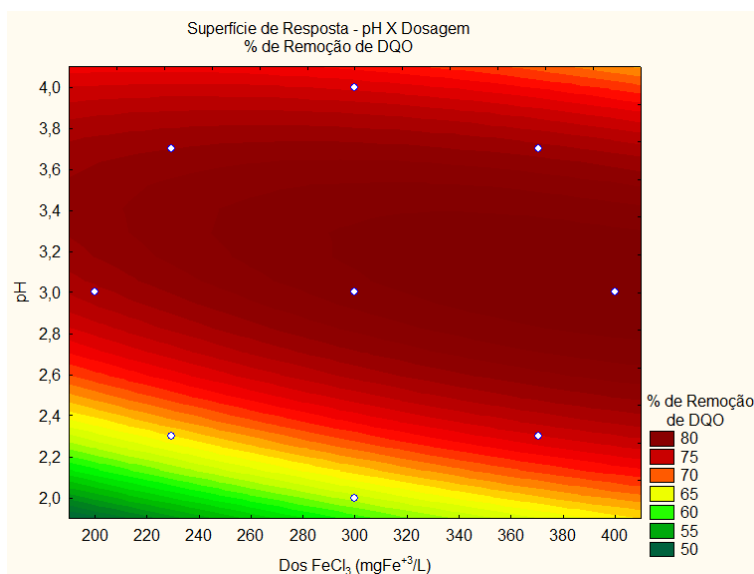


Figura 5.21: Gráfico de superfície resposta dos ensaios 7 a 16 para remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico

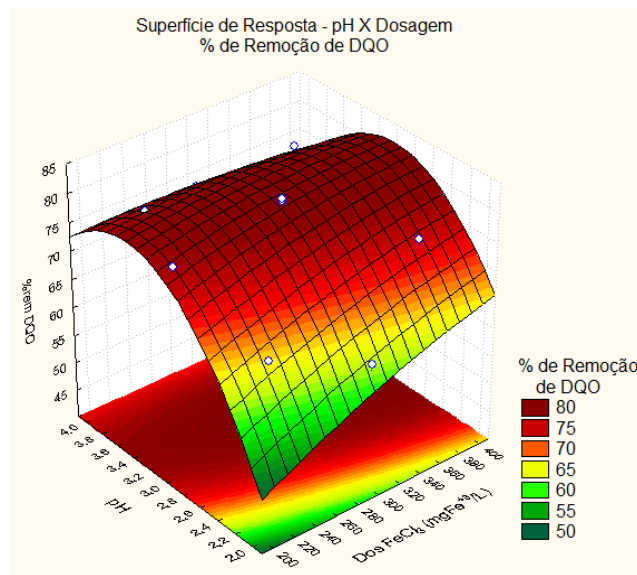


Figura 5.22: Gráfico de superfície resposta tridimensional dos ensaios 7 a 16 para remoção de DQO em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico

Assim como realizado anteriormente nos ensaios com PAC, as medidas de DQO também foram conduzidas sem a filtragem da amostra, a partir do ensaio 7 (otimização do processo), como mostrado na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Comparação dos valores de DQO filtrada e sem filtrar utilizando cloreto férrico como coagulante

Ensaio	DQO Filtrada		DQO Bruta (sem filtrar)	
	mgO <sub>2</sub> /L	% remoção	mgO <sub>2</sub> /L	% remoção
7	774	65,8	802	65,7
8	505	77,7	520	77,7
9	569	74,9	587	74,9
10	495	78,1	514	78,0
11	518	77,1	530	77,3
12	433	80,9	448	80,8
13	858	62,1	913	60,9
14	597	73,6	614	73,7
15	443	80,4	468	80,0
16	437	80,7	462	80,2
17	665,6	70,6	707	69,7
18	478,3	78,9	487	79,2
19	474,2	79,1	485	79,3
20	443,9	80,4	456,4	80,5
21	438,6	80,6	448,1	80,8
22	431,4	80,9	440,0	81,2

Semelhantemente ao ocorrido com o PAC, os resultados mostraram pequenas diferenças entre as porcentagens de remoção da DQO filtrada e da DQO bruta (sem filtrar), podendo-se novamente dizer que os valores de remoção de DQO encontrados nesse trabalho não estão ligados ao fato da filtração da amostra, mas sim a eficiência do processo.

### 5.3.2.1 Variável resposta – remoção de cor verdadeira

Assim como para a variável DQO, o ensaio n° 12 obteve a maior porcentagem de remoção de cor verdadeira dentre todas as combinações alcançando aproximadamente 98% de remoção.

As Figura 5.23 e 5.24 mostram a superfície de resposta para a variável remoção de cor verdadeira, considerando o planejamento otimizado, compreendendo os ensaios de 7 a 16.

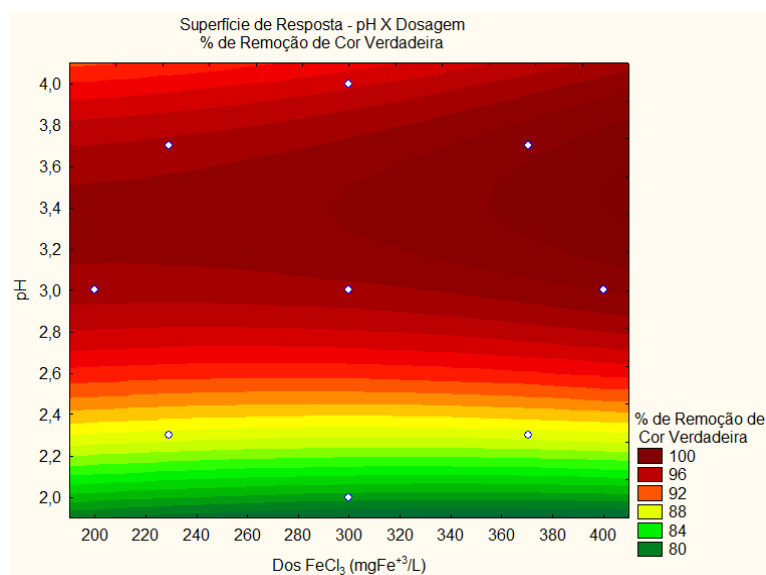


Figura 5.23: Gráfico de superfície resposta dos ensaios 7 a 16 para remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico

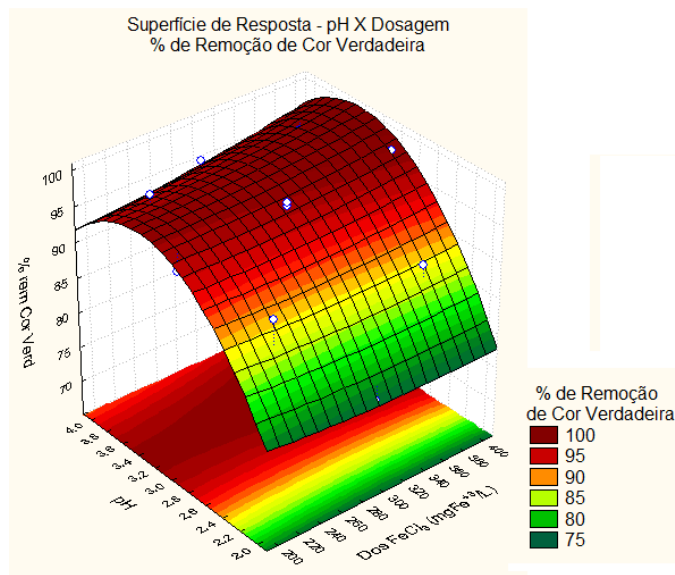


Figura 5.24: Gráfico de superfície resposta tridimensional dos ensaios 7 a 16 para remoção de cor verdadeira em função da variação de pH e dosagem de cloreto férrico

Novamente foi ajustado um modelo quadrático aos dados experimentais obtidos, obtendo-se uma equação polinomial de segunda ordem, representando os resultados de remoção de cor verdadeira e apresentado na equação 7.

$$y (\text{Cor Verd}) = 97,02623 + 5,00229(\text{pH}) - 4,62464(\text{pH})^2 \quad (\text{Equação 7})$$

O modelo encontrado é capaz de explicar 88% ( $R^2=0,88879$ ) da variabilidade na porcentagem de remoção de cor verdadeira.

### 5.3.2.3 Ferro residual

Segundo o artigo 34 da Resolução 357/2005 do CONAMA, o valor máximo de ferro total dissolvido permissível para o lançamentos em corpos d'água é de 15 mgFe/L.

Os resultados de ferro residual no efluente tratado são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Ferro residual no efluente do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante

Ensaio	Dosagem (mg Fe <sup>+3</sup> /L)	pH	Ferro Residual (mgFe/L)
1	300	3,0	20,01
2	700	6,0	*ND
3	700	3,0	53,79
4	300	6,0	*ND
5	500	4,5	0,77
6	500	4,5	0,59
7	229,3	2,3	53,36
8	229,3	3,7	1,93
9	370,7	2,3	22,08
10	370,7	3,7	0,96
11	200	3,0	24,88
12	400	3,0	25,26
13	300	2,0	26,71
14	300	4,0	1,97
15	300	3,0	0,69
16	300	3,0	1,28
17	100	3,6	17,15
18	150	3,6	20,09
19	200	3,6	19,89

\*ND: Não detectável

Alguns ensaios apresentaram valores de ferro residual acima do permissível para lançamento, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Isso pode estar relacionado ao fato da utilização de altas dosagens de coagulante durante a condução dos experimentos.

O ensaio 12, onde foram encontradas as maiores eficiências de remoção de cor verdadeira e DQO, também extrapolou os limites permissíveis preconizados pela legislação. Assim, como comentado em relação ao teor de alumínio residual, acredita-se que com o aumento do pH para um possível descarte desse efluente, o valor de ferro residual possa diminuir.

### 5.3.2.2 Avaliação do modelo estatístico

Diferentemente dos resultados obtidos com o coagulante PAC, a superfície de resposta obtida com o cloreto férrico trouxe um ponto de máxima remoção da variável resposta, como pode ser observado nas Figuras 5.22 e 5.24.

Dessa forma, levando-se em consideração as afirmações de Montgomery e Runger (2003), que derivando-se um modelo estatístico é possível encontrar suas raízes e assim determinar as condições que possam maximizar as variáveis respostas, podem-se encontrar as raízes dos modelos para fazer sua checagem.

Durante o trabalho, foram observadas duas variáveis respostas, DQO e cor verdadeira. Contudo, para a verificação dos modelos, escolheu-se derivar apenas o modelo obtido para a variável DQO, com  $R^2=0,88879$ .

Para o pH, o valor codificado da raiz foi de 0,84, que na faixa estudada corresponde a pH de 3,6. Já para a dosagem, o valor codificado da raiz corresponde a -2,8. Contudo, esse valor está fora da faixa estudada, que vai até -1,4 ( $\sqrt{2}$ ). Assim, definiram-se mais 3 ensaios, com o ponto limite da faixa estudada, a raiz encontrada e o ponto médio entre elas, todos combinado com valor de pH de 3,6, como mostrado na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Resultados dos experimentos realizados com as raízes do modelo estatístico da remoção de DQO do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante

Ensaio	Variável Natural		Variável Codificada		Variável Resposta			
	Dosagem $\text{FeCl}_3$ (mg $\text{Fe}^{+3}/\text{L}$ )	pH	Dosagem PAC (mg $\text{Al}^{+3}/\text{L}$ )	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira (uH)	DQO (mg $\text{O}_2/\text{L}$ )
17	100	3,6	-2,8	0,84	88,2	70,6	595	666
18	150	3,6	-2,1	0,84	93,1	78,9	347	478
19	200	3,6	-1,4	0,84	94,3	79,1	288	474

É válido ressaltar novamente, que assim como nos estudos conduzidos utilizando PAC, para os ensaios realizados com cloreto férrico, todas as vezes que foram extrapoladas as faixas das variáveis estudadas, as porcentagens de remoção das variáveis respostas foram prejudicadas, caso por exemplo do ensaio 17. Torna-se assim evidente a dependência do modelo a faixa definida e estudada onde possíveis extrapolações podem levar a erros a incredibilidade do modelo estatístico.

Os resultados do experimento 19, alcançados por meio de uma combinação conduzida pelas raízes obtidas do modelo, mostraram altas remoções de cor verdadeira e DQO, semelhantes aos resultados do ensaio 12

(remoção de cor verdadeira de 98,1% e remoção de DQO de 80,9%), ponto de maior remoção encontrado entre todas as combinações estudadas. Pode-se dizer assim, que o modelo encontrado foi capaz de mostrar uma boa tendência das variáveis respostas, buscando sempre maximizar a eficiência do tratamento.

Realizou-se então um teste estatístico denominado *t-test* com nível de significância de 5% (P-valor < 0,05), buscando avaliar a existência de diferença significativa entre os resultados dos ensaios 12 e 19. A análise estatística demonstrou que existe diferença significativa para as variáveis respostas cor verdadeira e DQO para os resultados obtidos com os ensaios 12 e 19.

Assim, definiu-se o ensaio 12 (dosagem: 300 mg Fe<sup>+3</sup>/L; pH: 3,0) como o melhor ponto entre todas as combinações testadas com o coagulante cloreto férrico. É importante ressaltar, que mesmo existindo diferença significativa para as variáveis respostas cor verdadeira e DQO nos ensaios 12 e 19, os resultados do ensaio 19 (Dosagem: 200 mg Fe<sup>+3</sup>/L; pH: 3,6) devem também ser considerados em aplicações práticas, devido principalmente a redução de 50% na dosagem de coagulante e o pH mais elevado em comparação ao ensaio 12.

#### **5.4 Comparação entre PAC e FeCl<sub>3</sub>**

Finalmente, foi realizado um novo teste estatístico (*t-test*), para avaliar a diferença significativa entre os melhores resultados obtidos com a utilização dos dois coagulantes.

Vale ressaltar que foram definidos o ensaio 12 (remoção de cor verdadeira e DQO de 98,1% e 80,9% respectivamente) como o mais eficiente para o cloreto férrico e o 30 para o PAC (remoção de cor verdadeira de 97,3% e DQO de 73,1).

A análise estatística demonstrou, que para um nível de significância de 5% (P-valor < 0,05), que existe diferença significativa para as duas variáveis respostas (cor e DQO) entre os resultados obtidos com cloreto férrico e PAC. Assim, conclui-se que o cloreto férrico foi mais eficiente que o PAC na remoção de cor verdadeira e DQO do lixiviado.

Os resultados estão de acordo com o reportado por diversos pesquisadores que utilizaram o processo de coagulação-floculação-

sedimentação para o tratamento de lixiviado e afirmaram que o cloreto férrico foi mais eficiente na remoção de matéria orgânica (medida em DQO) quando comparado a sais de alumínio (mais comumente utilizado no tratamento de água e efluentes) (AMOKRANE *et al.* 1997; TATSI *et al.* 2003; AZIZ *et al.* 2007; AMARAL 2009;).

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados pôde-se chegar a algumas conclusões:

- O tratamento biológico utilizando reator de lodos ativados precedidos por dois tanques de *stripping* apresentou eficiência de 85% na remoção de DBO, 90% na remoção de nitrogênio amoniacal e 25% na remoção de DQO.
- O tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação apresentou resultados satisfatórios de remoção de cor verdadeira e DQO do lixiviado.
- O coagulante PAC, numa dosagem de 470,7 mg Al<sup>+3</sup>/L em pH 4,9, alcançou remoção de 97,3% de cor verdadeira e 73,1% de DQO
- O coagulante cloreto férrico, numa dosagem de 400 mg Fe<sup>+3</sup>/L em pH 3,0, alcançou remoção de 98,1% de cor verdadeira e 80,9% de DQO.
- Os pontos de melhores remoções para os dois coagulantes foram os mesmos para as variáveis cor verdadeira e DQO, evidenciando que os altos índices desses parâmetros encontrados no lixiviado devem ser causados pela mesma "fonte", como as substâncias húmicas.
- Nas faixas testadas, o pH e a dosagem foram as variáveis que mais apresentaram efeitos sobre as respostas.
- Na faixa testada (600s<sup>-1</sup> a 1000s<sup>-1</sup>) o gradiente de velocidade de mistura rápida (G<sub>mr</sub>) não teve influência sobre as variáveis respostas (cor verdadeira e DQO).
- Na faixa testada (20s<sup>-1</sup> a 30s<sup>-1</sup>) o gradiente de floculação (G<sub>floc</sub>) não teve influência sobre as variáveis respostas (cor verdadeira e DQO).

- A utilização do modelo foi viável somente quando foram respeitadas as faixas pré-estabelecidas para cada variável estudada.

## 7 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Para a realização de trabalhos futuros recomenda-se à:

- Utilização de polímeros para auxiliar a sedimentação;
- Avaliação da flotação ao invés da sedimentação;
- Avaliação de novas faixas para os gradientes de velocidade;
- Avaliação do diferentes tempos de mistura rápida e floculação;
- Quantificação de COT ao longo do processo;
- Avaliação de interações de segunda ordem entre dosagem e Gfloc;
- Caracterização do lodo formado pelo processo de coagulação-floculação-sedimentação;
- Determinação das substâncias húmicas presentes no lixiviado em estudo.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

APHA, AWWA, WEF (2005). **Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater**, 21<sup>o</sup> ed. Washington. D.C.

ARAÚJO, A.L. **Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose e Papel por Processo Combinado com reagente Fenton e lodos ativados**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2008.

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 Sanitaria e Ambiental**, v.11, n. 4, p. 295-304, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Resíduos sólidos – Classificação. NBR 10.004, 2004.

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

ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 109–114, 2009.

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.

BAIG, S. *et al.* Treatment of landfill leachates: lapeyrouse satrod case studies. *Ozone Science & Engineering*, v.21, n.1, p.1-22, 1999. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Coordenadora: GOMES, L.P. A. B. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

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

BARROS NETO, B.; BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas. Editora UNICAMP, 2007

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.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 397**, 03 de Abril de 2008. Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2008.

CALDEIRA, A.C.L. **Estudo da Problemática da Presença de Alumínio na Linha de Tratamento de Água para Consumo Humano, na ETA da Póvoa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Nova Lisboa. Lisboa, Portugal. 2009.

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

CASTILHOS JUNIOR, A. B. (org). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos d'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Projeto PROSAB.

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

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.

CINTRA, F. H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G. S. Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos urbanos. In: **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vitória- ES, 2002.

CIUDAD, G., RUBILAR, O., MUÑOS, P., RUIZ, G., CHAMY, R., VERGARA, C. E JEISON, D. Partial Nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochemistry**, v. 40, 1715-1719, 2005

COMISSÃO EUROPEIA. **Directiva 1999/31/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros. 1999. Acesso em: 06 de Abril de 2010. Disponível em: <[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/21208\\_pt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/21208_pt.htm)>.

COMISSÃO EUROPEIA. **Directiva 2006/12/CE** Parlamento Europeu e do Conselho de 5 de Abril de 2006, relativa a eliminação dos resíduos. Acesso em: 06 de Abril de 2010. Disponível em: <[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/waste\\_management/121197\\_pt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/121197_pt.htm)>.

COMISSÃO EUROPEIA. (2005). Relatório da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu relativamente às estratégias nacionais de redução dos resíduos biodegradáveis enviados para aterro nos termos previstos no artigo 5º da **Directiva 1999/31/CE** relativa à deposição de resíduos em aterros. EuroLex. Bruxelas. Acesso em: 06 de Abril de 2010. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52005DC0105:PT:HTML>>

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993. v.1.

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.

DI BERNARDO, L. (coord). **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Projeto PROSAB. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2005. v.1.

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

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A.; Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n.1, p. 123-130, 2004.

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

FERREIRA, A. B. H., **Novo Dicionário (Aurélio) da Língua Portuguesa**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1986.

FERREIRA, J. A. *et al.* Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do estado do Rio de Janeiro. In: **Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, João Pessoa, 2001.

FERREIRA, J. A. et. al. Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos com Esgoto Sanitário In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 213 f. Porto Alegre. 2003.

GHAFARI, 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.

GOMES, L. P. Processos de monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR, A. B (coord). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GOMES, L.P. (coord) **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

HE, P.; XUE, J.; SHAO, L.; LI, G.; LEE, D. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. **Water Research**, v.40, p. 1465-1473, 2006.

HENZE, M.; HARREMOËS, P.; ARVIN, E.; JANSEN, J. **Wastewater treatment Biological and chemical processes**. Springer-Verlag Heidelberg, 1997.

HOSSAKA, A. L. (2008). **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.

JUCÁ, J.F.T. et. al. Tratamentos Não Convencionais: Estudos Iniciais em Barreiras, Banhados e Camadas de Cobertura Superficial In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

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.

KJELDSSEN, 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, n. 4, p. 297 - 336, 2002.

KLIMIUK, E.; KULIKOWSKA, D. Organics Removal from landfill leachate and activated sludge production SBR reactors. **Waste Management**, 2005.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v.99, p. 5981–5985, 2008.

KURNIWAN, T. A.; WAI-HUNG, L.; CHAN, Y.S.G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v.B129 , p. 80–100 , 2006.

KURODA, E. K. **Avaliação da filtração direta ascendente em pedregulho como pré-tratamento em sistemas de duplas filtração**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002.

KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 146, p. 153-169, 2003.

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

LOPES. D.D. Tratamento Biológico de Lixiviado com Remoção de Nitrogênio: Sistemas de Lodos Ativados In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MACHADO, C. F. **Avaliação da presença de microrganismos indicadores de contaminação e patogênicos em líquidos lixiviados do aterro sanitário de Belo Horizonte**. Dissertação (Mestrado Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2004.

MARANÓN, 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.

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.

McBEAN, E.A. *et al.* Solid waste landfill engineering and design. New Jersey: Prentice Hall, 1995. In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MENDES, L. T. *et al.* Aspecto físico-químico e bacteriológico da hidrologia subterrânea na região do depósito de resíduos sólidos urbanos, Londrina, Paraná, Brasil. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 139-146, jul./dez. 2006. Disponível em: <[http://www2.uel.br/proppg/semina/pdf/semina\\_27\\_2\\_22\\_21.pdf](http://www2.uel.br/proppg/semina/pdf/semina_27_2_22_21.pdf)>. Acesso em 14 de abril de 2008.

METCALF E EDDY. **Waste Engineering**, NY, McGraw Hill, th. ed. 2003.

MONTGOMERY, C. D.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2.ed. São Paulo: LTC, 2003.

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

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

MORAIS, J.L; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário por Fotocaláise Heterogêna Integrada a Processo Biológico Convencional. **Química Nova**, v. 29, p. 20-23, 2006.

NAGASHIMA, L.A. **Monitoramento de lixiviado em lagoa de estabilização e estudo da aplicabilidade do reagente Fenton e do coagulante tanino como formas de tratamento.** Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2009.

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.

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, p. 441-446, 2003.

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

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

PARANÁ, Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Instituto Ambiental do Paraná. **Portaria IAP Nº 019, de 10 de fevereiro de 2006.** Aprova e determina o cumprimento da Instrução Normativa DIRAM nº 002/2006, que estabelece o Sistema de Automonitoramento de Atividades Poluidoras no Paraná. Curitiba, 2006.

PESSOA, C.A; JORDÃO, E.P. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** ABES. Rio de Janeiro. 1982.

PI, K.W.; LI, Z.; WAN, D.J.; GAO L.X. Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 191–196, 2009.

PRASAD, K.R. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 804–811, 2008.

QASIM, S. R., CHIANG, W.W. Sanitary Landfill Leachate: Generation, control and treatment. Londres, CRC Press, 1994 In: GOMES, L.P. (coord). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

REINHART, D.R., AL-YOUSFI, A.B. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics, **Waste Manage**, v.14, p.337–346, 1996.

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

RICHTER, C.A. **Água - Métodos e Tecnologia De Tratamento**. São Paulo. Editora: Blucher, 2009.

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

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

SANTOS, A.V. **Comportamento do reator seqüencial em batelada (RSB) sob estado estacionário dinâmico utilizando idade do lodo como parâmetro de controle operacional**. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

SEDLAK, R.I. **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater**, 2 ed. Ed. Chelsea, MI, Lewis Publishers, 1991.

SILVA, A.C. **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, D.D. **Remoção biológica de nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR)**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SILVA, E. L.; MENEZES, E.M. **Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação**. 3. ed. Florianópolis: Laboratório de Ensino a Distância da UFSC. 2001.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2007**. Brasília, 2007 (Relatório).

SLETTEN, R.S.; BENJAMIN, M.M.; HORNG, J.J.; FERGUSON, J.F. Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. **Water. Res**, v. 29, n 10, p. 2376-2386, 1995.

SOARES, R. P. **Caracterização Geoquímica dos Solos Lateríticos na Área do Sítio de Disposição Final de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina – PR**. 156 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina. 2006

SOUTO, G.D.B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arrastem com ar (“stripping”)**. 371 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.

SOUTO, G.B., POVINELLI, J. Características de Lixiviados de Aterros Sanitários no Brasil. In: **24° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2007.

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.

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

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**, v. 6, p. 207 – 219, 2002.

TURK, O.; MAVINIC, D.S. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. **Water Research**, v. 23, n. 11, p. 1383-1388, 1989.

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

VILLARVERDE, S.; FDZ-POLANCO, F.; GARCIA P.A. Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 602-610, 2000.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG - 2ª edição. 2002.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: DESA-UFMG - 3ª edição. 2005.

WANG, Z.-P.; ZHANG, Z.; LIN, Y.-J.; DENG, N.-S.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 2887, p. 1–7, 2002.

WANG, J.P.; CHEN, Y.Z.; GE, X.W.; YU, H.Q. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.302, p 204–210, 2007.

WANG, X.; CHEN, S.; GU, X.; WANG, K.; Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. **Waste Management**, v.29, p 1354–1358, 2009.

WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. **Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhora**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. v. 9.

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.

YOO, H. *et al.* Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (NDS) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 145-154, 1999.

YANG, Z.L.; GAO, B.Y.; YUE, Q.Y.; WANG, Y. Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid–kaolin synthetic water. **Journal of Hazardous Materials**. 2010. No prelo. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TGF-95RSH-C&\\_user=7732873&\\_coverDate=02%2F01%2F2010&\\_alid=1254366656&\\_rdoc=2&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_cdi=5253&\\_sort=d&\\_st=4&\\_docanchor=&\\_ct=47&\\_acct=C000037199&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=7732873&md5=1b644622eae005640b04d65afc1a45b9](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGF-95RSH-C&_user=7732873&_coverDate=02%2F01%2F2010&_alid=1254366656&_rdoc=2&_fmt=high&_orig=search&_cdi=5253&_sort=d&_st=4&_docanchor=&_ct=47&_acct=C000037199&_version=1&_urlVersion=0&_userid=7732873&md5=1b644622eae005640b04d65afc1a45b9)>. Acesso em: 17 de março de 2010.

ZHANG, H.; HEUNG, J.C.; HUANG, C.P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v.B125, p. 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.

**ANEXO A**  
**Laudo Técnico do Coagulante PAC**



LABORATÓRIO DE CONTROLE DE QUALIDADE - LAUDO DE ANÁLISE

CONTROLE N° : 00996  
NOTA FISCAL :

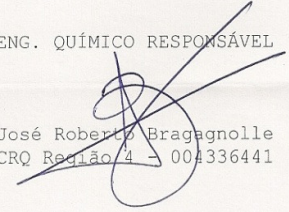
DATA EMISSÃO: 24/03/2009  
LOTE PRODUTO: 000015

PRODUTO: POLICLORETO DE ALUMÍNIO  
DESTINO: AMOSTRA

PROPRIEDADES	RESULTADO ANÁLISE
Densidade A 20 °C (gr/cm3) .....	1,3860
AL2O3 (% m/m) .....	18,2300
Aspecto Físico .....	COR AMARELA

OBSERVAÇÃO:

ENG. QUÍMICO RESPONSÁVEL

  
José Roberto Bragagnolle  
CRQ Região 4 - 004336441

**ANEXO B**  
Laudo Técnico do Coagulante Cloreto Férrico



LABORATÓRIO DE CONTROLE DE QUALIDADE - LAUDO DE ANÁLISE

CONTROLE N° : 00995  
NOTA FISCAL :

DATA EMISSÃO: 24/03/2009  
LOTE PRODUTO: 001211

PRODUTO: CLORETO FÉRRICO  
DESTINO: AMOSTRA

PROPRIEDADES	RESULTADO DA ANÁLISE
Cloreto Férrico (FeCl <sub>3</sub> ) .....	mínimo 38% 39,4000
Densidade .....	1,4200
Acidez Livre (% em HCl) .....	0,8800
Data de Fabricação .....	22/03/2009
Validade .....	3 anos apos a data de Fabricação

OBSERVAÇÃO:

ENG. QUÍMICO RESPONSÁVEL

José Roberto Braganolle  
CRQ Região 4 - 004336441