UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAFAELLA CAMPOS

Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e
lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados
em escala de bancada

São Carlos – 2013

RAFAELLA CAMPOS

Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e
lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados
em escala de bancada

Dissertação apresentada a Escola de
Engenharia de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Ciências,
Programa de Engenharia Hidráulica e
Saneamento

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

São Carlos – 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

C198e Campos, Rafaella
Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e
lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em
escala de bancada / Rafaella Campos; orientador
Jurandyr Povinelli. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2013.

1. Lixiviado de aterro sanitário. 2. Compostos
orgânicos dificilmente biodegradáveis. 3. Ácidos
húmicos. 4. Lodos ativados. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **RAFAELLA CAMPOS**.

Título da dissertação: "Estudo da tratabilidade das soluções de lactose com ácidos húmicos e lactose com lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em escala de bancada".

Data da defesa: 20/03/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Jurandyr Povinelli - (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof^a. Associada **Maria Olímpia de Oliveira Rezende**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

*Dedico este trabalho aos meus pais, Izaú e Glez Eliza,
pelo amor desmedido, incansável dedicação e incentivo
dado durante toda a minha trajetória até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser um amigo fiel, fonte de toda força para superar os obstáculos e concesso da dádiva da vida.

Ao Prof. Jurandyr Povinelli por ter me aceitado como orientada, pelos aprendizados acadêmicos, paciência, atenção, disponibilidade e por ser este exemplo de profissional e pessoa.

Aos meus pais pela incansável dedicação, amor, apoio e incentivo.

Aos meus tios, Glesmar e João, e aos meus primos, Fernanda e Rodrigo, por todo carinho, amizade e amor.

À minha avó, Cisira, que hoje não se encontra entre nós, mas foi um exemplo de pessoa por sua imensa bondade e fé.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Prof. Luiz Daniel e Prof. Eny Maria por terem aceitado compor a banca examinadora de qualificação e contribuído para a melhoria deste trabalho.

À Prof. Lyda pelo aprendizado adquirido durante o período que fui sua estagiária no PAE.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento pelos conhecimentos adquiridos durante minha passagem por aqui.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento: Júlio César Trofino, Paulo Fragiácomo, Natália Santos, Maria Aparecida P. Viudes (Cidinha), Bianca Rodrigues Aline Musetti e Sabrina Marini pela ajuda, torcida, paciência, companheirismo e ensinamentos referentes às análises de rotina do laboratório.

À Eloiza Pozzi pela disponibilidade e auxílio dado na execução dos trabalhos microbiológicos.

À Sá, Rose, Pavi, Fernanda e Flávia pela disponibilidade e ajuda ao longo do mestrado.

Ao Roberto Bérghamo e ao Alcino pelo auxílio na montagem e manutenção do aparato experimental dado durante toda a execução da pesquisa.

Ao Igor pelo incentivo e exemplo.

À Fernanda, pela amizade, companheirismo, orientação, momentos de descontração e por me tranquilizar nos momentos difíceis.

À Aurélia pela amizade, apoio e pela valiosa ajuda nos momentos de dúvidas.

Aos amigos do mestrado: Jaqueline, Guilherme, Thyago, Pricila, Natália Fisher, Nayara e Rodrigo pela companhia e amizade nos momentos em que mais precisei.

Ao Davi pela colaboração na impressão da versão preliminar.

Aos amigos de Viçosa: Sara, Renata, Ana Paula, Paula, Isa, Maria Eugênia, Mariana, Nayara, Fábio, Pedro e Diego que mesmo longe sempre se fizeram presentes.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa - Auxílio Pesquisa - Processo nº 2010/51955-2.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário é uma água residuária com elevada concentração de DQO, DBO, amônia, traços de metais pesados e substâncias orgânicas dificilmente biodegradáveis, tais como substâncias húmicas e celulósicas (lignina). Dada essas características, torna-se necessário que ele seja recolhido e devidamente tratado para evitar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Uma prática que tem sido adotada por alguns municípios brasileiros é o direcionamento do lixiviado para tratamento consorciado em estações de tratamento de esgoto (ETE). No entanto, são poucos os estudos que avaliam a eficácia desse procedimento. Um dos questionamentos sobre o tratamento biológico diz respeito à remoção do material orgânico dificilmente biodegradável, representado principalmente pelas substâncias húmicas e, dentro dessa classe, destaca-se a fração de ácidos húmicos no lixiviado. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a tratabilidade das soluções contendo lactose, lactose com ácidos húmicos, lactose com 2 % em volume de lixiviado de aterro sanitário bruto e lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado por “air stripping”, quando submetidas ao tratamento biológico em reatores de lodos ativados em escala de bancada. Assim, buscou-se verificar se essa tecnologia de tratamento é capaz de estabilizar, ainda que parcialmente, compostos orgânicos de difícil biodegradação presentes no lixiviado. A quantificação das substâncias de difícil biodegradação antes e após o tratamento foi realizada pelo método tentativo do “Equivalente em Ácidos Húmicos” que se encontra em fase de estudo. Os resultados demonstraram que houve uma remoção parcial dessas substâncias. As análises de espectroscopia na região do infravermelho indicaram que não ocorreu a adsorção dos ácidos húmicos no lodo, o que pode ser uma evidência de que a redução da concentração dessas substâncias é de fato devida ao seu consumo e não pela precipitação no lodo. Além disso, a adição de 2 % em volume do lixiviado não ocasionou redução da população de microrganismos no sistema.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro sanitário. Compostos orgânicos dificilmente biodegradáveis. Ácidos húmicos. Lodos ativados.

ABSTRACT

Leachate from sanitary landfills is a type of effluent with high concentrations of COD, BOD, ammonia, heavy metal traces and hardly biodegradable organic compounds such as humic and cellulosic substances (lignin). Thus this effluent needs to be collected and treated in order to prevent damages to the environment and to human health. A common practice in Brazilian cities is to destine the leachate to a sewage treatment plant (STP). However, there are few studies that assess the efficiency of this procedure. One of the questions regarding the biological treatment concerns its efficiency in removing hardly biodegradable organic compounds, represented in the most part by the humic substances, given the high levels of humic acid in the leachate. Within this context, the present study had the objective to verify the treatability of solutions containing lactose, lactose with humic acids, lactose with 2% (in volume) of untreated sanitary landfill leachate, and lactose with 2% of leachate pre-treated by air stripping, submitted to biological treatment in laboratory-scale activated sludge reactors. Thus this paper assessed if such treatment technology can stabilize, even if only partially, the hardly biodegradable organic compounds found in leachate. The quantification of these substances prior to and after treatment was made by using a tentative method called "Humic Acids Equivalent", which is still in the phase of studies. The results show that there was a partial removal of these substances. The spectroscopy analyses on the infrared region indicated that there was no adsorption of humic acids onto the sludge, which evidences that the decrease in the levels of these substances was due to their consumption and not precipitation onto the sludge. Also, the addition of 2% of leachate did not reduce the population of microorganisms in the system.

Keywords: Sanitary landfill leachate. Hardly biodegradable organic compounds. Humic acids. Activated sludge.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AH	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
AP	Aeração prolongada
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico Total
COT	Carbono orgânico total
BAT 1	Batelada 1
BAT 2	Batelada 2
BAT 3	Batelada 3
BAT AP	Batelada com aeração prolongada
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
COD	Carbono orgânico dissolvido
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
Eq	Equação
Eq. AH	Equivalente em ácidos húmicos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HU	Huminas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
LA	Lodos ativados
LAC	Solução de lactose
LAC/AH	Solução de lactose com 2 % em volume de solução de ácidos húmicos
LAC/LIX BR	Solução de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto
LAC/LIX PT	Solução de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado
LPB	Laboratório de Processos biológicos
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Água
LIX BR	Lixiviado bruto
LIX PT	Lixiviado pré-tratado

III

NA	Não avaliado
OD	Oxigênio Dissolvido
PCR	Reação de Polimerização em Cadeia
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
Rem	Eficiência de remoção
rpm	Rotação por minuto
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SH	Substâncias húmicas
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
USEPA	Environmental Protection Agency
Δ_{rem}	Concentração do parâmetro removida durante o tratamento
θ_c	Tempo de residência celular

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURA HIPOTÉTICA BIDIMENSIONAL PROPOSTA PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS. FONTE: SCHULTEN E SCHNITZER (1997).....	22
FIGURA 2. ESTRUTURA MOLECULAR DAS FORMAS ISOMÉRICAS DA LACTOSE NAS CONFIGURAÇÕES A E B. FONTE: GÄNZLE (2008).....	24
FIGURA 3. CICLOS DE OPERAÇÃO DE UM REATOR DE LODOS ATIVADOS OPERADO EM BATELADA. FONTE: ALMEIDA (2004).	26
FIGURA 4. SOLUÇÃO DE LACTOSE SOB AERAÇÃO DURANTE A FASE DE ADAPTAÇÃO.	32
FIGURA 5. FOTOGRAFIA AÉREA DO ATERRO SANITÁRIO DE SÃO CARLOS – SP (2008). FONTE: ADAPTADA DE VEGA ENGENHARIA <i>APUD</i> CONTRERA (2008).	36
FIGURA 6. REATOR DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA. FONTE: TURETTA (2011).	37
FIGURA 7. CORTE ESQUEMÁTICO TRANSVERSAL DO REATOR. FONTE: TURETTA (2011). ...	37
FIGURA 8. AERADOR UTILIZADO NO EXPERIMENTO.	38
FIGURA 9. PEDRAS POROSAS UTILIZADAS NO EXPERIMENTO.	38
FIGURA 10. REATOR DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA UTILIZADO NO PRESENTE TRABALHO.	39
FIGURA 11. APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA O ENSAIO EM FLUXO CONTÍNUO. (A) AERADORES; (B) BOMBONAS QUE ARMAZENAVAM O AFLUENTE; (C) UNIDADE DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA; (D) TUBULAÇÃO DE SAÍDA DO EFLUENTE; (E) BOMBAS UTILIZADAS PARA RECALCAR O AFLUENTE DAS BOMBONAS PARA AS CÂMARAS DO REATOR.....	40
FIGURA 12. IMAGEM DA MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM. (A) IMAGEM ORIGINAL; (B) IMAGEM TRATADA COM A ESCALA DE CORES; (C) LEGENDA COM A PERCENTAGEM DE ÁREA OCUPADA POR CADA TONALIDADE.	47
FIGURA 13. REFRAATÓRIOS COM AS AMOSTRAS LÍQUIDAS NO INTERIOR DA ESTUFA.....	49
FIGURA 14. FRAÇÃO SÓLIDA RETIDA NO REFRAATÓRIO APÓS 48 HORAS NA ESTUFA A 104°C.	49
FIGURA 15. FRAÇÃO SÓLIDA COLETADA NOS REFRAATÓRIOS COM O AUXÍLIO DE UMA ESPÁTULA.....	49
FIGURA 16. CURVA PADRÃO DO “EQUIVALENTE EM ÁCIDOS HÚMICOS” PLOTADA A PARTIR DA CORRELAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS E AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE DQO SOLÚVEL POR ELAS GERADAS.....	51

FIGURA 17. CURVA PADRÃO DO “EQUIVALENTE EM ÁCIDOS HÚMICOS” PLOTADA A PARTIR DA CORRELAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS E AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE COD POR ELAS GERADAS.	51
FIGURA 18. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 1.	59
FIGURA 19. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 2.	59
FIGURA 20. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 3.	59
FIGURA 21. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT AP.	59
FIGURA 22. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO BRUTA NA BAT 1.	65
FIGURA 23. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO BRUTA NA BAT 2.	65
FIGURA 24. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO BRUTA NA BAT 3.	65
FIGURA 25. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO BRUTA NA BAT AP.	65
FIGURA 26. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO SOLÚVEL NA BAT 1.	66
FIGURA 27. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO SOLÚVEL NA BAT 2.	66
FIGURA 28. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO SOLÚVEL NA BAT 3.	66
FIGURA 29. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DA DQO SOLÚVEL NA BAT AP.	66
FIGURA 30. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO COD - BAT 1.	70
FIGURA 31. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO COD - BAT 2.	70
FIGURA 32. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO COD - BAT 3.	70
FIGURA 33. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO COD - BAT AP.	70
FIGURA 34. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC NA BAT 1.	73
FIGURA 35. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/AH NA BAT 1.	73
FIGURA 36. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR NA BAT 1.	73
FIGURA 37. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC NA BAT 2.	74
FIGURA 38. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/AH NA BAT 2.	74
FIGURA 39. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR NA BAT 2.	74
FIGURA 40. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC NA BAT 3.	75

FIGURA 41. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/AH NA BAT 3.	75
FIGURA 42. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX PT NA BAT 3.....	75
FIGURA 43. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR NA BAT 3.	75
FIGURA 44. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC NA BAT AP.	76
FIGURA 45. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/AH NA BAT AP.....	76
FIGURA 46. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX PT NA BAT AP.....	76
FIGURA 47. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR NA BAT AP.	76
FIGURA 48. EFLUENTE FINAL DE LACTOSE (LAC), LACTOSE COM ÁCIDOS HÚMICOS (LAC/AH), LACTOSE COM LIXIVIADO PRÉ-TRATADO (LAC/LIX PT) E LACTOSE COM LIXIVIADO BRUTO (LAC/LIX BR).....	77
FIGURA 49. EFLUENTE CONTROLE (LAC) APÓS UMA SEMANA DE PERMANÊNCIA NA CÂMARA DO REATOR DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA.	79
FIGURA 50. COMPORTAMENTO DA REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA NA BAT 1.	80
FIGURA 51. COMPORTAMENTO DA REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA NA BAT 2.	80
FIGURA 52. COMPORTAMENTO DA REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA NA BAT 3.	80
FIGURA 53. COMPORTAMENTO DA REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA NA BAT AP.....	80
FIGURA 54. ESPECTROS DOS COMPOSTOS PADRÕES (LACTOSE E ÁCIDOS HÚMICOS) E DO LIXIVIADO BRUTO E PRÉ-TRATADO. ONDE: LIX STRIP: LIXIVIADO PRÉ-TRATADO POR “AIR ATRIPPING”; LIX BR: LIXIVIADO BRUTO; AH: ÁCIDOS HÚMICOS.....	81
FIGURA 55. ESPECTROS OBTIDOS PARA OS AFLUENTES E EFLUENTES DA CONDIÇÃO LAC E LAC/AH, RESPECTIVAMENTE.	84
FIGURA 56. ESPECTROS OBTIDOS PARA OS AFLUENTES E EFLUENTES DA CONDIÇÃO LAC E LAC/LIX PT, RESPECTIVAMENTE.	85
FIGURA 57. ESPECTROS OBTIDOS PARA OS AFLUENTES E EFLUENTES DA CONDIÇÃO LAC E LAC/LIX BR RESPECTIVAMENTE.	86

FIGURA 58. ESPECTROS OBTIDOS PARA OS LODOS PRODUZIDOS NAS QUATRO CONDIÇÕES AVALIADAS (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT E LAC/LIX BR).....	87
FIGURA 59. IMAGENS TRATADAS OBTIDAS DA MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM PARA A CONDIÇÃO LAC.....	91
FIGURA 60. IMAGENS TRATADAS OBTIDAS DA MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM PARA A CONDIÇÃO LAC/AH.....	92
FIGURA 61. IMAGENS TRATADAS OBTIDAS DA MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX PT.	93
FIGURA 62. IMAGENS TRATADAS OBTIDAS DA MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR.....	93
FIGURA 63. CURVA PADRÃO DO “EQUIVALENTE EM ÁCIDOS HÚMICOS” PLOTADA A PARTIR DA CORRELAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS E AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE DQO SOLÚVEL POR ELAS GERADAS.	97
FIGURA 64. CURVA PADRÃO DO “EQUIVALENTE EM ÁCIDOS HÚMICOS” PLOTADA A PARTIR DA CORRELAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS E AS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES DE COD POR ELAS GERADAS.	97
FIGURA 65. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 1 PARA A CONDIÇÃO LAC. .	116
FIGURA 66. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 1 PARA A CONDIÇÃO LAC/AH.	116
FIGURA 67. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 1 PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR.	116
FIGURA 68. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 2 PARA A CONDIÇÃO LAC. .	117
FIGURA 69. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 2 PARA A CONDIÇÃO LAC/AH.	117
FIGURA 70. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 2 PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR.	117
FIGURA 71. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 3 PARA A CONDIÇÃO LAC. .	118
FIGURA 72. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 3 PARA A CONDIÇÃO LAC/AH.	118
FIGURA 73. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 3 PARA A CONDIÇÃO LAC/PT.	118
FIGURA 74. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT 3 PARA A CONDIÇÃO LAC/LIX BR.	118

FIGURA 75. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT AP PARA A CONDIÇÃO LAC.	119
FIGURA 76. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT AP PARA A CONDIÇÃO LAC/AH.	119
FIGURA 77. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT AP PARA A CONDIÇÃO LAC/PT.	119
FIGURA 78. VARIAÇÃO DAS FORMAS DE NITROGÊNIO NA BAT AP PARA A CONDIÇÃO LAC/BR.	119
FIGURA 79. FLOCOS FORMADOS NA UNIDADE DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA.	123
FIGURA 80. HIFA.	123
FIGURA 81. PROTOZOÁRIO RIZÓPODE.	124
FIGURA 82. BACTÉRIAS FILAMENTOSAS.	124
FIGURA 83. BACTÉRIAS EM SUSPENSÃO.	124
FIGURA 84. LEVEDURA.	124
FIGURA 85. ROTÍFERO.	124
FIGURA 86. PROTOZOÁRIO PEDUNCULADO FIXO.	124
FIGURA 87. PROTOZOÁRIO PEDUNCULADO FIXO.	125
FIGURA 88. ROTÍFEROS.	125
FIGURA 89. PROTOZOÁRIO FLAGELADO.	125
FIGURA 90. PROTOZOÁRIO CILIADO RASTEJANTE.	125
FIGURA 91. NEMATÓIDE.	125
FIGURA 92. VISÃO GERAL DE UM FOCO.	125
FIGURA 93. DENDROGRAMA BASEADO NO COEFICIENTE DE SIMILARIDADE DE PEARSON A PARTIR DO PADRÃO DE BANDAS DO DGGE PARA O DOMÍNIO BACTÉRIA. 1: LACTOSE MANTIDA SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 2: LACTOSE COM 2 % EM VOLUME DE LIXIVIADO PRÉ-TRATADO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 3: LACTOSE MAIS 2 % EM VOLUME DE LIXIVIADO BRUTO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 4: LACTOSE MAIS 2 % EM VOLUME DE LIXIVIADO PRÉ-TRATADO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 50 DIAS.	131
FIGURA 94. DENDROGRAMA BASEADO NO COEFICIENTE DE SIMILARIDADE DE PEARSON A PARTIR DO PADRÃO DE BANDAS DO DGGE PARA O DOMÍNIO EUCARIA. 1: LACTOSE MANTIDA SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 2: LACTOSE COM 2 % EM VOLUME DE	

LIXIVIADO PRÉ-TRATADO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 3: LACTOSE MAIS 2 % EM VOLUME DE LIXIVIADO BRUTO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 20 DIAS; 4: LACTOSE MAIS 2 % EM VOLUME DE LIXIVIADO PRÉ-TRATADO MANTIDOS SOB TRATAMENTO POR 50 DIAS.....	132
FIGURA 95. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC NO ENSAIO COM AERAÇÃO PROLONGADA.....	143
FIGURA 96. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA A CONDIÇÃO LAC/AH NO ENSAIO COM AERAÇÃO PROLONGADA.	143
FIGURA 97. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS PARA.....	143

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO PRODUZIDO EM FUNÇÃO DA IDADE DO ATERRO.	20
TABELA 2. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR MÉDIA PARA OS ÁCIDOS HÚMICOS.	22
TABELA 3. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO MUNICIPAL DE SÃO CARLOS.	36
TABELA 4. CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES QUE FORAM INOCULADAS EM CADA CÂMARA.	38
TABELA 5. CONDIÇÕES ADOTADAS NOS ENSAIOS REALIZADOS NO REATOR DE LODOS ATIVADOS EM ESCALA DE BANCADA.	41
TABELA 6. APRESENTAÇÃO DOS PARÂMETROS E A FREQUÊNCIA QUE SERÃO ANALISADOS EM CADA ETAPA.....	42
TABELA 7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS AFLUENTES E DOS LIXIVIADOS EMPREGADOS.	56
TABELA 8. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 1.	58
TABELA 9. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 2.	58
TABELA 10. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT 3.	58
TABELA 11. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBO - BAT AP.....	58
TABELA 12. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO_{BRUTA} - BAT 1.....	61
TABELA 13. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO_{BRUTA} - BAT 2.....	61
TABELA 14. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO_{BRUTA} - BAT 3.....	61
TABELA 15. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO_{BRUTA} - BAT AP.....	61
TABELA 16. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $DQO_{SOLÚVEL}$ - BAT 1.	64
TABELA 17. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $DQO_{SOLÚVEL}$ - BAT 2.	64
TABELA 18. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $DQO_{SOLÚVEL}$ - BAT 3.	64
TABELA 19. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $DQO_{SOLÚVEL}$ - BAT AP.	64
TABELA 20. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COD NA BAT 1.....	68
TABELA 21. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COD NA BAT 2.....	68
TABELA 22. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COD NA BAT 3.....	68
TABELA 23. EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COD NA BAT AP.....	68
TABELA 24. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR NA BAT 1.....	78
TABELA 25. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR NA BAT 2.....	78
TABELA 26. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR NA BAT 3.....	78

TABELA 27. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR NA BAT AP.....	78
TABELA 28. TABELA COM AS BANDAS DOS ESPECTROS DA FIGURA 54 E OS RESPECTIVOS GRUPOS FUNCIONAIS (SILVERTEINS <i>ET AL.</i> , 2007; SMIDT E MEISSL, 2007; BARBER <i>ET AL.</i> , 2001; LIN <i>ET AL.</i> , 2010).....	82
TABELA 29. TABELA COM AS BANDAS DOS ESPECTROS DA FIGURA 55 E OS RESPECTIVOS GRUPOS FUNCIONAIS (SILVERTEINS <i>ET AL.</i> , 2007; SMIDT E MEISSL, 2007; BARBER <i>ET AL.</i> , 2001; LIN <i>ET AL.</i> , 2010).....	85
TABELA 30. TABELA COM AS BANDAS DOS ESPECTROS DA FIGURA 56 E OS RESPECTIVOS GRUPOS FUNCIONAIS (SILVERTEINS <i>ET AL.</i> , 2007; SMIDT E MEISSL, 2007; BARBER <i>ET AL.</i> , 2001; LIN <i>ET AL.</i> , 2010).....	86
TABELA 31. TABELA COM AS BANDAS DOS ESPECTROS DA FIGURA 57 E OS RESPECTIVOS GRUPOS FUNCIONAIS (SILVERTEINS <i>ET AL.</i> , 2007; SMIDT E MEISSL, 2007; BARBER <i>ET AL.</i> , 2001; LIN <i>ET AL.</i> , 2010).....	87
TABELA 32. TABELA COM AS BANDAS DOS ESPECTROS DA FIGURA 58 E OS RESPECTIVOS GRUPOS FUNCIONAIS (SILVERTEINS <i>ET AL.</i> , 2007; SMIDT E MEISSL, 2007; BARBER <i>ET AL.</i> , 2001; LIN <i>ET AL.</i> , 2010).....	88
TABELA 33. MÉDIA DA PERCENTAGEM DA ÁREA QUE PERMANECEU COM MATERIAL ORGÂNICO NÃO BIODEGRADADO.	94
TABELA 34. VALORES DO EQ.AH, EM RELAÇÃO À DQO FILTRADA, NOS AFLUENTES E EFLUENTES.	98
TABELA 35. VALORES DO EQ.AH, EM RELAÇÃO AO COD, NOS AFLUENTES E EFLUENTES. .	99
TABELA 36. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DO MATERIAL DE DIFÍCIL BIODEGRADAÇÃO DA BAT 1 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X DQO.....	102
TABELA 37. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DE MATERIAL DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT 1 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X COD.	102
TABELA 38. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DO MATERIAL DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT 2 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X DQO.	104
TABELA 39. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DE MATERIAL DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT 2 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X COD.	104
TABELA 40. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT 3 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X DQO.....	105
TABELA 41. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DE MATERIAL ORGÂNICO DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT 3 ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X COD.....	105

TABELA 42. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DE MATERIAL DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT AP ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X DQO.....	107
TABELA 43. ESTIMATIVA DA REMOÇÃO DE MATERIAL DIFICILMENTE BIODEGRADÁVEL DA BAT AP ATRAVÉS DO EMPREGO DO EQ. AH X COD.	107
TABELA 44. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL KJELDHAL NA PRIMEIRA BATELADA.....	111
TABELA 45. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL NA PRIMEIRA BATELADA.....	111
TABELA 46. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL KJELDHAL NA SEGUNDA BATELADA.....	112
TABELA 47. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL DA SEGUNDA BATELADA.....	112
TABELA 48. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL KJELDHAL NA TERCEIRA BATELADA COM AERAÇÃO PROLONGADA.	114
TABELA 49. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL (NAT) NA TERCEIRA BATELADA COM AERAÇÃO PROLONGADA.	114
TABELA 50. CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA BAT 1.....	126
TABELA 51. CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA BAT 2.....	127
TABELA 52. CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA BAT 3.....	128
TABELA 53. CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA BATELADA COM AERAÇÃO PROLONGADA.	129
TABELA 54. VALORES DO ÍNDICE DE SHANNON-WIENER OBTIDOS PARA AS CONDIÇÕES AVALIADAS.....	133
TABELA 55. MORFOLOGIAS ENCONTRADAS NO EFLUENTE UTILIZADO PARA DAR PARTIDA NO REATOR EM ESCALA DE BANCADA DE LODOS ATIVADOS OPERADO EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO.	135
TABELA 56. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO SEMANAL DA DBO NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.	136
TABELA 57. COMPORTAMENTO DE DQO BRUTA MEDIDA SEMANALMENTE NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.	137
TABELA 58. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO SEMANAL DE DQO SOLÚVEL NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.	137

TABELA 59. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO SEMANAL DE COT NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.....	139
TABELA 60. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO SEMANAL DE NTK NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.....	139
TABELA 61. COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO SEMANAL DE N-NH ₃ ⁻ NO SISTEMA OPERADO EM FLUXO CONTÍNUO.....	140

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	II
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS.....	X
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 LIXIVIADO	19
3.2 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS - ÁCIDOS HÚMICOS	21
3.3 LACTOSE	23
3.4 LODOS ATIVADOS.....	25
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1 PREPARO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	29
4.1.1 Solução de lactose – Substrato	29
4.1.2 Solução lactose (L) e ácidos húmicos (AH)	33
4.1.3 Solução de lactose e lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR)	34
4.2 LIXIVIADO UTILIZADO	35
4.2.1 Coleta do lixiviado.....	35
4.2.2 Caracterização do lixiviado.....	36
4.3 UNIDADE EXPERIMENTAL DE TRATAMENTO – LODOS ATIVADOS (LA) EM ESCALA DE BANCADA	37
4.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	41
4.5 EXAMES MICROBIOLÓGICOS.....	42
4.5.1 Microscopia óptica de campo claro.....	42
4.5.2 PCR-DGGE	43
4.6 MICROSCOPIA COM APLICAÇÃO DO CORANTE NANQUIM.....	44

4.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	47
4.8 CURVA DE EQUIVALÊNCIA EM ÁCIDOS HÚMICOS E DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA NA BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS RECALCITRANTES	50
4.8.1 Construção da curva padrão	51
4.8.2 Determinação do equivalente em ácidos húmicos (Eq.AH) nos afluentes. 53	
4.8.3 Determinação do “Equivalente em Ácidos Húmicos” nos efluentes. 53	
4.8.4 Verificação da remoção das substâncias dificilmente biodegradáveis 54	
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 ENSAIO EM BATELADA	55
5.1.1 Caracterização das águas residuárias	56
5.1.2 Matéria Orgânica	57
5.1.3 Nitrogênio	110
5.1.4 Microscopia de campo claro	120
5.1.5 PCR-DGGE	130
5.2 ENSAIO COM FLUXO CONTÍNUO	134
6 CONCLUSÕES	144
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	148
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional somado ao acelerado desenvolvimento econômico tem provocado o aumento do volume de resíduos produzidos. No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos - Lei 12305/10 recomenda que a disposição final de rejeitos seja realizada no aterro sanitário. Entretanto esta tecnologia não está isenta de causar impactos ambientais negativos, uma vez que sua operação produz metano, lixiviado, atrai vetores de doenças e, quando operado inadequadamente, pode causar maus odores.

O lixiviado é um líquido de coloração escura, odor forte e desagradável, rico em matéria orgânica biodegradável e recalcitrante, além de conter substâncias tóxicas, como metais pesados e amônia.

De acordo com Mannarino (2011), quando esta água residuária não é coletada e tratada, como na maioria dos aterros brasileiros, ela infiltra no solo e pode contaminar coleções hídricas. A contaminação de mananciais de água por lixiviado pode ocasionar danos ao meio ambiente, à saúde humana e à biota aquática.

Para evitar o contato com esses mananciais, já é usual, em alguns aterros brasileiros, encaminhar o lixiviado para as estações de tratamento de esgoto (ETE), para que o seu tratamento seja realizado em consórcio com o esgoto sanitário. No entanto, essa prática é questionada, pois são escassos os estudos que comprovam que tal procedimento é realmente eficaz no tratamento do lixiviado.

Tränkler *et al.* (2005) comentam que o maior obstáculo para o tratamento de lixiviado de aterro é a dificuldade em identificar e quantificar a sua composição. Moraes e Zamora (2005) relatam que a composição e a concentração de contaminantes no lixiviado são influenciadas pelo tipo de resíduos depositados, clima, fatores socioeconômicos, além da idade do aterro.

O lixiviado oriundo de aterros antigos, por exemplo, é muito complexo e apresenta alta concentração de substâncias húmicas, assim como, sais e baixa relação DBO/DQO (Bashir *et al.*, 2010; Foo e Hameed, 2009; Lo, 1996).

As substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) são produtos da decomposição de material orgânico. Devido à complexidade de suas estruturas moleculares são consideradas substâncias de difícil biodegradabilidade, o que as tornam responsáveis por uma quantidade significativa da recalcitrância do lixiviado de aterros antigos.

Dessa forma, este trabalho destinou-se a verificar a tratabilidade de uma solução sintética contendo concentrações conhecidas de lactose (substância de fácil assimilação pelos microrganismos) com ácidos húmicos e, paralelamente, também foi avaliada a tratabilidade da solução mista composta por lactose e lixiviado de aterro sanitário.

As soluções foram submetidas ao tratamento por lodos ativados, processo comumente adotado em ETE e, através do emprego do método tentativo do “equivalente em ácidos húmicos”, foi averiguado se este tratamento é capaz de degradar materiais dificilmente biodegradáveis presentes no lixiviado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral, verificar a tratabilidade das soluções contendo lactose com ácidos húmicos e lactose com lixiviado de aterro sanitário quando submetidas ao tratamento por lodos ativados.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a tratabilidade dos ácidos húmicos utilizando análises físico-químicas dos afluentes e efluentes do sistema de lodos ativados;
- testar a aplicação do método tentativo da curva de “Equivalência em Ácidos Húmicos”, ferramenta proposta e em fase de estudo por Ferraz *et al* (2012), cuja finalidade é simplificar a determinação da concentração de substâncias dificilmente biodegradáveis no efluente, ao correlacionar valores de DQO e COD (carbono orgânico dissolvido) com concentrações de ácidos húmicos;
- verificar, por meio de análises físico-químicas e exames microbiológicos, o efeito da adição de ácidos húmicos e lixiviado de aterro sanitário no desempenho de um sistema de lodos ativados, tendo como substrato a lactose “aclimatada” (diluída em água deionizada acrescida de inóculo e nutrientes);
- verificar por meio de análises de espectroscopia de infravermelho se as substâncias de difícil biodegradação foram adsorvidas no lodo produzido durante o experimento,
- identificar a morfologia dos microrganismos e acompanhar, por microscopia óptica de campo claro, as sucessões ocorridas na comunidade microbiana no sistema de lodos ativados;
- avaliar, por microscopia óptica de campo claro, se a adição de ácidos húmicos e do lixiviado na solução de lactose inibe o estabelecimento dos microrganismos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lixiviado

De acordo com Bidone e Povinelli (2010), devido à umidade dos resíduos acondicionados nos aterros sanitários e à ação de microrganismos decompositores, é gerado o chorume, resíduo líquido de coloração escura e forte odor.

Nos períodos de chuvas mais intensas, ainda que exista um sistema de drenagem de águas pluviais, o aterro fica sujeito à infiltração de água em suas células e, conforme a saturação da massa dos resíduos é atingida, o líquido que infiltra pode misturar-se com o chorume, gerando o lixiviado.

Segundo Christensen *et al.* (2001), o lixiviado é considerado um líquido de matriz complexa, composta por quatro frações principais: (1) matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por ácidos graxos voláteis, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos); (2) compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos); (3) macro componentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca, Mg, Na, K, NH_3 , NH_4^+ , Fe, Mn, Cl, SO_4^{2-} e HCO_3^-); e (4) metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn).

A composição do lixiviado produzido em aterros é bastante variável em função do tipo de resíduos por ele recebido, das características socioeconômicas locais, do clima, da sazonalidade, do tipo de operação adotada e pela idade do aterro (Morais e Zamora, 2005). Na Tabela 1 é apresentada a variação da sua composição em função da idade do aterro.

De acordo com a Tabela 1, pode ser verificado que a biodegradabilidade do lixiviado varia com a idade do aterro. Esta alteração pode ser constatada pela

redução da razão DBO/DQO. Inicialmente, a razão é maior ou igual a 0,5, indicativo de que a matéria orgânica presente no lixiviado é facilmente biodegradável.

Tabela 1. Caracterização do lixiviado produzido em função da idade do aterro.

	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	< 5	5 - 10	> 10
pH	6,5	6,5 - 7,5	> 7,5
DQO (mg L⁻¹)	> 10.000	4000 - 10000	< 4000
DBO₅/DQO	> 0,3	0,1 - 0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % ácidos graxos voláteis	5 - 30 % de ácidos graxos voláteis + ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Concentração de metais pesados	baixa/intermediária	-	baixa
Biodegradabilidade	alta	média	baixa

Fonte: Renou *et al.* (2008).

Em aterros sanitários velhos, a razão DBO/DQO está frequentemente na faixa de 0,05 a 0,2. Tal redução é devida, em parte, à presença de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, que são compostos recalcitrantes, ao contrário dos ácidos voláteis (Tchobanoglous *et al.*, 1993).

Além disso, Rita (2002) relata que a biodegradabilidade do lixiviado pode ser influenciada pela presença de compostos aromáticos provenientes de proteínas e ligninas, tais como os ácidos fenil acético e fenil propiônico, e por compostos acíclicos e solventes organoclorados oriundos geralmente de resíduos industriais que são dispostos nos aterros sanitários juntamente com os RSU (resíduos sólidos urbanos).

Quando descartado sem tratamento prévio, essa água residuária causa problemas ambientais como a toxicidade para a biota existente no solo e nas comunidades aquáticas atingidas, diminuição do oxigênio dissolvido, eutrofização dos corpos de água receptores, além da possibilidade de danos à saúde das pessoas que entrarem em contato direto ou indireto com o lixiviado.

3.2 Substâncias Húmicas - Ácidos húmicos

As substâncias húmicas (SH) são oriundas da biodegradação de compostos orgânicos de origem animal e vegetal. Segundo Stevenson (1994), elas são produzidas por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas, apresentam uma série de polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta e, além disso, possuem alta massa molecular.

Essas substâncias são classificadas em três classes baseadas na sua solubilidade em meio aquoso sob diferentes faixas de pH: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU).

A fração de AH é solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (pH menor que 2); os AF, após a solubilização em meio alcalino, se mantêm solúvel a qualquer valor de pH; enquanto que a fração humina é insolúvel em qualquer condição de pH (Stevenson, 1994).

Devido à complexidade química e estrutural, é difícil realizar a caracterização precisa dessas moléculas, mas se acredita que o AH é constituído de dois componentes principais: anéis aromáticos derivados de lignina e nitrogênio de proteínas de microrganismos (Rodrigues Filho, 2007). Na Tabela 2 e na Figura 1 são apresentadas a composição elementar e a estrutura dos ácidos húmicos.

Pesquisas apontam que a coloração escura do lixiviado é devido à presença de substâncias húmicas (Ntampou *et al.*, 2006; Monje-Ramirez *et al.*, 2004). Essa informação ficou evidenciada por Souto (2009), que ao reduzir o pH para abaixo de 2, ocorreu simultaneamente a redução da cor do lixiviado. Tal fenômeno ocorre porque abaixo desse pH há a precipitação da fração de ácidos húmicos e, portanto, tem-se a sua separação da fase líquida.

pesquisa foi constatado que os ácidos fúlvicos e húmicos são responsáveis por 10 e 60%, respectivamente, da fração total isolada de matéria orgânica dissolvida.

No estudo realizado por Kang *et al.* (2002) foi determinado que 50 a 60 % do conteúdo de DQO do lixiviado estabilizado, descrita em função de pH e da idade do aterro, era constituído por substâncias húmicas. Fortuny e Fuller (1981) relatam que as substâncias húmicas representam mais de 60 % do carbono orgânico total encontrado em lixiviado de aterro sanitário.

Portanto, de acordo com o que foi citado, fica evidenciado que esses compostos de difícil biodegradação estão presentes em grande quantidade no lixiviado e podem ser responsáveis, de forma significativa, pela sua recalcitrância.

3.3 Lactose

A lactose é um carboidrato de baixo custo comercial, gerado em grande quantidade na produção de queijo e outros produtos lácteos. Conforme apresentado por Gänzle (2008), a lactose (4-0- β -galactopiranosil-D-glicose) é composta por uma molécula de glicose ligada à outra de galactose.

A sua composição molecular é $C_{12}H_{22}O_{11}$, enquanto sua massa molar é de 342,296 g mol⁻¹. Segundo Bobbio e Bobbio (1992), a solubilidade média da lactose a 20°C é de 20g/100 g água. Quando presente em soluções aquosas, pode se apresentar nas formas isoméricas α e β , conforme ilustrado na Figura 2.

Giroto (2001) relata que a lactose é adotada como fonte energética para vários processos biotecnológicos e, de acordo com Cordi *et al.* (2007), a presença desse composto no efluente, introduz uma DBO solúvel facilmente biodegradável por microrganismos presentes em sistemas de tratamento biológico aeróbio, como o lodos ativados, por exemplo.

Figura 2. Estrutura molecular das formas isoméricas da lactose nas configurações α e β . Fonte: Gänzle (2008).

Devido a essas características, Cordi *et al.* (2007) relatam que efluentes contendo grande quantidade de carboidrato, como a lactose, propicia a ocorrência do crescimento excessivo de microrganismos filamentosos, que ocasiona o intumescimento (*bulking*) do lodo. Esse fenômeno prejudica a formação e sedimentação do lodo, o que pode comprometer todo o processo de tratamento por lodos ativados.

No processo de biodegradação desse carboidrato pelo tratamento biológico aeróbio, a lactose será o substrato e como produto, haverá a formação de dióxido de carbono e água. As Equações 1 e 2 apresentam a reação que rege esse processo e a sua estequiometria, respectivamente.

Pela estequiometria da reação apresentada nas Equações 1 e 2, é possível estimar a DBO teórica (consumo de oxigênio exigido caso toda a massa de lactose presente no sistema seja oxidada) que é demandada para estabilizar um mol de lactose durante o processo de síntese celular do processo de lodos ativados.

3.4 Lodos ativados

O sistema de lodos ativados é um processo de tratamento biológico de águas residuárias muito aplicado em ETE para o tratamento de despejos domésticos e industriais.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), este processo é composto por três unidades: (1) um reator no qual os microrganismos aeróbios responsáveis pela assimilação da matéria orgânica são mantidos em suspensão e sob aeração; (2) o tanque de sedimentação em que ocorre a separação das fases líquida e sólida; e (3) um sistema de reciclagem que retorna uma percentagem de sólidos sedimentados na unidade de separação líquido-sólido para o tanque de aeração.

Algumas das considerações propostas por Metcalf e Eddy (2003) para a implantação de um projeto de lodos ativados são: seleção do tipo de reator, aplicação das relações cinéticas de crescimento de biomassa e das de consumo de substrato, produção de lodo, consumo e transferência de oxigênio, concentração de nutrientes, características de sedimentação dos bio-sólidos e características do efluente.

Para obter um resultado satisfatório, ao utilizar esse tipo de tratamento, deve-se adotar adequadamente o tempo de retenção celular ou idade do lodo (θ_c) e o tempo de detenção hidráulica (TDH).

Jordão e Pessoa (2009) definem θ_c como o tempo médio que uma partícula em suspensão permanece sob aeração. Metcalf e Eddy (2003) enfatizam que tal parâmetro é importante para o projeto de um sistema de lodos ativados, pois ele afeta o desempenho do processo, o volume do tanque de aeração, produção de lodo e o consumo de oxigênio. A Equação 3 é utilizada para calculá-lo.

$$\theta_c = \frac{\text{massa de sólidos no sistema}}{\text{massa de sólidos retirada por unidade de tempo}} \quad (\text{Eq. 3})$$

O TDH diz respeito ao tempo que o efluente permanece no tanque de aeração do sistema, seu valor é menor que o θ_c devido a grande concentração de biomassa proporcionada pela recirculação de sólidos. A Equação 4 apresenta a fórmula utilizada para a obtenção desse parâmetro.

$$TDH = \frac{\text{volume de líquido no sistema}}{\text{volume de líquido retirado do sistema por unidade de tempo}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Há muitas variantes do processo de lodos ativados. No que diz respeito ao fluxo, há os processos que aplicam fluxo contínuo e os que utilizam o intermitente (batelada).

O reator operado em batelada é caracterizado pela incorporação de todas as unidades, processos e operações (decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária) em um único tanque (Contrera, 2008). A Figura 3 apresenta os quatro ciclos de operação (enchimento, reação, sedimentação e descarte) de um reator de lodos ativados operado em batelada.

A operação em fluxo contínuo é caracterizada pela constante entrada de água residuária, com o auxílio de uma bomba dosadora (de escala laboratorial), a partir do reservatório de alimentação para a câmara de aeração. Após essa unidade, ela é direcionada para o decantador, onde é continuamente recolhida através de um vertedor (Jordão e Pessôa, 2009).

Figura 3. Ciclos de operação de um reator de lodos ativados operado em batelada. Fonte: Almeida (2004).

No Brasil, o sistema de lodos ativados é utilizado em muitas estações de tratamento de esgoto (ETE), portanto cidades que tratam o lixiviado de aterro sanitário consorciado com o esgoto sanitário recebem esse efluente de difícil tratabilidade nessas unidades de tratamento biológico.

O problema envolvido nesta tecnologia de tratamento é quanto às interferências que a adição de lixiviado pode gerar no sistema de tratamento. Levantam-se questionamentos quanto aos distúrbios que podem ser ocasionados devido às elevadas concentrações de poluentes (como a amônia, por exemplo), compostos recalcitrantes e micropoluentes orgânicos dos lixiviados.

Além disso, não há indícios que comprovem cientificamente que o sistema de tratamento biológico por lodos ativados seja capaz de estabilizar o material orgânico dificilmente biodegradável (como as substâncias húmicas) que aporta nessas unidades devido a adição do lixiviado, fato que leva pesquisadores a questionarem se há a remoção desses compostos ou apenas sua diluição no esgoto sanitário.

Outra discussão é sobre a possível presença de metais pesados e sua toxicidade nos efluentes tratados e no lodo produzido durante a operação. Tais questionamentos têm levado pesquisadores a desenvolverem estudos sobre o impacto do lixiviado no tratamento combinado com o esgoto sanitário em uma ETE (Franco, 2009).

O tratamento combinado de esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário por processos biológicos aeróbios pode atingir eficiências de remoção que atendam aos padrões de lançamento. No entanto, estudos foram realizados para estabelecer limites para os percentuais de mistura de lixiviado no esgoto, de forma a não ocasionar prejuízos ao tratamento.

Segundo McBean *et al.* (1995), a relação volumétrica não deve ultrapassar 2 %. No estudo realizado por Albuquerque (2012) foram avaliadas as proporções de 0,2 %, 2 %, 5 % e 10 %, sendo que o melhor resultado foi obtido para a mistura contendo 0,2 e 2 % de lixiviado.

Alguns exemplos de experiências brasileiras que empregam o tratamento combinado de lixiviado e esgoto sanitário são: os aterros sanitários Bandeirantes, São João, Vila Albertina e Santo Amaro, em São Paulo (SP); da Extrema, em Porto Alegre (RS); Salvaterra, em Juiz de Fora e CTR-BR-040, em Belo Horizonte (MG); e o aterro do Morro do Céu, em Niterói (RJ), (Facchin *et al.*, 2000; Ferreira *et al.*, 2005; Paganini *et al.*, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A unidade experimental foi instalada no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP.

Para avaliar a remoção do material de difícil biodegradação, foi proposto o acompanhamento da tratabilidade de quatro soluções em um reator de lodos ativados de escala de bancada: lactose (LAC), lactose com ácidos húmicos (LAC/AH), lactose com lixiviado pré-tratado por *air atripping* (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR).

A avaliação da eficiência do tratamento e das possíveis interferências advindas da adição do lixiviado e dos ácidos húmicos foi mediante a realização de análises físico-químicas, exames microbiológicos e pelo emprego da técnica de espectroscopia de infravermelho e microscopia com aplicação do corante nanquim (Jenkins, 2004). A remoção do material dificilmente biodegradável foi mensurada

com o emprego do método tentativo do “Equivalente em Ácidos Húmicos” (FERRAZ *et al.*, 2012).

Foram realizadas três bateladas com duração de 20 dias cada uma, sendo que a última ficou sob aeração prolongada por um período de 50 dias. Os procedimentos para a realização do experimento estão devidamente apresentados nos tópicos a seguir.

4.1 Preparo das águas residuárias

4.1.1 Solução de lactose – Substrato

A solução de lactose foi o substrato utilizado que serviu de base para a composição das demais águas residuárias. A escolha desse substrato foi devido a sua fácil biodegradabilidade pelos microrganismos e para garantir a ausência de material dificilmente biodegradável na condição controle e na solução que receberia os ácidos húmicos e lixiviado.

Dessa forma buscou-se eliminar a interferência que poderia ocorrer caso fosse utilizado o esgoto sanitário bruto, visto que este pode ter a presença de material de difícil biodegradação, o que prejudicaria a interpretação dos resultados.

Para o preparo dessa solução, diluiu-se 1000 mg L⁻¹ de lactose, reagente analítico comercializado por Labsynth e nutrientes (K₂HPO₄, NH₄Cl, FeCl₃·H₂O, MgSO₄·7H₂O e CaCl₂) em água aerada inoculada (água deionizada inoculada com microrganismos oriundos de esgoto sanitário). A quantidade de nutrientes adicionada foi tal que mantivesse uma relação C:N:P de 100:5:1, conforme as recomendações encontradas na literatura.

A concentração da solução de lactose foi estipulada a partir de ensaios preliminares realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos da EESC/USP, em que foi verificado que devido à facilidade de biodegradação desse carboidrato pelos microrganismos, uma concentração de 1000 mg L⁻¹ seria a ideal a ser utilizada.

A inoculação da água deionizada com o esgoto sanitário bruto seguiu os mesmos procedimentos apresentados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) para o preparo da água de diluição empregada nas análises de DBO.

Optou-se em utilizar essa metodologia para que a presença de substâncias dificilmente biodegradáveis no sistema fosse desprezível. Por outro lado, caso fosse utilizado o lodo de uma ETE como inóculo, a possibilidade de entrada de outras substâncias dificilmente biodegradáveis, que não fossem aquelas oriundas da adição de ácidos húmicos e do lixiviado, aumentaria e, assim, haveria a interferência das mesmas nos resultados finais.

Para a operação do reator em regime de batelada, foi preparado um volume inicial de 45 L da solução de lactose, do qual foram retiradas porções de 10 litros, que compuseram as demais condições: o controle (contendo apenas lactose), solução mista de lactose com ácidos húmicos (LAC/AH), lactose com lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR).

Uma vez preparadas, as soluções eram encaminhadas diretamente para o reator, sem passar pelo período de adaptação. A ausência da adaptação foi necessária, pois durante o primeiro ensaio constatou-se que caso se realizasse a adaptação das soluções antes delas serem direcionadas ao reator, a matéria orgânica teria quase sua totalidade consumida.

Embora a solução não tenha sido submetida à adaptação, o período em que ela permaneceu no tanque de aeração do reator foi suficiente para estabelecer uma população de microrganismos diversificada e para consumir o material orgânico satisfatoriamente, o que pode ser verificado nos resultados apresentados nos tópicos 5.2 e 5.4.

Semanalmente era retirado um volume de 1 L de efluente de cada câmara para a realização das análises físico-químicas e dos exames microbiológicos. Imediatamente após a coleta, a DQO das amostras coletadas era determinada.

Em seguida uma nova solução de lactose era produzida, com a mesma concentração de DQO presente nos volumes retirados, para completar o volume inicial de 10 litros das misturas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR). Ao agir dessa forma, buscou-se manter as mesmas características das águas residuárias retiradas e, conseqüentemente, conservar o TDH de 20 dias.

Sempre que necessário foi adicionado bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para a correção e tamponamento do pH, para mantê-lo na faixa de 7,5 e evitar variações bruscas que pudessem reduzir a eficiência do tratamento.

Para a operação do sistema em fluxo contínuo, utilizou-se o efluente tratado contendo apenas lactose. Tal procedimento teve como objetivo introduzir uma população microrganismos pré-estabelecida que fosse capaz de realizar a estabilização do substrato que aportaria constantemente ao sistema.

Para tanto, foi preparado um volume inicial de 50 litros de solução de lactose (1000 mL L^{-1}) e nela foram adicionados os micro e macronutrientes necessários (K_2HPO_4 , NH_4Cl , $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e CaCl_2) e esgoto sanitário bruto. A adição de nutrientes se deu de tal forma a garantir a relação C:N:P igual à 100:5:1.

A inoculação com esgoto sanitário bruto seguiu as diretrizes fornecidas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) para o preparo da água de diluição empregada na análise de DBO.

Esta solução foi mantida sob aeração durante um período de 15 dias (Figura 4) até que fosse verificada, através de microscopia óptica de campo claro, a presença de microrganismos indicadores de estabilidade do sistema, tais como protozoários e rotíferos, por exemplo.

Uma vez observada a presença desses indivíduos, foram retiradas três porções de 10 litros para compor as condições a serem avaliadas: lactose (LAC), lactose com 2 % em volume de solução de ácidos húmicos (LAC/AH) e lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT).

Figura 4. Solução de lactose sob aeração durante a fase de adaptação.

A alimentação do sistema com afluente foi realizada continuamente ao longo do dia e consistiu na produção de 10 litros de cada solução com as mesmas características do afluente inicial.

O substrato preparado tinha o pH corrigido para aproximadamente 7,5 e, então, era armazenado em bombonas plásticas. As águas residuárias eram

recalcadas até as câmaras do reator com o auxílio de bombas dosadoras (Concept Plus – ProMinent) que funcionavam com vazão de 420 mL h^{-1} .

As bombonas que armazenavam os afluentes eram lavadas diariamente para a remoção do biofilme que se formava em seu interior. Com isso, buscou-se eliminar possíveis alterações que pudessem vir a ocorrer nas características químicas e biológicas dos afluentes advindas da presença desse biofilme.

De forma a atender as recomendações da NBR 12.209 – Projeto de Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário – a concentração de oxigênio dissolvido (OD) foi monitorada para que a sua concentração não fosse inferior a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.1.2 Solução lactose (L) e ácidos húmicos (AH)

A base para a composição dessa mistura foi a solução de lactose (produzida segundo as instruções do item 4.1.1). Nela foram adicionados 2 % em volume de uma solução contendo 2.200 mg L^{-1} de ácidos húmicos (comercializados pela Sigma Aldrich) diluídos em água deionizada.

A lactose, como já foi afirmado, é composto facilmente biodegradável e, como consequência disso, é a primeira a ser consumida pelos microrganismos presentes no tanque de aeração.

No entanto, o tempo em que as soluções mistas permaneceram sob tratamento foi suficiente para promover o consumo da lactose. Sendo assim, tornou-se necessário que os microrganismos consumissem outras fontes alternativas de carbono presentes na mistura, tal como os ácidos húmicos.

A concentração de ácidos húmicos na solução foi baseada nos trabalhos de Kang *et al.* (2002), em que foi observado que 50 a 60 % do conteúdo de DQO do lixiviado estabilizado era constituído por substâncias húmicas, e no trabalho de

Fortuny e Fuller (1981) que associaram mais de 60 % do carbono orgânico total encontrado no lixiviado de aterro sanitário às substâncias húmicas.

Essas porcentagens foram aplicadas às concentrações de DQO, COT, COD obtidas nas análises de caracterização do lixiviado empregado no experimento. A partir de então, foi possível, através da curva de “equivalência em ácidos húmicos” que correlaciona DQO, COT, COD a concentrações de ácidos húmicos (apresentada no tópico 4.5), calcular a concentração da solução de AH capaz de produzir uma água residuária com tais características.

Assim, para esta pesquisa, a concentração da solução de ácidos húmicos foi de 2400 mg L⁻¹, valor que corresponde a 60 % da DQO do lixiviado empregado para na execução dos experimentos.

O emprego da solução mista de LAC/AH teve como objetivo verificar se a adição de AH interfere na tratabilidade do efluente, inibe o estabelecimento da comunidade microbiana e ainda se ocorre a degradação dessa substância de difícil biodegradação.

Esta condição simulou o comportamento de substâncias orgânicas dificilmente biodegradáveis quando submetidas ao tratamento biológico de lodos ativados junto com outra substância orgânica de fácil degradação (lactose), tal como ocorre em ETE que recebem lixiviado para ser tratado em consórcio com esgoto sanitário.

4.1.3 Solução de lactose e lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR)

A base para compor essas duas misturas também foi a solução de lactose produzida segundo as instruções do item 4.1.1. O lixiviado bruto e o pré-tratado

foram adicionados na mesma proporção volumétrica de 2%, assim como feito para a solução mista de lactose com ácidos húmicos. O lixiviado pré-tratado foi alcalinizado e, em seguida, passou pelo tratamento de *air stripping*, de acordo com metodologia utilizada por Ferraz (2013), para remoção de nitrogênio amoniacal.

Assim como para a solução mista de ácidos húmicos, aqui também foi empregado um substrato facilmente biodegradável (lactose) que é preferencialmente consumido pelos microrganismos. No entanto, devido ao elevado TDH (20 e 50 dias) e ao rápido consumo da lactose, há a necessidade da comunidade microbiana utilizar um substrato alternativo como fonte de carbono, tal como o lixiviado bruto e pré-tratado.

Os resultados obtidos para essas condições foram comparados entre si (LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) e com aqueles obtidos para a da solução LAC e LAC/AH, de forma a verificar se houve degradação, ainda que parcial, dos compostos dificilmente biodegradáveis e se ocorreu inibição do tratamento biológico devido às suas substâncias tóxicas presentes no lixiviado.

4.2 Lixiviado utilizado

4.2.1 Coleta do lixiviado

O lixiviado utilizado foi coletado no Aterro Sanitário do município de São Carlos-SP, que é considerado um aterro velho e, portanto, na fase metanogênica. O ponto de coleta foi em uma das lagoas de armazenamento do aterro, de acordo com o apresentado na Figura 5.

Foi realizada uma única coleta no final de abril de 2012, em que foi obtido o volume total necessário para a realização do experimento. O lixiviado foi

armazenado em bombonas plásticas e mantido sob refrigeração à temperatura de 4°C. No início de cada experimento, o mesmo era caracterizado química e fisicamente.

Figura 5. Fotografia aérea do aterro sanitário de São Carlos – SP (2008). Fonte: Adaptada de Vega Engenharia *apud* Contrera (2008).

4.2.2 Caracterização do lixiviado

O lixiviado coletado foi caracterizado em relação aos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos utilizados para a caracterização do lixiviado do aterro municipal de São Carlos.

Parâmetros
pH
Alcalinidade Total (mg L^{-1})
Cor (PtCo)
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
DQO bruta (mg L^{-1})
DQO solúvel (mg L^{-1})
COD (mg L^{-1})
NTK (mg L^{-1})
NAT (mg L^{-1})
ST (mg L^{-1})
STF (mg L^{-1})
STV (mg L^{-1})
Fosfato (mg L^{-1})

4.3 Unidade experimental de tratamento – Lodos ativados (LA) em escala de bancada

O reator de bancada utilizado nesta pesquisa simula um sistema de lodos ativados. Ele foi construído em acrílico e contém quatro câmaras com volume útil de 10 litros cada. A Figura 6 e Figura 7 ilustram a estrutura do reator.

Figura 6. Reator de lodos ativados em escala de bancada. Fonte: Turetta (2011).

Legenda:

- (a) Dreno
- (b) Dreno
- (c) Entrada de ar

Figura 7. Corte esquemático transversal do reator. Fonte: Turetta (2011).

A configuração do reator permite simular quatro condições simultaneamente. O suprimento de oxigênio foi garantido por compressores de ar Big Air A-420 (Figura 8), cuja vazão foi ajustada para que a concentração de oxigênio dissolvido fosse superior a 2 mg L^{-1} . A distribuição do ar foi realizada através do uso de pedras porosas (Figura 9), pois são capazes de propiciar uma melhor difusão do ar na câmara do reator.

Foram testadas as seguintes condições: o controle (LAC), a mistura de lactose com ácidos húmicos (LAC/AH), a mistura de lactose com lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR). Na Tabela 4 são

apresentadas as porcentagens volumétricas das soluções que foram adicionadas em cada uma das câmaras.

Figura 8. Aerador utilizado no experimento.

Figura 9. Pedras porosas utilizadas no experimento.

Tabela 4. Características das soluções que foram inoculadas em cada câmara.

	SOLUÇÃO LACTOSE (%)	SOLUÇÃO ÁCIDOS HÚMICOS (%)	LIXIVIADO PRÉ TRATADO (%)	LIXIVIADO BRUTO (%)
Câmara 1	100	0	0	0
Câmara 2	98	2	0	0
Câmara 3	98	0	2	0
Câmara 4	98	0	0	2

Antes do início da operação, o reator foi envolto por papel alumínio (Figura 10) para que a luminosidade fosse impedida de penetrar no interior de suas câmaras. Dessa forma, buscou-se inibir a ocorrência de microrganismos autótrofos fotossintetizantes e favorecer os heterotróficos, que são os responsáveis por consumir o substrato disponibilizado.

Esse reator foi utilizado na pesquisa de Turetta (2011) e Albuquerque (2012) para o tratamento consorciado de lixiviado com esgoto sanitário em regime de batelada. Baseado nos critérios operacionais adotados por tais autores, o tempo de detenção hidráulica (TDH) de cada batelada, assim como o tempo de retenção

celular (θ_c) foram de 20 dias. Devido à baixa produção de lodo, não houve descartes do mesmo durante o período de operação.

Figura 10. Reator de lodos ativados em escala de bancada utilizado no presente trabalho.

Com o intuito de avaliar o comportamento da remoção do material de difícil biodegradação quando este permanece um período maior sob tratamento, realizou-se um ensaio de aeração prolongada com duração de 50 dias.

Para tanto, na terceira batelada, quando completou o período de 20 dias, coletou-se amostra dos efluentes para realizar as análises de rotina e a aeração foi mantida por mais 30 dias, totalizando um TDH 50 dias. Nesse período também não foi realizado nenhum descarte de lodo, logo o tempo de retenção celular também foi de 50 dias.

Para a operação em regime de fluxo contínuo, o TDH adotado foi de 24 horas e o θ_c foi de 20 dias. Assim como no regime de batelada, a produção de biomassa foi baixa e, portanto, não houve remoção do lodo. O aparato instrumental utilizado para esse ensaio encontra-se ilustrado na Figura 11.

Figura 11. Aparato experimental utilizado para o ensaio em fluxo contínuo. (a) Aeradores; (b) Bombonas que armazenavam o afluente; (c) Unidade de lodos ativados em escala de bancada; (d) Tubulação de saída do efluente; (e) Bombas utilizadas para recalcar o afluente das bombonas para as câmaras do reator.

A coleta do efluente quando o sistema foi operado no fluxo contínuo se deu pela tubulação de saída indicada na Figura 11. O anteparo presente em cada uma das quatro câmaras dividia o volume em duas subunidades: o tanque de mistura completa e o decantador secundário, o que permitiu a coleta de efluente clarificado.

Na Tabela 5 estão apresentadas as condições avaliadas em cada ensaio, bem como os critérios operacionais adotados. É válido ressaltar que a repetição de ensaios com as mesmas condições buscou certificar a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 5. Condições adotadas nos ensaios realizados no reator de lodos ativados em escala de bancada.

Ensaio	Águas residuárias	Prop. Vol. (%)	Aeração (h)	TDH (dias)	Θ_c (dias)	Duração (dias)
BAT 1	LAC, LAC/AH, LAC/LIX BR	0; 2; 2	24	20	20	20
BAT 2	LAC, LAC/AH, LAC/LIX BR	0; 2; 2	24	20	20	20
BAT 3	LAC, LAC/AH, LAC/LIX BR, LAC/LIX PT	0; 2; 2; 2	24	20	20	20
BAT AP	LAC, LAC/AH, LAC/LIX BR, LAC/LIX PT	0; 2; 2; 2	24	50	50	50
Contínuo	LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT	0; 2; 2	24	1	20	20

Prop. Vol.: proporção volumétrica da água residuária que contém material de difícil biodegradação adicionada no substrato (lactose); LAC: lactose; LIX BR: lixiviado bruto; LIX PT: lixiviado pré-tratado por “air stripping”; AP: aeração prolongada.

4.4 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram feitas no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP.

Todas as análises físico-químicas foram realizadas de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

As amostras analisadas foram coletadas antes, durante e após a submissão das soluções ao processo de tratamento por LA. Isto permitiu determinar a eficiência do tratamento, bem como o comportamento da remoção da concentração dos parâmetros de interesse ao longo do tempo. Na Tabela 6 estão apresentadas as análises realizadas, bem como as suas frequências.

Tabela 6. Apresentação dos parâmetros e a frequência que serão analisados em cada etapa.

Parâmetro	Unidade	Método (APHA 2005)	Afluente	Célula de Aeração	Efluente	Lodo
pH	-	4 500 B	I	D	F	-
Temperatura	°C	-	I	D	F	-
Cor	Pt Co	2120 C	I	S	F	-
OD	mg O ₂ L ⁻¹	-	I	D	F	-
Condutividade	µS cm ⁻¹	2510 B	I	D	F	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	2 320 B	I	S	F	-
Série de Sólidos	mg L ⁻¹	2540 D, E e F	I	S	F	S
DBO	mg O ₂ L ⁻¹	5210 B	I	S	F	S
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	5 220 D	I	S	F	S
COD	mg C L ⁻¹	5310 C	I	S	F	S
NTK	mg NH ₃ L ⁻¹	4 500 NH ₃ C	I	S	F	-
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹	4500 - I	I	S	F	-
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹	4500 (B)	I	S	F	-
I – Início de cada batelada			D – Diariamente			
F – Final de cada batelada			S – Semanalmente			

4.5 Exames microbiológicos

A análise microbiológica consistiu nas observações por microscopia óptica de campo claro que foi realizada no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP.

4.5.1 Microscopia óptica de campo claro

Os exames de microscopia óptica de campo claro foram realizadas semanalmente no lodo com o emprego do microscópio ótico Olympus, modelo DP-72 e com a utilização do *software Image-Pro Plus*, responsável pela aquisição e processamento das imagens.

O procedimento para a coleta do lodo a ser analisado seguia a seguinte ordem: eram retirados 5 litros de cada solução nas câmaras de aeração e os

armazenavam em um balde plástico por meia hora. O sobrenadante era retornado para o reator e, então, 15 mL do lodo sedimentado era coletado.

As observações foram de caráter quali-quantitativo, uma vez que além de identificar as morfologias presentes, elas também foram quantificadas em uma tabela de frequência, cuja ocorrência era classificada em: ausentes (-), baixa frequência (+), média frequência (++) e alta frequência (+++).

Assim foi possível identificar a morfologia dos microrganismos e acompanhar a dinâmica das sucessões que ocorreram na comunidade microbiana presente no lodo ao longo do tempo.

4.5.2 PCR-DGGE

A avaliação das comunidades microbianas que se desenvolveram em cada uma das condições avaliadas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) também foi realizada por meio do emprego da técnica de PCR-DGGE. Diferentemente dos exames microscópicos realizados, o DGGE retorna um resultado apenas qualitativo.

A técnica utilizada avaliou o comportamento do domínio eucaria e bactéria. Para a realização dos procedimentos foi necessário coletar um volume de 15 mL do lodo de cada condição no final do período de tratamento (vigésimo dia ou, no caso da aeração prolongada, no quinquagésimo dia).

O levantamento qualitativo da diversidade microbiana foi realizado pela técnica da PCR/DGGE, que consistiu em: a) extração do DNA; b) amplificação por reação em cadeia de polimerase, usando os *primers*; c) separação do fragmento alvo pela desnaturação parcial da dupla hélice, pela técnica de DGGE.

A metodologia utilizada para desenvolver os procedimentos do DGGE foi a proposta por Griffiths *et al.* (2000) e empregada por Penteado (2012) no desenvolvimento de seu trabalho.

A comparação entre os padrões de bandas obtidos para as condições testadas se deu pelo emprego do coeficiente de similaridade de *Pearson* por meio do programa *Bionumerics*.

Também foi utilizado o índice de Shannon-Wiener (H) para avaliar a diversidade microbiana que se estabeleceu em cada situação. O cálculo do índice seguiu a metodologia apresentada por Abreu *et al.* (2010), que baseia-se nas intensidades de bandas obtidas e na avaliação da altura atingida pelos picos das curvas densiométricas. Dessa forma, a equação utilizada para a determinação do índice é a seguinte:

$$H = - \sum (P_i \ln(P_i))$$

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

Onde:

H = índice de diversidade de Shannon-Wiener;

P_i = valor da probabilidade da banda em uma linha de corrida do gel;

n_i = altura de um pico individual;

N = soma de todas as alturas dos picos nas curvas densiométricas.

4.6 Microscopia com aplicação do corante Nanquim

Outra metodologia empregada foi a microscopia de contraste de fase com a adição do corante nanquim nas amostras. Ela foi realizada no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP.

O emprego desta técnica permitiu auxiliar na averiguação da biodegradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes que foram tratados na unidade de lodos ativados de escala de bancada.

Para a realização da análise foi necessário coletar 15 mL de lodo e centrifugá-lo a 3000 rpm para concentrar o material, o sobrenadante foi descartado. A partir de então foi seguido o protocolo apresentado por Jenkins (2004), que consiste em homogeneizar uma gota do material retido após a centrifugação com a mesma quantidade do corante nanquim.

Após esse procedimento, preparou-se uma lâmina com essa amostra para ser submetida à microscopia de contraste de fase. Para tanto, utilizou-se o microscópio ótico Olympus, modelo DP-72, e com a utilização do *software Image-Pro Plus*, as imagens foram obtidas e processadas.

Essa técnica foi utilizada para complementar e auxiliar na avaliação da biodegradação do material dificilmente biodegradável. De acordo com Jenkins (2004), a avaliação do quanto o material foi biodegradado está relacionada com a capacidade de o corante penetrar e colorir a extensão da amostra analisada.

Para Jenkins (2004), nas amostras coletadas em uma unidade de lodos ativados em boas condições operacionais, ou seja, aquela em que o material orgânico encontra-se estabilizado e que não apresenta escassez de nutrientes, o corante nanquim é capaz de penetrar no floco quase que completamente, quando muito, deixando alguns centros claros. No entanto, em unidades que contenham grandes quantidades de material polimérico exocelular, as imagens obtidas são caracterizadas por apresentar grandes áreas claras e com baixa densidade celular.

Porém, em condições reais, dificilmente será possível se deparar com um reator que tenha estabilizado 100 % do seu material polimerizado, portanto, Jenkins

(2004) elucida que amostras de lodo que apresentem coloração marrom-dourada podem ser consideradas dentro de condições operacionais normais.

Após a obtenção das imagens, elas foram tratadas de acordo com a metodologia proposta e em fase de estudo por Ferraz¹ em sua Tese de Doutorado, que encontra-se em fase de desenvolvimento. O tratamento das imagens consiste na classificação dos tons observados nas lâminas para a obtenção de resposta quantitativa, em termos de porcentagem de área, sobre o carbono não assimilado pelos microrganismos.

No tratamento de imagem mostrado na Figura 12, por exemplo, os tons negro, dourado escuro e dourado de brilho intenso correspondem, respectivamente, às cores preta, vermelha e amarela. Para cada amostra, devem ser registradas ao menos quatro imagens, calculando-se a área das regiões de interesse, que são aquelas com dourado de brilho intenso. Posteriormente, obtém-se a média da área de interesse para que se possa verificar em qual condição operacional foi mais efetiva a remoção do carbono orgânico dissolvido.

A aplicação desse tratamento de imagem ao teste de nanquim consiste em uma ferramenta alternativa para controle operacional dos reatores, de fácil execução e baixo custo. Contudo, ressalta-se que sua aplicação não dispensa a realização de importantes análises físico-químicas como a DQO.

¹ Tese em desenvolvimento no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

Figura 12. Imagem da microscopia com aplicação do corante nanquim. (a) Imagem original; (b) Imagem tratada com a escala de cores; (c) Legenda com a percentagem de área ocupada por cada tonalidade.

4.7 Espectroscopia de Infravermelho

Além das análises supracitadas, também foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização funcional de compostos orgânicos.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com o objetivo de avaliar qualitativamente a ocorrência de grupos funcionais de interesse nos afluentes, efluentes e no lodo gerado durante o tratamento. Para tanto foi selecionado o composto padrão, representado pelos ácidos húmicos, substância que é o foco de interesse da presente pesquisa.

A partir do espectro obtido para o composto padrão, foi possível identificar os grupos funcionais que o compunha. Uma vez determinado esses grupos, foi verificada a sua ocorrência nos afluentes, efluentes e nos lodos produzidos durante o tratamento por lodos ativados em escala de bancada.

Dessa forma, foi possível averiguar as modificações ocorridas na estrutura química do composto e assim, avaliar se houve a quebra dos ácidos húmicos em moléculas mais simples. Além disso, a análise realizada no lodo permitiu verificar se houve a absorção dos AH no lodo produzido.

Os resultados obtidos ajudaram a compreender o que possivelmente ocorre quando esse material dificilmente biodegradável encontra-se presente em uma unidade de tratamento biológico de lodos ativados.

Para a realização na análise, trabalhou-se com a região do infravermelho médio, que compreende um intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Essa região é aplicada em análises qualitativas, nela ocorrem transições fundamentais e existe uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital (1200 a 700 cm^{-1}), onde pequenas alterações na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção do espectro, que são relacionados com a estrutura da molécula (Burns e Ciurczak, 2001).

A região do infravermelho médio corresponde a uma região espectral com um rico banco de dados com informações para a caracterização de compostos orgânicos (Skoog *et al.*, 2002). Nessa região é possível a observação de bandas de absorção de grupos orgânicos específicos como N-H, C-H, O-H, C-C, entre outros (Burns e Ciurczak, 2001).

Para a realização da análise, foi necessário coletar 2 L das amostras de interesse (exceto do lodo, cujo volume foi menor devido ao baixo conteúdo produzido durante as bateladas), que foram armazenadas em um refratário de vidro (Figura 13) e encaminhadas para estufa com circulação de ar forçada à 104°C por 48 horas.

Após evaporar o conteúdo líquido das amostras, a porção sólida retida no refratário (Figura 14) foi coletada com o auxílio de uma espátula (Figura 15), em seguida foi macerada e só então submetida à análise para a obtenção dos espectros.

Para tanto foi utilizado o espectrofotômetro da marca BOMEM B-102 do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), utilizando-se pastilhas de KBr contendo 1 mg de amostra liofilizada e 100 mg de KBr.

Figura 13. Refratários com as amostras líquidas no interior da estufa.

Figura 14. Fração sólida retida no refratário após 48 horas na estufa a 104°C.

Figura 15. Fração sólida coletada nos refratários com o auxílio de uma espátula.

De posse dos espectros, realizou-se a identificação das bandas que definem os diversos grupos funcionais presentes nas amostras. Para a identificação do grupo funcional de interesse foi necessário comparar o resultado do espectro de infravermelho obtido com os disponíveis nos bancos de dados e na literatura.

Os espectros obtidos para as amostras de afluentes, efluentes e lodo, foram comparados com os espectros das substâncias dos compostos padrão, lactose e ácidos húmicos. A partir de então, através de uma correlação pico a pico do espectro, foi possível evidenciar se houve similaridade entre a natureza das bandas obtidas dos espectros das amostras com os dos compostos padrão.

4.8 Curva de equivalência em ácidos húmicos e determinação da eficiência na biodegradação dos compostos recalcitrantes

A recalcitrância do lixiviado é causada por uma gama de compostos, dentre os quais se destacam as substâncias húmicas. Separar e quantificar cada uma dessas substâncias são procedimentos analíticos difíceis de serem realizados.

Devido a essa dificuldade, Ferraz *et al.* (2012) propuseram o método tentativo, que se encontra em fase de estudo, denominado de “Equivalente em Ácidos Húmicos” (Eq. AH).

Dada a complexidade e diversidade dos compostos dificilmente biodegradáveis presentes no lixiviado de aterro sanitário e, tendo em vista que os ácidos húmicos (substâncias de difícil biodegradação) são responsáveis por aproximadamente 60 % de sua DQO, optou-se em utilizá-lo como padrão analítico do método do “Equivalente em Ácidos Húmicos”.

O método consiste em associar concentrações de DQO solúvel, COT (carbono orgânico total) e COD (carbono orgânico dissolvido) às concentrações de ácidos húmicos. A metodologia utilizada para a aplicação do Eq. AH está apresentada nos tópicos a seguir.

4.8.1 Construção da curva padrão

A curva padrão correlaciona soluções com concentrações crescentes de ácidos húmicos às respectivas concentrações de COD, COT e DQO por elas geradas. Na Figura 16 e Figura 17, respectivamente, estão apresentadas as curvas do Equivalente em Ácidos Húmicos (Eq.AH) em relação a DQO e COD.

Figura 16. Curva padrão do “Equivalente em Ácidos Húmicos” plotada a partir da correlação das concentrações de ácidos húmicos e as respectivas concentrações de DQO solúvel por elas geradas.

Figura 17. Curva padrão do “Equivalente em Ácidos Húmicos” plotada a partir da correlação das concentrações de ácidos húmicos e as respectivas concentrações de COD por elas geradas.

A concentração mínima e máxima das soluções de AH empregadas na elaboração das curvas foram estabelecidas de forma que as suas concentrações de DQO/COT/COD abrangessem todo o intervalo de DQO/COT/COD das águas residuárias em estudo.

Para tanto, ensaios prévios foram realizados com o objetivo de determinar o limite superior da curva, representado pela condição que recebeu maior carga orgânica, ou seja, a mistura de lactose (1000 mg L^{-1}) com 2 % em volume de lixiviado bruto; e o limite inferior correspondeu ao melhor resultado obtido para as condições testadas após o tratamento por lodos ativados em escala de bancada, representada pela melhor remoção de DQO da condição controle (LAC).

Nos ensaios em batelada, trabalhou-se com COD, cujas amostras foram acidificadas até atingirem pH 2, filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e borbulhadas. No entanto, no decorrer do experimento, foi verificado que ao trabalhar sob tais condições, ocorria a precipitação dos ácidos húmicos devido do pH ter sido ajustado para 2 e, como consequência, grande parte desse composto de interesse foi eliminado por precipitação.

Ao ser constatado tal fato, a metodologia para a quantificação de carbono orgânico no ensaio realizado em fluxo contínuo foi alterada e passou-se a utilizar o COT (carbono orgânico total), cujas amostras foram apenas filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

A partir dos dados de DQO/COT/COD e suas respectivas concentrações de AH, foi empregada a regressão linear para obter as equações que correlacionam esses parâmetros de interesse.

4.8.2 Determinação do equivalente em ácidos húmicos (Eq.AH) nos afluentes.

Antes de iniciar o tratamento das águas residuárias, amostras de cada condição (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) foram coletadas. Em seguida, foram determinadas a DQO solúvel (em membrana de 1,2 μm) e COD (amostra com pH corrigido para 2, filtrada em membrana de 0,45 μm e borbulhada) e COT (amostra filtrada em membrana de 0,45 μm).

As concentrações de DQO e COD foram substituídas nas equações obtidas por regressão linear no tópico anterior (4.5.1), para que assim fossem determinados os Eq. AH dos afluentes, representados por: “ x_1 ”, “ x_2 ”, “ x_3 ” e “ x_4 ”. O termo “x” está relacionado aos afluentes da seguinte forma:

x_1 – Eq.AH da solução de lactose antes do tratamento pelo processo de lodos ativados;

x_2 - Eq.AH da solução LAC/AH antes do tratamento pelo processo de lodos ativados;

x_3 - Eq.AH da solução de LAC/LIX PT antes do tratamento pelo processo de lodos ativados;

x_4 - Eq.AH da solução LAC/LIX BR antes do tratamento pelo processo de lodos ativados.

4.8.3 Determinação do “Equivalente em Ácidos Húmicos” nos efluentes.

De maneira similar, terminado o período de 20 dias, amostras foram coletadas para determinação da DQO solúvel e COD remanescente. Os valores encontrados foram aplicados nas equações obtidas no tópico 4.5.1 para a obtenção do Eq.AH nos efluentes finais (“ y_1 ”, “ y_2 ”, “ y_3 ” e “ y_4 ”). Assim, o termo “y” está relacionado aos efluentes da seguinte forma:

y_1 : Eq.AH da solução de LAC depois do tratamento pelo processo de lodos ativados;

y_2 : Eq.AH da solução de LAC/AH depois do tratamento pelo processo de lodos ativados;

y_3 : Eq.AH da solução de LAC/LIX PT depois do tratamento pelo processo de lodos ativados;

y_4 : Eq.AH da solução de LAC/LIX BR depois do tratamento pelo processo de lodos ativados.

4.8.4 Verificação da remoção das substâncias dificilmente biodegradáveis

De posse dos valores " x_1 ", " x_2 ", " x_3 ", " x_4 " e " y_1 ", " y_2 ", " y_3 " e " y_4 ", tem-se:

$$x_2 - x_1 = \Delta_1 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$y_2 - y_1 = \Delta_2 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$x_3 - x_1 = \Delta_3 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$y_3 - y_1 = \Delta_4 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$x_4 - x_1 = \Delta_5 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$y_4 - y_1 = \Delta_6 \quad (\text{Eq. 10})$$

em que:

Δ_1 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição de ácidos húmicos, presente na mistura LAC/AH antes do tratamento por processo de lodos ativados;

Δ_2 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição de ácidos húmicos, presente na mistura LAC/AH após o tratamento por processo de lodos ativados;

Δ_3 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição do lixiviado pré-tratado, presente na mistura LAC/LIX PT antes o tratamento por processo de lodos ativados;

Δ_4 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição do lixiviado pré-tratado, presente na mistura LAC/LIX PT após o tratamento por processo de lodos ativados.

Δ_5 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição do lixiviado bruto, presente na mistura LAC/LIX BR antes o tratamento por processo de lodos ativados;

Δ_6 : valor do Eq.AH, conferido à solução pela adição do lixiviado bruto, presente na mistura LAC/LIX BR após o tratamento por processo de lodos ativados.

Em seguida, os valores de Δ_1 e Δ_2 , Δ_3 e Δ_4 e, por ultimo, Δ_5 e Δ_6 foram comparados entre si para, tentativamente, avaliar a degradação, mesmo que parcial, dos ácidos húmicos e dos compostos dificilmente biodegradáveis do lixiviado na solução de lactose.

A interpretação dos resultados ocorreu da seguinte forma:

se $\Delta_2 = 0$, houve degradação total dos ácidos húmicos;

se $\Delta_1 > \Delta_2$ e $\Delta_2 > 0$, houve degradação parcial dos ácidos húmicos;

se $\Delta_1 = \Delta_2$, não houve degradação dos ácidos húmicos;

se $\Delta_4 = 0$, houve degradação total os recalcitrantes do lixiviado pré-tratado;

se $\Delta_3 > \Delta_4$ e $\Delta_4 > 0$, houve degradação parcial dos recalcitrantes do lixiviado pré-tratado;

se $\Delta_5 = \Delta_6$, não houve degradação dos recalcitrantes do lixiviado pré-tratado;

se $\Delta_6 = 0$, houve degradação total os recalcitrantes do lixiviado bruto;

se $\Delta_5 > \Delta_6$ e $\Delta_6 > 0$, houve degradação parcial dos recalcitrantes do lixiviado bruto;

se $\Delta_5 = \Delta_6$, não houve degradação dos recalcitrantes do lixiviado bruto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio em Batelada

5.1.1 Caracterização das águas residuárias

Na Tabela 7 está apresentada a caracterização, com a concentração média, dos parâmetros analisados para os afluentes para iniciar os ensaios, lixiviado bruto e pré-tratado utilizados na presente pesquisa.

Tabela 7. Caracterização físico-química dos afluentes e dos lixiviados empregados.

Parâmetro	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR	LIX PT	LIX BR
<i>pH</i>	7,5	7,3	7,8	7,9	9,2	8,9
<i>Temperatura</i> (°C)	18	18	18	18	17	18
<i>Cor (PtCo)</i>	1	439	104	127	-	-
<i>OD (mg O₂ L⁻¹)</i>	11	11	11	11	2	3,5
<i>Condutividade</i> ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	415	410	690	760	12945	14810
<i>Alcalinidade</i> (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	14	14	41	65	2595	4020
<i>Sólidos Totais</i> (mg L ⁻¹)	1010	1150	640	1080	13210	13140
<i>Sólidos Fixos</i> (mg L ⁻¹)	14	120	170	190	7950	7930
<i>Sólidos</i> <i>Voláteis</i> (mg L ⁻¹)	90	1035	470	890	5260	5210
<i>Sólidos</i> <i>Suspensos</i> (mg L ⁻¹)	12	80	70	100	160	190
<i>Sólidos</i> <i>Dissolvidos</i> (mg L ⁻¹)	895	1075	570	980	13050	12960
<i>DBO (mg L⁻¹)</i>	535	585	605	60	-	-
<i>DQO_{Bruta}</i> (mg L ⁻¹)	1150	1180	1200	1210	3525	3890
<i>DQO_{solúvel}</i> (mg L ⁻¹)	1040	1130	1195	1210	3195	3550
<i>COD (mg L⁻¹)</i>	350	360	370	375	700	760
<i>PO₄³⁻ (mg L⁻¹)</i>	6	6	6	6	10	14
<i>NTK (mg L⁻¹)</i>	30	30	40	50	260	690
<i>N-NH₃ (mg L⁻¹)</i>	28	30	29	35	50	510
<i>Nitrito (mg L⁻¹)</i>	0	0	0	0	-	-
<i>Nitrato (mg L⁻¹)</i>	0	0	0	0	-	-

5.1.2 Matéria Orgânica

Neste tópico será discutido como foi o comportamento da remoção de matéria orgânica sob as diferentes condições testadas no reator de lodos ativados em escala de bancada operado em regime de batelada. Para tanto, foram avaliados os seguintes parâmetros: DQO bruta, DQO filtrada, $DBO_{5,20}$, COD (carbono orgânico dissolvido), série de sólidos, cor e microscopia com nanquim.

O acompanhamento das concentrações desses parâmetros teve como objetivo verificar se a adição de materiais de difícil biodegradação (ácidos húmicos e lixiviado) e com potencial de causar efeitos tóxicos aos microrganismos presentes no sistema, influenciou na eficiência de remoção da carga orgânica do afluente.

5.1.2.1 DBO

A $DBO_{5,20}$ foi um parâmetro monitorado semanalmente. Os resultados com as eficiências de remoção obtidas para as bateladas 1, 2, 3 e a com aeração prolongada (AP) estão apresentadas nas Tabelas 8, 9, 10 e 11, respectivamente.

Como pode ser observada, em nenhuma das bateladas a remoção da DBO ficou abaixo de 98 % para as condições avaliadas. Tal constatação pode ser um indício de que a adição de 2 % em volume do lixiviado na solução de lactose não é capaz de inibir a atividade microbiológica na decomposição do substrato.

Com exceção da BAT 1, em todas as outras bateladas as condições LAC/LIX BR e LAC/LIX PT apresentaram um conteúdo inicial de DBO maior que o da condição controle. No entanto, ao final do período de tratamento, as soluções que continham lixiviado apresentaram concentração sempre menor ou igual àquela encontrada na condição controle.

As Figuras 18, 19, 20 e 21 ilustram como se comportou a redução de DBO nos quatros ensaios realizados durante o período em que as soluções foram mantidas sob aeração na unidade de tratamento de lodos ativados em escala de bancada.

Tabela 8. Eficiência na remoção da concentração de DBO - BAT 1.

Condição Avaliada	BAT 1			
	DBO _{af}	DBO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	545	5	540	99
LAC/AH	495	8	487	98
LAC/LIX BR	500	3	497	99

DBO_{af}: DBO afluente; DBO_{ef}: DBO efluente; Δ_{rem} : DBO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 10. Eficiência na remoção da concentração de DBO - BAT 3.

Condição Avaliada	BAT 3			
	DBO _{af}	DBO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	540	5	535	99
LAC/AH	530	4	526	99
LAC/LIX PT	610	2	608	99
LAC/LIX BR	715	4	711	99

DBO_{af}: DBO afluente; DBO_{ef}: DBO efluente; Δ_{rem} : DBO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 9. Eficiência na remoção da concentração de DBO - BAT 2.

Condição Avaliada	BAT 2			
	DBO _{af}	DBO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	535	1	534	99
LAC/AH	585	7	578	99
LAC/LIX BR	605	1	604	99

DBO_{af}: DBO afluente; DBO_{ef}: DBO efluente; Δ_{rem} : DBO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 11. Eficiência na remoção da concentração de DBO - BAT AP.

Condição Avaliada	BAT AP			
	DBO _{af}	DBO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	540	3	537	99
LAC/AH	530	3	527	99
LAC/LIX PT	610	2	608	99
LAC/LIX BR	715	2	713	99

DBO_{af}: DBO afluente; DBO_{ef}: DBO efluente; Δ_{rem} : DBO removida; REM: eficiência de remoção.

Ao observar as Figuras 18, 19, 20 e 21 é possível verificar o rápido decaimento da DBO, pois no sétimo dia a remoção média atingida era de aproximadamente 90 %. Isto se deve ao fato da fácil biodegradabilidade da lactose. A partir do décimo dia de operação, não ocorreu aumento significativo na eficiência

Figura 18. Comportamento da concentração de DBO - BAT 1.

Figura 19. Comportamento da concentração de DBO - BAT 2.

Figura 20. Comportamento da concentração de DBO - BAT 3.

Figura 21. Comportamento da concentração de DBO - BAT AP.

de remoção, uma vez que a partir de então foi observado um incremento de aproximadamente 7 a 9 % na remoção da concentração desse parâmetro.

Na BAT 3 e na BAT AP foi avaliada a remoção de DBO nas soluções que continham lixiviado bruto e lixiviado pré-tratado, no entanto, as eficiências de remoção obtidas para as duas condições foram a mesmas.

Era esperado que a câmara que recebeu o lixiviado bruto, obtivesse uma remoção menor devido seu maior conteúdo de nitrogênio amoniacal, substância que pode reduzir a eficiência do sistema de lodos ativados devido ao efeito tóxico sobre os microrganismos.

Outra constatação importante é que o aumento do TDH de 20 para 50 dias não resultou em uma maior remoção de DBO, o que indica que o período de 20 dias é suficiente para promover a estabilização do substrato utilizado na presente pesquisa.

5.1.2.2 DQO (*Demanda Química de Oxigênio*)

A DQO também foi um parâmetro cuja frequência de monitoramento foi semanal. Devido a sua importância para o presente trabalho, as medições foram realizadas em triplicata.

Para maior controle, além de analisar a DQO bruta, também foi realizada a medição da DQO solúvel, em que as amostras foram previamente filtradas em membranas de poros com diâmetro médio de 1,2 μm .

O objetivo de se trabalhar com a DQO solúvel foi de se evitar que pequenos flocos ou aglomerados orgânicos permanecessem nas alíquotas utilizadas na análise de DQO e, assim, reproduzissem resultados superestimados desse parâmetro. Os resultados aqui obtidos foram utilizados para a aplicação do método

do “Equivalente em Ácidos Húmicos”, que será discutido no tópico 5.1.2.8. As Tabelas 12, 13, 14 e 15 apresentam os valores de DQO bruta afluente e efluente, bem como a variação da concentração desse parâmetro ao final do tratamento e a sua eficiência remoção para todas as condições avaliadas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) nas quatro bateladas realizadas (BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP).

Tabela 12. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{bruta} - BAT 1.

Condição Avaliada	BAT 1 – DQO bruta			
	DQO _{af}	DQO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	885	45	840	95
LAC/AH	975	135	840	86
LAC/LIX BR	1015	90	925	91

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção..

Tabela 14. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{bruta} - BAT 3.

Condição Avaliada	BAT 3 – DQO bruta			
	DQO _{af}	DQO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	1145	35	1110	97
LAC/AH	1185	65	1120	94
LAC/LIX PT	1200	110	1090	91
LAC/LIX BR	1210	110	1100	91

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 13. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{bruta} - BAT 2.

Condição Avaliada	BAT 2 – DQO bruta			
	DQO _{af}	DQO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	1075	50	1025	95
LAC/AH	1100	130	970	88
LAC/LIX BR	1160	115	1045	90

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção

Tabela 15. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{bruta} - BAT AP.

Condição Avaliada	BAT AP – DQO bruta			
	DQO _{af}	DQO _{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	1145	35	1110	97
LAC/AH	1185	50	1135	96
LAC/LIX PT	1200	75	1125	94
LAC/LIX BR	1210	90	1120	92

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

Como pode ser observado, a DQO inicial da condição LAC foi menor quando comparada com as soluções que receberam a solução de ácidos húmicos e os lixiviados bruto e pré-tratado; este comportamento foi verificado em todas as bateladas.

Em relação à eficiência, nota-se que para uma mesma condição, houve uma similaridade entre os valores de eficiência de remoção atingidos nas quatro bateladas. A condição controle, por exemplo, oscilou com eficiências de 95 a 97 %, o que representou uma DQO remanescente compreendida na faixa de 33 a 49 mg L⁻¹.

A câmara que recebeu a mistura LAC/AH foi a que teve maior variação de eficiência entre as bateladas. Na BAT 1 houve remoção de 86 %, na BAT 2 foi de 88%, na BAT 3 ficou com 94 % e, no ensaio com aeração prolongada, foi constatada a maior remoção, cujo valor atingiu 96 %. Para essas respectivas eficiências, a DQO remanescente foi de 135, 130, 65 e 50 mg L⁻¹.

Ao comparar a DQO remanescente da condição controle com a LAC/AH, nota-se que a solução que recebeu a solução de ácidos húmicos apresentou valores maiores de DQO no final no tratamento. Tal fato pode ser devido à difícil biodegradabilidade da solução contendo AH adicionada ao substrato (lactose). No entanto, essa discussão será devidamente desenvolvida no tópico 5.1.2.8.

Não foi observada diferença significativa na eficiência de remoção para a mistura LAC/LIX BR nos quatros ensaios realizados, uma vez que as eficiências variaram entre 90 e 91 % para as bateladas com duração de 20 dias e atingiu 92 % quando permaneceu por 50 dias no reator. O valor remanescente de DQO foi de 90, 115, 110 e 90 mg L⁻¹ para as BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP, respectivamente.

Esses valores apresentam DQO maiores do que aquelas observadas para a condição controle, o que possivelmente pode estar relacionado à presença de substâncias de difícil biodegradação presentes no lixiviado bruto.

Na BAT 3 e na BAT AP foi avaliada a condição LAC/LIX PT, em que foi utilizado o lixiviado pré-tratado por “*air stripping*”. Nessas bateladas, as eficiências de

remoção alcançadas foram de 91 e 94 % para a BAT 3 e BAT AP, respectivamente, o que correspondeu a concentração remanescente de DQO de 110 e 75 mg L⁻¹.

Assim como foi constatado para as condições LAC/AH e LAC/LIX BR, o incremento da DQO remanescente observado para LAC/LIX PT ao se comparar com a condição controle pode ter sido ocasionada devido à presença de compostos dificilmente biodegradáveis contidos no lixiviado pré-tratado.

Não foi observada redução na eficiência de remoção de DQO bruta entre as condições que receberam lixiviado bruto e pré-tratado para o período de aeração de 20 dias, já que em ambas as situações houve uma remoção de 91 %. No entanto, quando as soluções ficaram submetidas à aeração prolongada, a condição LAC/LIX PT obteve uma eficiência de 94 %, valor ligeiramente maior que aquele atingido pelo LAC/LIX BR, cuja eficiência ficou em 92 %.

Além disso, foi verificado que o aumento do tempo de aeração de 20 para 50 dias, não implicou em aumentos significativos na remoção de DQO bruta.

Os resultados referentes à DQO solúvel estão apresentados nas Tabelas 16, 17, 18 e 19. O comportamento da remoção desse parâmetro ocorreu de forma semelhante ao discutido para a DQO bruta. No entanto, aqui foi observado que as eficiências atingiram valores ligeiramente superiores aos encontrados para a DQO bruta, o que pode ser em virtude de não conter a interferência de material orgânico suspenso.

Os gráficos com o comportamento do decaimento da DQO bruta correspondem às Figuras 22, 23, 24 e 25 e os da DQO solúvel estão apresentados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

De acordo com as figuras que apresentam a dinâmica da redução da concentração de DQO durante o período de aeração, nota-se que ocorre uma queda

acentuada nesse parâmetro na primeira semana e que a partir do décimo quarto dia há uma tendência de estabilização, uma vez que a DQO observada nesse período não se difere muito daquela encontrada no efluente final.

Tabela 16. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{solúvel} - BAT 1.

Condição Avaliada	BAT 1 – DQO solúvel			
	DQO_{af}	DQO_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	785	30	755	96
LAC/AH	792	80	712	90
LAC/LIX BR	804	81	723	90

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 18. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{solúvel} - BAT 3.

Condição Avaliada	BAT 3 – DQO solúvel			
	DQO_{af}	DQO_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	1042	27	1015	97
LAC/AH	1129	57	1102	98
LAC/LIX PT	1195	102	1093	91
LAC/LIX BR	1207	103	1104	91

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 17. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{solúvel} - BAT 2.

Condição Avaliada	BAT 2 – DQO solúvel			
	DQO_{af}	DQO_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	1017	43	974	96
LAC/AH	1091	76	1015	93
LAC/LIX BR	1101	110	991	90

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 19. Eficiência na remoção da concentração de DQO_{solúvel} - BAT AP.

Condição Avaliada	BAT AP – DQO solúvel			
	DQO_{af}	DQO_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	1042	26	1013	97
LAC/AH	1129	46	1083	96
LAC/LIX PT	1195	94	1101	92
LAC/LIX BR	1207	71	1136	94

DQO_{af}: DQO afluente; DQO_{ef}: DQO efluente; Δ_{rem} : DQO removida; REM: eficiência de remoção.

5.1.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A frequência de monitoramento para o COD foi semanal. As amostras submetidas a esta análise tiveram o pH corrigido para 2, em seguida foram filtradas em membranas de 0,45 μ m, borbulhadas e só então tiveram o seu conteúdo de COD aferido.

Figura 22. Comportamento da concentração da DQO bruta na BAT 1.

Figura 23. Comportamento da concentração da DQO bruta na BAT 2.

Figura 24. Comportamento da concentração da DQO bruta na BAT 3.

Figura 25. Comportamento da concentração da DQO bruta na BAT AP.

Figura 26. Comportamento da concentração da DQO solúvel na BAT 1.

Figura 27. Comportamento da concentração da DQO solúvel na BAT 2.

Figura 28. Comportamento da concentração da DQO solúvel na BAT 3.

Figura 29. Comportamento da concentração da DQO solúvel na BAT AP.

No entanto, ao corrigir o pH das amostras para 2, possivelmente ocorreu perda de ácidos húmicos, pois essa fração das substâncias húmicas tem como característica precipitar nessa faixa de pH.

Portanto, recomenda-se que em trabalhos futuros não seja realizada a acidificação da amostra. A filtração deve ser mantida, visto que ela evita a permanência de material orgânico suspenso, o que poderia superestimar os resultados.

Os valores de COD presentes nos afluentes e efluentes, a quantidade de COD removidas ao final do tratamento, bem como as eficiências de remoção atingidas para as condições avaliadas nos quatro ensaios estão apresentados nas Tabelas 20, 21, 22 e 23.

Em todos os ensaios realizados, nota-se que o COD inicial para o controle foi menor que nas demais. Isso se deve à maior concentração desse parâmetro presente nos lixiviados bruto e pré-tratado e na solução contendo ácidos húmicos que foram utilizados para compor as soluções mistas.

Em todas as bateladas foi observada a similaridade entre as eficiências de remoção para uma mesma condição avaliada.

Na condição controle foi obtida a mesma eficiência de remoção para todos os ensaios em batelada, cujo valor foi de 98 %, o que representou uma remoção média de 349 mg L⁻¹ de COD. O COD remanescente após o tratamento foi de 7 mg L⁻¹ na BAT 1, BAT 2 e BAT AP, enquanto que na BAT 3 o valor foi de 6 mg L⁻¹.

Nota-se que a permanência das soluções no reator por 50 dias não implicou na redução da concentração de COD ao se comparar com os valores obtidos para os ensaios com período de duração de 20 dias.

Tabela 20. Eficiência na remoção da concentração de COD na BAT 1.

Condição Avaliada	BAT 1			
	COD_{af}	COD_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	362	7	355	98
LAC/AH	379	11	368	97
LAC/LIX BR	391	22	369	94

COD_{af}: COD afluente; COD_{ef}: COD efluente;
 Δ_{rem} : COD removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 22. Eficiência na remoção da concentração de COD na BAT 3.

Condição Avaliada	BAT 3			
	COD_{af}	COD_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	352	6	346	98
LAC/AH	358	8	350	98
LAC/LIX PT	371	19	349	95
LAC/LIX BR	373	20	353	95

COD_{af}: COD afluente; COD_{ef}: COD efluente;
 Δ_{rem} : COD removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 21. Eficiência na remoção da concentração de COD na BAT 2.

Condição Avaliada	BAT 2			
	COD_{af}	COD_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	356	7	349	98
LAC/AH	361	9	352	98
LAC/LIX BR	377	20	357	95

COD_{af}: COD afluente; COD_{ef}: COD efluente;
 Δ_{rem} : COD removida; REM: eficiência de remoção.

Tabela 23. Eficiência na remoção da concentração de COD na BAT AP.

Condição Avaliada	BAT AP			
	COD_{af}	COD_{ef}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	352	7	345	98
LAC/AH	358	10	348	97
LAC/LIX PT	371	16	355	96
LAC/LIX BR	373	18	355	95

COD_{af}: COD afluente; COD_{ef}: COD efluente;
 Δ_{rem} : COD removida; REM: eficiência de remoção.

Para a condição LAC/AH, as eficiências de remoção oscilaram entre 97 % e 98 %, o que representou uma remoção média de 350 mg L⁻¹ de COD. O conteúdo final da concentração desse parâmetro foi de 11, 9, 8 e 10 mg L⁻¹ para as BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP, respectivamente. O ensaio com aeração prolongada não proporcionou aumento na remoção de COD.

Em relação à condição LAC/LIX BR, a eficiência de remoção na primeira batelada foi de 94 %, enquanto que em todas as outras esse valor foi de 95 %. Para essa faixa de eficiência, a remoção média de COD correspondeu a 359 mg L⁻¹ o que

resultou em uma concentração final de 22, 20, 20 e 18 mg L⁻¹ para a BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP, respectivamente.

Novamente nota-se que o maior tempo de aeração não proporcionou aumento significativo na remoção da concentração desse parâmetro.

A avaliação da solução LAC/LIX PT ocorreu apenas na BAT 3 e na BAT AP, em que foi verificada, respectivamente, 95 e 96 % de remoção de COD. Durante a terceira batelada houve uma remoção de 349 mg L⁻¹, enquanto que para a batelada com aeração prolongada a remoção foi de 355 mg L⁻¹, o que não representou um aumento significativo. O COD remanescente para a BAT 3 foi de 19 mg L⁻¹, enquanto que para a BAT AP foi 16 mg L⁻¹.

Ao comparar os resultados obtidos para a condição que recebeu o lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) com a que utilizou lixiviado bruto (LAC/LIX BR), nota-se que as eficiências e o COD nos efluentes foram semelhantes, o que pode ser um indício que para esse caso, o excesso de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado bruto não causou prejuízo ao tratamento.

Outra observação interessante é que em todas as bateladas, COD final nos efluentes das condições LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR apresentaram valores maiores do que a da condição controle, o que pode estar relacionado à carga de substâncias dificilmente biodegradáveis contidas nessas soluções. No entanto, essa discussão será devidamente abordada no tópico 5.1.2.8, onde serão discutidos os resultados obtidos para os “Equivalentes em Ácidos Húmicos”.

Os gráficos que ilustram a dinâmica de remoção de COD para as condições avaliadas nos quatro ensaios, estão apresentados nas Figuras 30, 31, 32 e 33. De acordo com as figuras, é possível notar na primeira semana há uma maior taxa de

Figura 30. Comportamento da concentração do COD - BAT 1.

Figura 31. Comportamento da concentração do COD - BAT 2.

Figura 32. Comportamento da concentração do COD - BAT 3.

Figura 33. Comportamento da concentração do COD - BAT AP.

remoção e, a partir do décimo quarto dia, essas concentrações COD tendem a se estabilizar.

Um fenômeno interessante ocorre na batelada com aeração prolongada (BAT AP), na qual no 27º dia é observado um pico na concentração de COD em todas as condições.

Esse aumento pode estar relacionado à situação de escassez de alimento que o reator se encontrava neste período devido a rápida assimilação do substrato (lactose) pelos microrganismos, o que pode ter levado o sistema a entrar na fase de endogenia. Como consequência, ocorre uma desestabilização dos flocos até então formados, fato que pode ter colaborado para o aumento do COD e DQO do sistema.

Segundo Araújo (2010), quando a razão entre a disponibilidade de alimento e o número de microrganismos (A/M) é baixa, significa que a quantidade de alimento no sistema é insuficiente para manter o crescimento bacteriano e, então, ocorre a respiração endógena. Os resíduos da respiração endógena são cápsulas celulares leves, que conferem baixa sedimentabilidade ao lodo, o que pode favorecer a maiores valores de DQO e COD.

5.1.2.4 Série de Sólidos

O monitoramento da série de sólidos foi realizado semanalmente e englobou os sólidos totais, sólidos dissolvidos totais, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos fixos.

O acompanhamento das concentrações dos sólidos, principalmente dos sólidos suspensos voláteis, é importante em reatores que empregam o processo de lodos ativados, visto que esta fração permite estimar a concentração dos microrganismos decompositores atuantes no sistema. Por isso a discussão terá seu foco voltado para ela.

Os gráficos com o comportamento das concentrações de sólidos suspensos para as BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP estão apresentados nas Figuras 34 a 47. Ao observá-las é possível constatar a baixa concentração desse parâmetro nos ensaios realizados.

De acordo com Jordão e Pessoa (2009), no tanque de aeração de lodos ativados deve ser mantida uma concentração de 3000 mg L^{-1} de SSV, para valores superiores a este, realiza-se o descarte. Durante a execução do experimento não foi realizado o descarte de lodo, uma vez que a concentração de SSV não ultrapassou o valor citado pelos autores.

A predominância de valores de SSV aquém daqueles citados na literatura está ligada ao fato de não ter sido utilizado um lodo como inóculo. Além disso, a concentração de substrato (lactose) disponibilizada nos afluentes (1000 mg L^{-1}) não foi suficiente para suprir a demanda de carbono necessária para que a biomassa microbiana atingisse os valores de concentrações apresentados na literatura.

Outra constatação é que nas soluções de lactose que receberam ácidos húmicos, lixiviado bruto e lixiviado pré-tratado, as concentrações de SSV foram superiores aquelas observadas para o controle (LAC).

Isto pode ser um indício de que a adição de 2 % em volume dessas águas residuárias não causou efeitos inibitórios para o estabelecimento da comunidade microbiológica, o que condiz com os resultados de Turetta (2011) e Albuquerque (2012).

Figura 34. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC na BAT 1.

Figura 35. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/AH na BAT 1.

Figura 36. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/LIX BR na BAT 1.

Figura 37. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC na BAT 2.

Figura 38. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/AH na BAT 2.

Figura 39. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/ LIX BR na BAT 2.

Figura 40. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC na BAT 3.

Figura 41. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/ AH na BAT 3.

Figura 42. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/ LIX PT na BAT 3..

Figura 43. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/ LIX BR na BAT 3.

Figura 44. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC na BAT AP.

Figura 46. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/LIX PT na BAT AP.

Figura 45. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/AH na BAT AP.

Figura 47. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/LIX BR na BAT AP.

5.1.2.5 Cor

As medições da cor verdadeira foram realizadas semanalmente. O monitoramento desse parâmetro foi estratégico, visto que ele corresponde à cor conferida devido à presença de substâncias dissolvidas no meio.

De acordo com Ntampou *et al* (2006) e Monje-Ramirez *et al* (2004), a coloração escura do lixiviado deve-se à presença de substâncias húmicas. No trabalho desenvolvido por Souto (2009) foi observado que a redução do pH abaixo de 2 é capaz de reduzir a cor do lixiviado. Nessa faixa ocorre a precipitação dos ácidos húmicos, o que pode ter colaborado para a redução da cor do lixiviado.

Como os AH possuem a capacidade de conferir coloração escura quando presentes em um efluente, o decaimento da cor pode ser um indicativo indireto da remoção desses compostos. A Figura 48 apresenta a diferença de coloração entre diferentes águas residuárias utilizadas na presente pesquisa.

Figura 48. Efluente final de lactose (LAC), lactose com ácidos húmicos (LAC/AH), lactose com lixiviado pré-tratado (LAC/LIX PT) e lactose com lixiviado bruto (LAC/LIX BR).

As Tabelas 24, 25, 26 e 27 apresentam a cor observada no afluente e efluente das condições testadas, o valor removido durante o tratamento e a percentagem de remoção para os ensaios da BAT 1, BAT 2, BAT 3 e BAT AP, respectivamente.

Na condição controle (LAC), que recebeu apenas lactose, observa-se que de acordo com as Figuras 50, 51, 52 e 53 houve um aumento na cor verdadeira após a primeira semana de permanência dos efluentes na câmara do reator, tal fato ocorre devido ao processo de degradação da lactose que gera uma água residuária com coloração branca opaca, conforme apresentado na Figura 49.

Tabela 24. Eficiência da remoção de cor na BAT 1.

Condição Avaliada	BAT 1			
	Cor_{afl}	Cor_{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(Pt Co)	(Pt Co)	(Pt Co)	(%)
LAC	2	10	NA	NA
LAC/AH	490	275	215	44
LAC/LIX BR	130	75	55	42

Cor_{afl}: Cor afluente; Cor_{efl}: Cor efluente; Δ_{rem} : Cor removida; REM: eficiência de remoção; NA: Não avaliado.

Tabela 26. Eficiência da remoção de cor na BAT 3.

Condição Avaliada	BAT 3			
	Cor_{afl}	Cor_{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(Pt Co)	(Pt Co)	(Pt Co)	(%)
LAC	1	10	NA	NA
LAC/AH	440	240	200	45
LAC/LIX PT	105	105	0	0
LAC/LIX BR	125	120	5	4

Cor_{afl}: Cor afluente; Cor_{efl}: Cor efluente; Δ_{rem} : Cor removida; REM: eficiência de remoção. NA: Não avaliado.

Tabela 25. Eficiência da remoção de cor na BAT 2.

Condição Avaliada	BAT 2			
	Cor_{afl}	Cor_{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(Pt Co)	(Pt Co)	(Pt Co)	(%)
LAC	0	21	NA	NA
LAC/AH	445	295	150	33
LAC/LIX BR	110	135	NA	NA

Cor_{afl}: Cor afluente; Cor_{efl}: Cor efluente; Δ_{rem} : Cor removida; REM: eficiência de remoção. NA: Não avaliado.

Tabela 27. Eficiência da remoção de cor na BAT AP.

Condição Avaliada	BAT AP			
	Cor_{afl}	Cor_{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(Pt Co)	(Pt Co)	(Pt Co)	(%)
LAC	1	10	NA	NA
LAC/AH	440	310	130	29
LAC/LIX PT	105	95	10	10
LAC/LIX BR	130	115	15	12

Cor_{afl}: Cor afluente; Cor_{efl}: Cor efluente; Δ_{rem} : Cor removida; REM: eficiência de remoção. NA: Não avaliado.

Para a BAT 1, foi verificada uma remoção de 44 e 42 % para a LAC/AH e LAC/LIX BR, respectivamente. A condição que recebeu ácidos húmicos apresentou uma remoção ligeiramente superior ao se comparar com a condição LAC/LIX BR, o

que condiz com o resultado obtido no tópico 5.1.2.8 que avalia a remoção de material dificilmente biodegradável pelo uso do Eq. AH.

Figura 49. Efluente controle (LAC) após uma semana de permanência na câmara do reator de lodos ativados em escala de bancada.

Na BAT 2, a condição LAC/AH apresentou uma remoção de 33 %, enquanto que na LAC/LIX BR foi observado um aumento de 23 Pt Co ao comparar o afluente com o efluente.

Na BAT 3 e na BAT AP, a condição LAC/AH apresentou as maiores eficiências de remoção ao ser comparada com as demais condições (LAC/LIX PT e LAC/LIX BR).

A condição LAC/AH apresentou remoção de 45 e 29 % para a BAT 3 e BAT AP, respectivamente. A remoção de cor na LAC/LIX PT foi de 0 e 10 % na BAT 3 e na BAT AP, enquanto que para a condição LAC/LIX BR esses valores foram respectivamente de 4 e 12 % para a BAT 3 e BAT AP.

Figura 50. Comportamento da remoção de cor verdadeira na BAT 1.

Figura 51. Comportamento da remoção de cor verdadeira na BAT 2.

Figura 52. Comportamento da remoção de cor verdadeira na BAT 3.

Figura 53. Comportamento da remoção de cor verdadeira na BAT AP.

Nota-se que a aeração prolongada proporcionou uma redução de 16 % na eficiência da remoção da cor na condição LAC/AH. No entanto, para as condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR foi observado um ligeiro aumento de 10 e 8 %, respectivamente, na remoção desse parâmetro.

5.1.2.6 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 54 apresenta os espectros obtidos para a lactose , ácidos húmicos (AH), lixiviado bruto (Lix Br) e lixiviado pré-tratado por *air stripping* (Lix Strip), enquanto que a Tabela 28 identifica os grupos funcionais representados pelas bandas observadas nesses espectros.

Figura 54. Espectros dos compostos padrões (Lactose e Ácidos Húmicos) e do lixiviado bruto e pré-tratado. Onde: Lix Strip: lixiviado pré-tratado por “*air stripping*”; Lix Br: lixiviado bruto; AH: Ácidos Húmicos.

Tabela 28. Tabela com as bandas dos espectros da Figura 54 e os respectivos grupos funcionais (Silverteins *et al.*, 2007; Smidt e Meissl, 2007; Barber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2010).

Identificação	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
1	3400	Estiramento O-H de fenóis
2	2930	Estiramento simétrico e assimétrico C-H pertencente ao grupo metil ou metileno
5	1620	Estiramento C=O de ácido carboxílico
3	1400	Deformação angular no plano O-H
4	878	C-H angular fora do plano de fenóis
7	1150	Estiramento C-O de ácido carboxílico
8	1000	Estiramento C-O de carboidrato
6	1580	Deformação axial de anel aromático C=C
9	620	S-O Sulfato inorgânico
10	780	Deformação angular fora do plano de C-H

O espectro obtido para os AH apresenta uma banda larga em 3400 cm^{-1} tal vibração pode estar associada ao estiramento do grupo OH, comumente encontrados na matéria orgânica e, principalmente, nos ácidos húmicos. Nessa região do espectro também é possível que ocorra a banda proveniente de umidade, que é um inconveniente para a análise de FTIR (Silverteins *et al.*, 1994; Nunes, 2012).

A banda observada em 2900 cm^{-1} foi a mesma identificada por Nunes (2012) no espectro obtido para AH. Essa banda pode ser associada à presença de grupos metilenos e metil devido às suas vibrações assimétricas (Silverteins *et al.*, 1994). Estes grupos funcionais são indícios de que há a presença de cadeias alifáticas na estrutura dos AH (Bloom e Leenheer, 1989; Nakanishi, 1962).

A banda em 1400 cm^{-1} , provavelmente refere-se à ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 alifáticos. A ocorrência desses grupos funcionais é atribuída à matéria orgânica com pequeno grau de humificação, o que é o caso do material estudado (Nakanishi, 1962).

A ocorrência da banda presente na região do espectro em 1500 cm^{-1} é atribuída à presença de compostos aromáticos. Nesse número de onda ocorre a vibração do grupo C=C (ligação dupla entre carbonos). Quando há a desprotonação de ácidos carboxílicos a carboxilatos, a banda é deslocada para 1646 e 1637 cm^{-1} e representa a deformação axial assimétrica dos íons carboxilatos (Silverteins *et al.*, 1994).

A ocorrência de bandas próximas a 500 cm^{-1} , geralmente estão relacionadas às impurezas minerais presentes na amostra de AH (Bloom e Leenheer, 1989).

Ao comparar os espectros do LIX BR e LIX PT com o do AH, nota-se uma similaridade na ocorrência das bandas observadas. Isto era esperado, uma vez que um dos constituintes da matéria orgânica presente no lixiviado são os ácidos húmicos.

Para a lactose, a banda observada em 3050 e 3600 cm^{-1} é atribuída ao grupo funcional OH. A segunda banda observada no espectro de infravermelho da lactose pura situa-se entre 2800 e 3000 cm^{-1} , e corresponde às ligações C–H de carboidratos (Nasirpour, 2006).

A vibração observada em 1650 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila, ela é atribuída à ligação dupla que ocorre entre átomos de carbono e oxigênio encontrados em grupos carboxílicos (Silverteins *et al.*, 1994).

As bandas situadas na região espectral de 1200 a 800 cm^{-1} compreende uma série de bandas que se sobrepõem, a maioria é resultante da vibração de estiramento entre C–O e C–C. A identificação precisa de tais bandas está sujeita a falhas (Cael *et al.*, 1974; Coates, 2000).

Para auxiliar na averiguação da remoção do material dificilmente biodegradável, comparou-se os espectros dos afluentes e efluentes da solução

controle com os dos afluentes e efluentes das soluções que receberam AH, LIX PT e LIX BR.

A seguir estão apresentadas as figuras e as tabelas com os grupos funcionais observados nos espectros dos afluentes de efluentes da LAC/AH (Figura 55 e Tabela 29), LAC/LIX PT (Figura 56 e Tabela 30), LAC/LIX BR (Figura 57 e Tabela 31) e para os lodos produzidos durante o tratamento (Figura 58 e Tabela 32).

Ao comparar os espectros do afluente da condição controle (LAC) com os dos afluentes que receberam o material de difícil biodegradação (Figura 55, Figura 56 e Figura 57) é possível verificar que não houve mudanças significativas nos grupos funcionais presentes em ambos. Isto pode ser um indício de que a adição de 2 % em volume dessas substâncias não foi suficiente para proporcionar um incremento significativo de compostos que prejudicassem a eficiência do tratamento.

Figura 55. Espectros obtidos para os afluentes e efluentes da condição LAC e LAC/AH, respectivamente.

Tabela 29. Tabela com as bandas dos espectros da Figura 55 e os respectivos grupos funcionais (Silverteins *et al.*, 2007; Smidt e Meissl, 2007; Barber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2010).

Identificação	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1	3400	Estiramento O-H de fenóis
2	2930	Estiramento simétrico e assimétrico C-H pertencente ao grupo metil ou metileno
3	1620	Estiramento C=O de ácido carboxílico
4	1400	Deformação angular no plano O-H
5	1270	Vibração C-O de ácidos carboxílicos
6	1110	Estiramento C-O de carboidrato
7	620	Deformação O-H fora do plano de álcoois /S-O Sulfato inorgânico

Figura 56. Espectros obtidos para os afluentes e efluentes da condição LAC e LAC/LIX PT, respectivamente.

Tabela 30. Tabela com as bandas dos espectros da Figura 56 e os respectivos grupos funcionais (Silverteins *et al.*, 2007; Smidt e Meissl, 2007; Barber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2010).

Identificação	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
1	3400	Estiramento O-H de fenóis
2	2930	Estiramento simétrico e assimétrico C-H pertencente ao grupo metil ou metileno
3	1650	Estiramento C=O de ácido carboxílico
4	1400	Deformação angular no plano O-H
5	1270	Vibração C-O de ácidos carboxílicos
6	1130	Estiramento C-O de carboidrato
7	620	Deformação O-H fora do plano de álcoois /S-O Sulfato inorgânico

Figura 57. Espectros obtidos para os afluentes e efluentes da condição LAC e LAC/LIX BR respectivamente.

Tabela 31. Tabela com as bandas dos espectros da Figura 57 e os respectivos grupos funcionais (Silverteins *et al.*, 2007; Smidt e Meissl, 2007; Barber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2010).

Identificação	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1	3400	Estiramento O-H de fenóis
2	2930	Estiramento simétrico e assimétrico C-H pertencente ao grupo metil ou metileno
3	1650	Estiramento C=O de ácido carboxílico
4	1400	Deformação angular no plano O-H
5	1270	Vibração C-O de ácidos carboxílicos
6	1130	Estiramento C–O de carboidrato
7	620	Deformação O-H fora do plano de álcoois /S–O Sulfato inorgânico

Um exemplo de tal observação é a banda denominada de 5 no espectro do AH apresentada na Figura 54, ela foi observada na região de comprimento de onda de 1580 cm⁻¹ e corresponde a deformação axial de anel aromático C=C (Silverteins *et al.*, 2007), estrutura comum em ácidos húmicos. No entanto, esta banda encontra-se ausente ao avaliar o espectro do afluyente LAC/AH.

Figura 58. Espectros obtidos para os lodos produzidos nas quatro condições avaliadas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR).

Tabela 32. Tabela com as bandas dos espectros da Figura 58 e os respectivos grupos funcionais (Silverteins *et al.*, 2007; Smidt e Meissl, 2007; Barber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2010).

Identificação	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
1	3400	Estiramento O-H de fenóis
2	1440	Deformação angular no plano O-H
3	620	Deformação O-H fora do plano de álcoois /S–O Sulfato inorgânico

Fenômeno semelhante foi observado para a banda 4 do LIX PT (Figura 54) que corresponde a uma deformação angular da ligação C-H fora do plano de fenóis. Essa banda não se encontra presente no afluente misto de LAC/LIX PT.

Outro fato relevante que foi observado nas Figuras 56, 57 e 58 é a ocorrência da banda 7 em todos os espectros de afluentes (menor intensidade) e efluentes (em maior intensidade) no número de onda compreendido entre $769 - 650 \text{ cm}^{-1}$, tal região diz respeito a deformação angular fora do plano do grupo O-H de fenóis e álcoois (Silverteins *et al.*, 2007).

A ocorrência de uma banda mais intensa nos efluentes pode estar associada a possível formação de álcool ocorrida durante o tratamento, uma vez que foi verificada a presença de uma população significativa de leveduras.

No entanto, não se pode excluir a possibilidade desta banda ser devido à presença de sulfatos inorgânicos, já que o MgSO_4 foi utilizado como fonte micronutriente. A vibração de estiramento do grupo S-O é reconhecida nessa região do espectro (Smidt e Meissl, 2007).

Em relação aos espectros obtidos para os efluentes, foi observada a ocorrência de apenas quatro bandas em todas as situações avaliadas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR), que estão situadas no número de onda de 3400, 1270, 1130 e 620 cm^{-1} .

Mais uma vez fica evidenciado que a adição de substâncias dificilmente biodegradáveis (decorrentes da adição dos lixiviados bruto e pré-tratado e da solução de ácidos húmicos na proporção volumétrica de 2 %) não alterou a composição dos grupos funcionais nos efluentes obtidos para as soluções mistas (LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) ao se comparar com o resultado da condição controle (LAC).

Os espectros mostram que a intensidade da banda que ocorre em 3400 cm^{-1} foi muito menor nos efluentes do que nos afluentes para todas as condições avaliadas. Essa banda está associada à presença de grupos O-H de fenóis, constituinte presente tanto na lactose como nos AH.

A redução dessa banda para todas as condições (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) pode ser um indício da eficácia do tratamento biológico para a remoção dos AH e de substâncias dificilmente biodegradáveis presentes no lixiviado.

Além disso, outro fato que indica a eficácia do tratamento é a ocorrência intensa da banda na região de 1130 cm^{-1} (banda 6 nas Figuras 56, 57 e 58) dos espectros dos efluentes. Essa região espectral é atribuída ao estiramento C–O de carboidrato, indício de que possivelmente as moléculas mais complexas tenham sido quebradas em compostos mais simples como este.

Outro indicativo da remoção dos compostos dificilmente biodegradáveis é o aparecimento da banda em 1270 cm^{-1} . De acordo com o estudo realizado por Smidt e Meissl (2007) em que foi avaliada a degradação aeróbia de resíduos sólidos, a ocorrência da banda nesse comprimento de onda (1270 cm^{-1}) pode estar associada à de quebra e posterior degradação de macromoléculas a monômeros.

Ainda em relação às mudanças espectrais de afluentes e efluentes das Figuras 56, 57 e 58, foi observado que desapareceram as bandas que

correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico C-H pertencente ao grupo metil ou metileno (banda 2), estiramento C=O de ácido carboxílico (banda 3) e a deformação angular no plano O-H (banda 4). A ausência dessas bandas nos efluentes possivelmente indica que pode ter ocorrido transformação das substâncias durante o tratamento e que as que se formaram não possuem bandas nas regiões estudadas.

Os lodos produzidos e coletados no final tratamento da LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR também foram submetidos à análise de espectroscopia na região do infravermelho para averiguar a ocorrência de grupos funcionais característicos do AH ou lixiviado. Os espectros obtidos para as respectivas condições avaliadas estão apresentados na Figura 58.

De acordo com os resultados foi observado que não houve diferença entre o lodo produzido para a condição controle e as demais, uma vez que todas apresentaram as mesmas bandas: a do estiramento O-H de fenóis (3400 cm^{-1}), a do estiramento de C-O de carboidratos e, por último, a banda cujo número de onda é de 620 cm^{-1} , que pode representar a ligação S-O de sulfatos ou a deformação angular fora do plano do grupo O-H de fenóis e álcoois (Silverteins *et al.*, 2007).

Como todas as bandas das condições que receberam algum tipo de material de difícil biodegradação (AH, LIX PT e LIX BR) seguiram o mesmo comportamento observado para a condição controle (LAC), é possível que não tenha ocorrido adsorção de substâncias dificilmente biodegradáveis no lodo, já que, caso isso tivesse acontecido, teríamos um padrão de bandas diferentes para as soluções que receberam os ácidos húmicos e o lixiviado bruto e pré-tratado.

5.1.2.7 Microscopia com corante Nanquim

A técnica de microscopia com corante nanquim foi utilizada no lodo coletado no final da terceira batelada (vigésimo dia). As imagens obtidas da microscopia com aplicação do corante nanquim foram tratadas e enquadradas em uma escala de cor para facilitar a identificação e quantificação das regiões em que o nanquim conseguiu penetrar.

As imagens tratadas estão apresentadas nas Figuras 60, 61, 62 e 63 para as condições LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, respectivamente.

Nas Figuras 59, 60, 61 e 62 a cor preta representa a região em que não há carbono orgânico dissolvido, a cor amarela corresponde à região intermediária e caracteriza um sistema com condições adequadas cujo material orgânico está sendo estabilizado satisfatoriamente, e a cor vermelha faz referência às áreas em que há a presença de material orgânico que não foi devidamente biodegradado.

Figura 59. Imagens tratadas obtidas da microscopia com aplicação do corante nanquim para a condição LAC.

Figura 60. Imagens tratadas obtidas da microscopia com aplicação do corante nanquim para a condição LAC/AH.

Como o interesse da presente pesquisa é avaliar a ocorrência do material dificilmente biodegradável que persistiu após o tratamento, a análise neste tópico será direcionada para quantificar a área com material orgânico não biodegradado.

A Tabela 33 apresenta a média da porcentagem da área recoberta pela cor vermelha para as quatro imagens distintas obtidas de cada amostra coletada das condições avaliadas (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) após o término do tratamento por lodos ativados em escala de bancada operado em regime de batelada por um período de 20 dias de aeração.

O resultado obtido para o controle (LAC), mostrado na

Tal resultado condiz a com o esperado, visto que nessa condição trabalhou-se apenas com a lactose, que é um carboidrato de fácil assimilação pelos microrganismos.

Tabela 33 33, indica que o sistema de lodos ativados operou dentro da normalidade, com grande capacidade de remoção do carbono orgânico dissolvido, uma vez que a porcentagem média do carbono remanescente foi de 1,75%, valor próximo aos 2 % de COD remanescente obtidos no tópico 5.1.2.3.

Figura 61. Imagens tratadas obtidas da microscopia com aplicação do corante nanquim para a condição LAC/LIX PT.

Figura 62. Imagens tratadas obtidas da microscopia com aplicação do corante nanquim para a condição LAC/LIX BR.

Tal resultado condiz a com o esperado, visto que nessa condição trabalhou-se apenas com a lactose, que é um carboidrato de fácil assimilação pelos microrganismos.

Tabela 33. Média da percentagem da área que permaneceu com material orgânico não biodegradado.

Condição	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR
	0,10	0,85	9,39	11,15
% da área coberta pela cor vermelha	4,47	4,53	4,67	19,03
	0,46	2,28	5,92	-
	1,93	0,30	8,30	-
Média (%)	1,75	2	7	15

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

A média de material dificilmente biodegradável remanescente após o tratamento para a condição LAC/AH foi de 2 %, valor semelhante ao observado no tópico 5.1.2.3 para o remanescente de COD, cujo valor foi de 2 %. Esse valor se encontra ligeiramente superior à média obtida pra a condição LAC (excluindo o valor de discrepante), o que pode ser atribuído à adição de AH na solução que foi submetida ao tratamento.

Ao observar o resultado da média para a condição LAC/LIX PT, verificou-se que houve aproximadamente 7 % de material orgânico remanescente, o que significa um incremento ao se comparar com as condições LAC e LAC/AH. Esse valor se encontra ligeiramente superior ao obtido para a remoção de COD apresentada no tópico 5.1.2.3, cujo valor foi de 5 %.

O aumento observado em relação à condição LAC/AH pode ser associado ao fato do lixiviado conter uma matriz de material dificilmente biodegradável mais complexa do que a estava presente na solução LAC/AH.

Para a condição LAC/LIX BR, foi possível realizar o tratamento de apenas duas imagens. A média de material orgânico remanescente obtida para essa condição foi 15 %, o maior comparado às demais condições. Esse valor encontra-se acima do obtido para o remanescente de COD apresentado no tópico 5.1.2.3 para essa condição, cujo valor foi de 5%.

Nota-se que houve uma menor remoção de material orgânico na LAC/LIX BR ao comparar com a solução que recebeu LIX PT. Tal fato pode estar associado ao pré-tratamento que o lixiviado recebeu. Segundo Ferraz (2010), a alcalinização é responsável por uma pequena redução na parcela de matéria orgânica presente no lixiviado bruto devido à precipitação que ocorre durante esse processo.

De maneira geral, os resultados apresentados nesse tópico demonstraram que a medida que o substrato fica mais complexo, há uma tendência de se obter maiores quantidades de material polimérico que resistiu ao processo de tratamento biológico.

Além disso, exceto para a condição LAC/LIX BR, foi notado que os resultados de material orgânico remanescente seguiram o comportamento observado para o valor remanescente de COD obtido no tópico 5.1.2.3, o que indica que essa metodologia pode ser utilizada de forma complementar para avaliar a biodegradação do material orgânico que é submetido ao tratamento biológico.

5.1.2.8 Método tentativo do “Equivalente em Ácidos Húmicos” (Eq.AH)

O emprego do método do “Equivalente em Ácidos Húmicos” que vem sendo desenvolvido e encontra-se em fase de estudo por Ferraz *et al.* (2012) foi a metodologia utilizada na presente pesquisa para tentar avaliar a remoção das substâncias dificilmente biodegradáveis que entraram no sistema.

Para tanto, a solução contendo apenas a lactose foi tida como o padrão analítico para avaliar os resultados obtidos para as demais condições (LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR). Nos tópicos a seguir estão apresentados os resultados obtidos a partir do emprego desta metodologia.

5.1.2.8.1 Construção da curva padrão

A concentração mínima e máxima de AH foi estabelecida de forma a abranger toda a faixa de DQO e COD presentes nas soluções utilizadas durante a execução do experimento.

Para tanto, ensaios preliminares foram realizados com o objetivo de determinar o limite superior da curva, representado pela condição que receberia maior carga orgânica, ou seja, a mistura de lactose (1000 mg L^{-1}) com 2 % em volume de lixiviado bruto, cuja DQO solúvel e COD foram, respectivamente, 2080 e 496 mg L^{-1} .

A partir de então foram preparadas soluções com diferentes concentrações de AH de forma a abranger todo o intervalo de COD e DQO de interesse. Com os pares ordenados contendo as concentrações de AH e seus respectivos valores de DQO e COD, foram feitas regressões lineares para obter as curvas que correlacionassem esses parâmetros. As curvas de “Equivalência em Ácidos Húmicos” para a DQO solúvel e o COD estão apresentadas nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

Com a aplicação de regressão linear nos pares ordenados de concentrações de AH com suas respectivas DQO e COD geradas, também foi possível determinar os coeficientes para compor as equações que correlacionam esses parâmetros.

Como resultado, obtiveram-se as Equações 11 e 12 que foram utilizadas nas etapas seguintes para determinar o Eq.AH nos afluentes e efluentes a partir da DQO e COD medidos nas soluções em estudo.

Figura 63. Curva padrão do “Equivalente em Ácidos Húmicos” plotada a partir da correlação das concentrações de ácidos húmicos e as respectivas concentrações de DQO solúvel por elas geradas.

Figura 64. Curva padrão do “Equivalente em Ácidos Húmicos” plotada a partir da correlação das concentrações de ácidos húmicos e as respectivas concentrações de COD por elas geradas.

$$[AH](mg\ L^{-1}) = 0,9446 \times DQO\ (mg\ L^{-1}) - 9,1834 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$[AH](ml L^{-1}) = 6,0577 \times COT (ml L^{-1}) - 37,785 \quad (Eq. 12)$$

5.1.2.8.2 Determinação do “equivalente em ácidos húmicos” (Eq.AH) nos afluentes e efluentes.

Antes do início e após o término de cada ensaio, amostras dos afluentes e efluentes de cada condição (LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) foram coletadas para determinar as concentrações de DQO solúvel (amostra filtrada em membrana de 1,2 μm) e COD (amostra com pH corrigido para 2, filtrada em membrana de 0.45 μm e borbulhada).

Uma vez conhecida as concentrações de DQO e COD (determinadas nos tópicos 5.1.2.2 e 5.1.2.3) dos afluentes e efluentes, os valores foram substituídos nas Equações 1 e 2 para obter os Eq. AH dos afluentes, representados por: “ x_1 ”, “ x_2 ”, “ x_3 ” e “ x_4 ”, e dos efluentes que foram chamados de “ y_1 ”, “ y_2 ”, “ y_3 ” e “ y_4 ”. Os coeficientes 1, 2, 3 e 4 representam a condição LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, nessa ordem.

As Tabelas 34 e 35 apresentam os Eq. AH em relação a DQO e COD, respectivamente, para os afluentes e efluentes dos quatros ensaios realizados.

Tabela 34. Valores do Eq.AH, em relação à DQO filtrada, nos afluentes e efluentes.

Ensaio	LAC		LAC/AH		LAC/LIX PT		LAC/LIX BR	
	x_1 (mg L^{-1})	y_1 (mg L^{-1})	x_2 (mg L^{-1})	y_2 (mg L^{-1})	x_3 (mg L^{-1})	y_3 (mg L^{-1})	x_4 (mg L^{-1})	y_4 (mg L^{-1})
BAT 1	732	19	739	66	NA	NA	750	67
BAT 2	951	31	1021	63	NA	NA	1031	95
BAT 3	975	16	1057	45	1120	87	1131	88
BAT AP	975	15	1057	34	1120	80	1131	58

LAC: lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3,4}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3,4}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas; NA: não avaliado.

Tabela 35. Valores do Eq.AH, em relação ao COD, nos afluentes e efluentes.

Ensaio	LAC		LAC/AH		LAC/LIX PT		LAC/LIX BR	
	x₁ (mg L ⁻¹)	y₁ (mg L ⁻¹)	x₂ (mg L ⁻¹)	y₂ (mg L ⁻¹)	x₃ (mg L ⁻¹)	y₃ (mg L ⁻¹)	x₄ (mg L ⁻¹)	y₄ (mg L ⁻¹)
BAT 1	2155	5	2258	29	NA	NA	2331	95
BAT 2	2119	5	2149	17	NA	NA	2246	83
BAT 3	2095	5	2131	11	2210	77	2222	83
BAT AP	2095	5	2131	23	2210	59	2222	71

LAC: lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; x_{1,2,3,4}: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; y_{1,2,3,4}: valor dos Eq.AH efluentes das condições avaliadas; NA: não avaliado.

5.1.2.8.3 Verificação da remoção das substâncias dificilmente biodegradáveis

Uma vez obtido os valores “x₁”, “x₂”, “x₃”, “x₄” e “y₁”, “y₂”, “y₃” e “y₄”, foram determinadas a contribuição em “Equivalentes em Ácidos Húmicos” de material orgânico dificilmente biodegradável que os ácidos húmicos, o lixiviado pré-tratado e o lixiviado bruto conferiram aos afluentes nas condições LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR. Essa contribuição foi designada de Δ_1 , Δ_3 , e Δ_5 , para as três condições respectivamente.

Os valores Δ_1 , Δ_3 , e Δ_5 foram obtidos pela subtração do Eq. AH dos afluentes das soluções mistas (LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR) do da solução controle (lactose) conforme apresentado na Equação 5, 7 e 9. Dessa forma, enfatiza-se que esses valores representam apenas a contribuição de material de difícil biodegradação devido à adição da solução de ácidos húmicos, lixiviado bruto e pré-tratado ao substrato (LAC).

Ao término do tratamento, novamente foi calculada diferença entre os Eq. AH contidos nos efluentes das soluções mistas e do controle, conforme apresentado nas Equações 6, 8 e 10. Os valores obtidos por essa subtração foi denominado de Δ_2 , Δ_4 , e Δ_6 para as condições LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, respectivamente.

Os valores de Δ_2 , Δ_4 , e Δ_6 referem-se ao material orgânico dificilmente biodegradável presentes nos efluentes das soluções mistas devido à adição do AH, LIX PT e LIX BR que resistiram ao tratamento biológico por lodos ativados.

$$x_2 - x_1 = \Delta_1 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$y_2 - y_1 = \Delta_2 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$x_3 - x_1 = \Delta_3 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$y_3 - y_1 = \Delta_4 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$x_4 - x_1 = \Delta_5 \quad (\text{Eq. 9})$$

$$y_4 - y_1 = \Delta_6 \quad (\text{Eq. 10})$$

em que:

Δ_1 : concentração em mg ("Eq. AH") L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição da solução de ácidos húmicos antes do tratamento por lodos ativados;

Δ_2 : concentração em mg ("Eq. AH") L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição da solução de ácidos húmicos após o tratamento por lodos ativados;

Δ_3 : concentração em mg ("Eq. AH") L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição do lixiviado pré-tratado antes do tratamento por lodos ativados;

Δ_4 : concentração em mg ("Eq. AH") L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição do lixiviado pré-tratado após o tratamento por lodos ativados;

Δ_5 : concentração em mg (“Eq. AH”) L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição do lixiviado bruto antes do tratamento por lodos ativados;

Δ_6 : concentração em mg (“Eq. AH”) L^{-1} do material orgânico dificilmente biodegradável presente no substrato (lactose) devido à adição do lixiviado bruto antes do tratamento por lodos ativados;

Em seguida, os valores de Δ_1 e Δ_2 , Δ_3 e Δ_4 e, por ultimo, Δ_5 e Δ_6 foram comparados entre si para, tentativamente, avaliar a degradação, mesmo que parcial, dos ácidos húmicos e dos compostos dificilmente biodegradáveis presentes no lixiviado.

As Tabelas 36 a 43 apresentam os resultados obtidos para os quatro ensaios realizados em batelada. Em todos eles é possível verificar que a eficiência de remoção (REM) em Eq. AH da condição LAC foi de 99 %, o que já era esperado, devido à natureza de fácil biodegradação do substrato utilizado.

A partir desta observação, pode-se afirmar que possivelmente toda concentração em Eq. AH acima daquela observada para a condição controle (LAC), que permaneceu após o tratamento nas demais condições, de fato representa o material de difícil biodegradação presente devido à adição de AH, LIX BR e LIX PT.

A Tabela 36 apresenta os resultados obtidos para o Eq. AH em relação à DQO solúvel para a BAT 1. No entanto, neste caso, o método não foi eficaz, visto que com os resultados obtidos não foi possível realizar o balanço de massa do material de difícil biodegradação que permaneceu após o tratamento.

Esse fato pode ser devido à falhas durante a determinação da DQO, tal como homogeneização inadequada da amostra. Esses imprevistos são um exemplo da fragilidade do método do Eq. AH.

A Tabela 37 apresenta os resultados obtidos para o Eq. AH com o emprego do COD. Neste caso, verifica-se que a contribuição no material de difícil biodegradação no afluente devido a adição da solução de AH na condição LAC/AH foi de 103 mg L^{-1} em Eq.AH e que no efluente esse valor foi reduzido para 24 mg L^{-1} em Eq.AH, o que corresponde a uma remoção de 79 mg L^{-1} em Eq.AH do material dificilmente biodegradável e a uma eficiência de 77 %.

Tabela 36. Estimativa da remoção do material de difícil biodegradação da BAT 1 através do emprego do Eq. AH x DQO.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 1								
Condição Avaliada	DQO_{af} (mg L^{-1})	$Eq.AH_{af}$ ($x_{1,2,3}$) (mg L^{-1} AH)	DQO_{ef} (mg L^{-1})	$Eq.AH_{ef}$ ($y_{1,2,3}$) (mg L^{-1} AH)	$\Delta_{1,3}$ (mg L^{-1} AH)	$\Delta_{2,4}$ (mg L^{-1} AH)	$\Delta_{1,3} - \Delta_{2,4}$ (mg L^{-1} AH)	REM (%)
LAC	785	732	30	19	NA	NA	NA	99
LAC/AH	792	739	80	66	7	47	-	-
LAC/LIX BR	741	691	81	67	-	48	-	-

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Tabela 37. Estimativa da remoção de material dificilmente biodegradável da BAT 1 através do emprego do Eq. AH x COD.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 1								
Condição Avaliada	COD_{af} (mg L^{-1})	$Eq.AH_{af}$ ($x_{1,2,3}$) (mg L^{-1} Eq. AH)	COD_{ef} (mg L^{-1})	$Eq.AH_{ef}$ ($y_{1,2,3}$) (mg L^{-1} Eq. AH)	$\Delta_{1,3}$ (mg L^{-1} Eq. AH)	$\Delta_{2,4}$ (mg L^{-1} Eq. AH)	$\Delta_{1,3} - \Delta_{2,4}$ (mg L^{-1} Eq. AH)	REM (%)
LAC	362	2155	7	5	NA	NA	NA	99
LAC/AH	379	2258	11	29	103	24	79	77
LAC/LIX BR	391	2331	22	95	176	90	86	49

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto;

Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Para a condição LAC/LIX BR, a concentração do material de difícil biodegradação advinda da adição do LIX BR no afluente foi de 176 mg L^{-1} em Eq.AH e no efluente esse valor foi reduzido para 90 mg L^{-1} em Eq.AH. Nessa situação houve uma remoção de 86 mg L^{-1} em Eq.AH do material dificilmente biodegradável, o que significa uma eficiência de 49 %.

De acordo com apresentado, nota-se que a condição LAC/AH apresentou maior eficiência de remoção do que a observada para a condição que recebeu o lixiviado bruto. Tal fato pode estar relacionado à ocorrência de uma matriz orgânica mais complexa no lixiviado bruto e à presença de nitrogênio amoniacal, substância que pode conferir toxicidade à microbiota do sistema.

Pelos resultados obtidos neste primeiro ensaio, observa-se que o sistema de lodos ativados foi capaz de remover aproximadamente 50 % ou mais do material dificilmente biodegradável.

A aplicação da metodologia do Eq. AH na BAT 2, cujas condições avaliadas foram LAC/AH e LAC/ LIX BR, ambas com 2 % em volume da solução contendo material orgânico dificilmente biodegradável, retornou valores consistentes que permitiram realizar o balanço de massa do material de difícil biodegradação tanto quando se utilizou a análise de DQO solúvel como a do COD. Os resultados encontram-se nas Tabelas 38 e 39, respectivamente.

A eficiência de remoção do material de difícil biodegradação para a condição LAC/AH foi semelhante para as duas situações, uma vez que foi verificada uma eficiência de 56 % para o Eq. AH empregando a DQO solúvel e de 60 % quando o COD foi utilizado.

No entanto, os valores obtidos para a condição LAC/LIX BR destoaram entre si, já que a eficiência de remoção foi de 20 % quando a DQO solúvel foi utilizada e de 38 % para o COD.

Na BAT 3 foi avaliada a remoção de material orgânico dificilmente biodegradável das soluções que receberam AH, LIX PT e LIX BR, ambas com a proporção volumétrica de 2 %. Os resultados da avaliação da remoção do material orgânico de difícil biodegradação pelo método do Eq. AH estão apresentados na Tabela 40 e 41.

Tabela 38. Estimativa da remoção do material dificilmente biodegradável da BAT 2 através do emprego do Eq. AH x DQO.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 2								
Condição Avaliada	DQO_{af} (mg L ⁻¹)	$Eq.AH_{af}$ ($x_{1,2,3}$) (mg L ⁻¹ Eq. AH)	DQO_{ef} (mg L ⁻¹)	$Eq.AH_{ef}$ ($y_{1,2,3}$) (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{1,3}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{2,4}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{1,3} - \Delta_{2,4}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	REM (%)
LAC	1017	951	43	31	NA	NA	NA	99
LAC/AH	1091	1021	76	63	70	31	39	56
LAC/LIX BR	1101	1031	110	95	79	63	16	20

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Tabela 39. Estimativa da remoção de material dificilmente biodegradável da BAT 2 através do emprego do Eq. AH x COD.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 2								
Condição Avaliada	COD_{af} (mg L ⁻¹)	$Eq.AH_{af}$ ($x_{1,2,3}$) (mg L ⁻¹ AH)	COD_{ef} (mg L ⁻¹)	$Eq. AH_{ef}$ ($y_{1,2,3}$) (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{1,3}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{2,4}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	$\Delta_{1,3} - \Delta_{2,4}$ (mg L ⁻¹ Eq. AH)	REM (%)
LAC	356	2119	7	5	NA	NA	NA	99
LAC/AH	361	2149	9	17	30	12	18	60

LAC/LIX BR	377	2246	20	83	127	79	48	38
-----------------------	-----	------	----	----	-----	----	----	----

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3,}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3,}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Assim como na BAT 1, também foi observado que a condição LAC/AH da BAT 2 apresentou maior eficiência na remoção de material dificilmente biodegradável ao ser comparada com o resultado obtido para a condição LAC/LIX BR.

Tabela 40. Estimativa da remoção do material orgânico dificilmente biodegradável da BAT 3 através do emprego do Eq. AH x DQO.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 3								
Condição Avaliada	DQO _{af}	Eq.AH _{af} ($x_{1,2,3,4}$)	DQO _{ef}	Eq.AH _{ef} ($y_{1,2,3,4}$)	$\Delta_{1,3,5}$	$\Delta_{2,4,6}$	$\Delta_{1,3,5} - \Delta_{2,4,6}$	REM
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ AH)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(%)
LAC	1042	975	27	16	NA	NA	NA	99
LAC/AH	1129	1057	57	45	82	29	53	65
LAC/LIX PT	1195	1120	102	87	145	71	74	51
LAC/LIX BR	1207	1131	103	88	156	72	84	54

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3,4}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3,4}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Tabela 41. Estimativa da remoção de material orgânico dificilmente biodegradável da BAT 3 através do emprego do Eq. AH x COD.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT 3								
Condição Avaliada	COD _{af}	Eq.AH _{af} ($x_{1,2,3,4}$)	COD _{ef}	Eq.AH _{ef} ($y_{1,2,3,4}$)	$\Delta_{1,3,5}$	$\Delta_{2,4,6}$	$\Delta_{1,3,5} - \Delta_{2,4,6}$	REM
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(%)
LAC	352	2095	6	5	NA	NA	NA	99
LAC/AH	358	2131	8	11	36	6	18	50

LAC/LIX PT	371	2210	19	77	115	73	42	37
LAC/LIX BR	373	2222	20	83	127	78	49	38

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3,4}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3,4}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Neste ensaio observa-se que os valores obtidos quando se empregou a análise de DQO solúvel e COD diferiram entre si. Para a condição LAC/AH em que foi utilizada a DQO solúvel, foi observada uma eficiência de remoção de 65 % do material orgânico dificilmente biodegradável. No entanto, os resultados obtidos pela análise de COD indicaram uma eficiência de remoção de 50 %.

O mesmo aconteceu para as condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, cujos valores obtidos pelo método ao utilizar a DQO solúvel retornaram eficiências de remoção da concentração do material dificilmente biodegradável de 51 e 54 %, enquanto que ao utilizar o COD esses valores foram de 37 e 38 %, respectivamente para as condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR.

Assim como nos ensaios anteriores, também foi verificada a maior eficiência de remoção de material orgânico dificilmente biodegradável para a condição LAC/AH, cujo valor foi de 65 % para a metodologia baseada nos resultados da DQO solúvel e de 50 % quando o COD foi utilizado. As condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR apresentaram resultados semelhantes entre si, cujas remoções foram respectivamente de 51 e 54 % quando se utilizou a DQO solúvel e de 37 e 38 % para o COD.

Os resultados da eficiência de remoção de material orgânico dificilmente biodegradável para o ensaio com aeração prolongada (BAT AP) também

apresentaram diferenças entre os valores obtidos com as análises de DQO solúvel e COD. As Tabelas 42 e 43 apresentam os resultados para a BAT AP.

Para a condição LAC/AH houve uma remoção de 77 % do material quando o emprego do método foi baseado nos resultados obtidos pela análise de DQO solúvel, esta eficiência foi de 50 % quando se utilizou o COD. A condição LAC/AH apresentou o maior desempenho na remoção de material dificilmente biodegradável ao comparar com as demais condições.

Tabela 42. Estimativa da remoção de material dificilmente biodegradável da BAT AP através do emprego do Eq. AH x DQO.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT AP								
Condição Avaliada	DQO _{af}	Eq.AH _{af} ($x_{1,2,3,4}$)	DQO _{ef}	Eq.AH _{ef} ($y_{1,2,3,4}$)	$\Delta_{1,3,5}$	$\Delta_{2,4,6}$	$\Delta_{1,3,5} - \Delta_{2,4,6}$	REM
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(%)
LAC	1042	975	26	15	NA	NA	NA	99
LAC/AH	1129	1057	46	34	82	19	63	77
LAC/LIX PT	1195	1120	94	80	145	65	80	55
LAC/LIX BR	1207	1131	71	58	156	43	113	72

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3,4}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3,4}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Tabela 43. Estimativa da remoção de material dificilmente biodegradável da BAT AP através do emprego do Eq. AH x COD.

Equivalente em Ácidos Húmicos – BAT AP								
Condição Avaliada	COD _{af}	Eq.AH _{af} ($x_{1,2,3,4}$)	COD _{efl}	Eq.AH _{ef} ($y_{1,2,3,4}$)	$\Delta_{1,3,5}$	$\Delta_{2,4,6}$	$\Delta_{1,3,5} - \Delta_{2,4,6}$	REM
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(mg L ⁻¹ Eq. AH)	(%)
LAC	352	2095	7	5	NA	NA	NA	99
LAC/AH	358	2131	10	23	36	18	18	50
LAC/LIX PT	371	2210	16	59	115	54	61	53

LAC/LIX BR	373	2222	18	71	127	66	61	48
---------------	-----	------	----	----	-----	----	----	----

NA: não avaliado; LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto; Rem: eficiência de remoção; $x_{1,2,3}$: valor do Eq.AH nos afluentes das condições avaliadas; $y_{1,2,3}$: valor dos Eq.AH nos efluentes das condições avaliadas.

Nota-se que houve um aumento de 12 % na eficiência de remoção (na situação em que se utilizou a DQO solúvel) neste ensaio de aeração prolongada (50 dias de operação) ao se comparar com o valor obtido na BAT 3 (20 dias de operação). Para os valores baseadas no COD, as eficiências se mantiveram constantes. Dessa forma, nota-se que o aumento do TDH não implicou em aumento significativo na remoção dos compostos orgânicos dificilmente biodegradáveis.

A condição LAC/LIX PT foi a que obteve menor desempenho no ensaio com aeração prolongada. As eficiências de remoção foram de 55 e 53 % para as análises baseadas na DQO solúvel e COD, respectivamente. Ao comparar esses valores com os obtidos na BAT 3, verifica-se um aumento de 4 % na remoção do material dificilmente biodegradável para o balanço baseado nos resultados da DQO, enquanto que para as análises baseadas no COD este valor foi de 16 %.

Os resultados da condição LAC/LIX BR para o ensaio com aeração prolongada apresentaram eficiências de remoção de 72 e 48 % quando se utilizou a DQO solúvel e o COD, respectivamente. Esses resultados representam um aumento de 18 % (DQO solúvel) e de 10 % (COD) na remoção do material dificilmente biodegradável ao se comparar com as eficiências obtidas na BAT 3, cujo tempo de operação foi de 20 dias.

Ao se avaliar os resultados como um todo, algumas observações importantes devem ser consideradas. Entre elas nota-se que, em geral, as eficiências de

remoção observadas quando se empregou o COD se mantiveram inferiores aos valores obtidos pela DQO solúvel.

Tal fato pode ter sido influenciado pela forma como o carbono orgânico foi medido, já que as amostras foram acidificadas até pH 2 e filtradas antes de se realizar as análises. Isto possivelmente removeu por precipitação uma fração considerável dos AH presentes na amostra, o que pode ter interferido nos resultados obtidos pelo Eq. AH.

Além disso, há necessidade de se realizar outros trabalhos que sejam capazes de elucidar qual é a análise mais indicada ao método tentativo do Eq. AH, permitindo a obtenção de resultados cada vez mais consistentes e fidedignos.

Para a condição LAC/AH obteve-se remoção superior a 50 % em todos os ensaios, sendo que esse valor chegou a 77 % na BAT 1 e BAT AP. As eficiências obtidas para a condição LAC/LIX PT e LAC/LIX BR ficaram abaixo das observadas para a LAC/AH.

Assim, de acordo com o método tentativo do Eq. AH, fica evidenciado que o sistema de tratamento biológico por lodos ativados é capaz de degradar parcialmente o material orgânico dificilmente biodegradável. Sendo assim, a hipótese de que ocorre apenas a diluição da carga orgânica não condiz com a realidade observada pelos resultados obtidos nesta pesquisa.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho ajudaram a demonstrar isso, já que nos efluentes não houve ocorrência de bandas características dos ácidos húmicos. Além disso, os resultados obtidos por essa análise também demonstraram que, possivelmente, não ocorreu adsorção de AH no lodo, pois se verificou a ausência de grupos funcionais que caracterizam essa substância de difícil biodegradação nos espectros obtidos.

Em relação às eficiências de remoção obtidas, é válido salientar que elas poderiam ter sido maiores caso houvesse uma maior densidade e diversidade de microrganismos, no entanto isto não ocorreu devido ao fato de que os ensaios foram realizados sem a utilização de um lodo como inóculo. Além disso, a quantidade de carbono no sistema não propiciou ao desenvolvimento satisfatório da biomassa, o que fica evidenciado pela baixa concentração de SSV no tanque de aeração, o que foi discutido no tópico 5.1.2.4.

5.1.3 Nitrogênio

O monitoramento da série de nitrogênio foi realizado semanalmente para se verificar as concentrações de nitrogênio total Kjeldhal, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato.

Dessa forma, foi possível quantificar a contribuição de nitrogênio amoniacal total (NAT) advindo da adição de 2 % em volume de lixiviado. Segundo os dados que estão apresentados nas Tabelas 45, 47 e 49, o aumento de NAT foi de aproximadamente 10 mg L^{-1} para o lixiviado bruto, enquanto que quando se utilizou o lixiviado pré-tratado, foi verificado o aumento de 1 mg L^{-1} em relação à condição controle.

Comparando-se os resultados da série de nitrogênio com os das análises associadas à remoção de matéria orgânica (DQO, DBO e COD) e dos exames microbiológicos, foi possível avaliar se a adição de nitrogênio amoniacal causou efeito inibitório à microbiota do sistema. Além disso, foi averiguada a ocorrência de nitrificação nas condições testadas.

A metodologia empregada para a determinação de nitrito e nitrato foi a mesma utilizada para a determinação desses compostos em água de

abastecimento. No entanto, como se trata de um método espectrofotométrico, ele é susceptível a interferência da cor proveniente da matéria orgânica. Com o objetivo de eliminar tais interferências, as amostras foram diluídas antes da realização das análises.

Em relação à metodologia utilizada para a determinação de nitrogênio amoniacal, é válido ressaltar que ela não é capaz de quantificar isoladamente as concentrações de nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH_3) e do íon amônio (N-NH_4^+). Portanto, o resultado obtido por tal método retorna valores da concentração do nitrogênio amoniacal total (NAT).

Nas Tabelas 44 e 45 estão apresentadas as concentrações iniciais e finais de NTK e NAT, a quantidade removida desses parâmetros durante o tratamento (Δ_{rem}), bem como a sua eficiência de remoção (Rem) para a BAT 1. De acordo com os dados apresentados, é possível verificar que a condição controle obteve maior eficiência na remoção de NTK, com 69 %. As condições LAC/AH e LAC/LIX BR alcançaram a mesma eficiência de remoção, ambas com 63%.

Tabela 44. Eficiência de remoção de nitrogênio total Kjeldhal na primeira batelada.

Condição Avaliada	BAT 1			
	NTK _{afi}	NTK _{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	16	5	11	69
LAC/AH	16	6	10	63
LAC/LIX BR	27	10	17	63

Tabela 45. Eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal total na primeira batelada.

Condição Avaliada	BAT 1			
	NAT _{afi}	NAT _{efl}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(%)
LAC	12	1	11	92
LAC/AH	12	4	8	67
LAC/LIX BR	24	7	17	71

Em relação à remoção de NAT na BAT 1, observa-se que a condição controle obteve o melhor desempenho, com 92 % de eficiência na remoção da concentração desse parâmetro. Por outro lado, na condição LAC/AH foi verificado a menor

eficiência de remoção, com 67 %, enquanto que a condição LAC/LIX BR teve desempenho intermediário e removeu 71 % da concentração de NAT.

Nas Figuras 65, 66 e 67 são apresentados os gráficos com a dinâmica das concentrações de NTK, NAT, nitrito e nitrato monitoradas durante a primeira batelada (BAT 1). Observa-se que a ocorrência de nitrificação foi praticamente nula para todas as condições, o que indica que, possivelmente, a maior remoção de nitrogênio ocorreu por volatilização, devido ao arraste de ar introduzido para o desenvolvimento dos microrganismos aeróbios.

Além disso, ainda é válido salientar que uma fração do nitrogênio disponível tenha sido assimilada pela biomassa dos microrganismos que se desenvolveram na unidade de tratamento.

Os dados obtidos para as concentrações de NTK e NAT da segunda batelada (BAT 2) estão apresentados nas Tabelas 46 e 47. Nesta batelada, a condição LAC/LIX BR foi a que apresentou maior desempenho, com eficiências de remoção de NTK e NAT de 97 %. Por outro lado, a condição controle apresentou desempenho similar à LAC/AH, em que a remoção de NTK ficou em 56 % para LAC e 57 % para LAC/AH. A câmara com a condição controle apresentou 50 % de remoção na concentração de NAT, enquanto que na LAC/AH foi de 63%.

Tabela 46. Eficiência de remoção de nitrogênio total Kjeldhal na segunda batelada.

Condição Avaliada	BAT 2			
	NTK_{afI}	NTK_{efI}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	27	12	15	56
LAC/AH	23	10	13	57
LAC/LIX BR	32	1	31	97

Tabela 47. Eficiência da remoção de nitrogênio amoniacal total da segunda batelada.

Condição Avaliada	BAT 2			
	NAT_{afI}	NAT_{efI}	Δ_{rem}	Rem
	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(%)
LAC	18	9	9	50
LAC/AH	19	7	12	63
LAC/LIX BR	29	1	28	97

Os gráficos com o comportamento das concentrações de NTK, NAT, nitrito e nitrato para cada condição (LAC, LAC/AH e LAC/LIX BR) durante a segunda batelada estão apresentados nas Figuras 68, 69 e 70.

De acordo com os gráficos apresentados, é possível verificar a nitrificação nas três condições. A condição controle foi a que menos conseguiu converter NAT à nitrato, uma vez que apenas 13 % do NAT foi oxidado à nitrato. Atenção especial é dada à LAC/LIX BR, em que praticamente todo nitrogênio amoniacal foi convertido a nitrito e nitrato. No entanto, verificou-se que houve inibição da nitrificação nessa condição, uma vez que o nitrito não foi oxidado a nitrato, ocasionando o seu acúmulo no tanque de aeração do reator.

Segundo Ferreira (2000), o acúmulo de nitrito ocorre quando a taxa de formação de nitrato é superada pela taxa de geração dos nitritos. Essa condição pode ocorrer quando as bactérias nitrificantes estão em adaptação ou durante sua inoculação.

Além disso, ainda de acordo com Ferreira (2000), o ganho energético advindo da oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrito é maior que o ganho obtido pela oxidação do nitrito a nitrato. Ao assumir que a produção celular é diretamente proporcional à energia obtida por essas reações, é de se esperar que seja observada uma população maior de bactérias que convertam nitrogênio amoniacal para nitrito do que aquelas que convertam nitrito a nitrato. Assim, o acúmulo de nitrito observado pode ter ocorrido devido à impossibilidade de estabelecimento da população de bactérias que convertam nitrito a nitrato.

Dada a rápida biodegradabilidade da lactose e o maior tempo exigido para que essa população de bactéria se desenvolva, pode ser que a lactose tenha sido

consumida antes que a população de bactérias nitrificantes tenha se estabelecido de forma harmônica.

Nas demais condições, LAC e LAC/AH, embora tenha sido observada a ocorrência de nitrificação, ela não foi a maior responsável pela remoção de nitrogênio amoniacal. Assim como na BAT 1, provavelmente o maior responsável pelo decaimento dessa fração do nitrogênio foi o arraste pelo ar.

A terceira batelada foi realizada com duração total de 50 dias, permitindo verificar se o maior tempo de permanência das misturas no reator resultaria em melhores eficiências na remoção das concentrações de matéria orgânica.

Nas Tabelas 48 e 49, respectivamente, estão apresentadas as concentrações de NTK e NAT obtidas para o TDH de 20 e 50 dias.

Tabela 48. Eficiência de remoção de nitrogênio total Kjeldhal na terceira batelada com aeração prolongada.

Condição Avaliada	BAT 3 / Aeração Prolongada						
	NTK_{afi} ($mg\ L^{-1}$)	NTK_{eff20} ($mg\ L^{-1}$)	NTK_{eff50} ($mg\ L^{-1}$)	Δ_{rem20} ($mg\ L^{-1}$)	Δ_{rem50} ($mg\ L^{-1}$)	Rem_{20} (%)	Rem_{50} (%)
LAC	30	12	6	18	24	60	80
LAC/AH	30	10	4	20	26	67	87
LAC/LIX PT	38	11	5	27	33	71	87
LAC/LIX BR	51	16	6	35	45	69	88

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado, LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

Tabela 49. Eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT) na terceira batelada com aeração prolongada.

Condição Avaliada	BAT 3 / Aeração Prolongada						
	NAT_{afi} ($mg\ L^{-1}$)	NAT_{eff20} ($mg\ L^{-1}$)	NAT_{eff50} ($mg\ L^{-1}$)	Δ_{rem20} ($mg\ L^{-1}$)	Δ_{rem50} ($mg\ L^{-1}$)	Rem_{20} (%)	Rem_{50} (%)
LAC	28	10	4	18	24	64	86
LAC/AH	30	10	3	20	26	67	87
LAC/LIX PT	29	10	5	19	24	66	83

LAC/LIX BR	36	9	4	27	32	75	89
LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado, LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.							

De acordo com a Tabela 48, a melhor eficiência de remoção de NTK para o TDH de 20 dias foi a de 71 % para a LAC/LIX PT. As condições de LAC/AH e LAC/LIX BR apresentaram remoções semelhantes, cujos valores foram 67 e 69 %, respectivamente. A condição controle (LAC) foi a que retornou a menor eficiência, com apenas 60 %.

A ampliação do TDH para 50 dias foi responsável por incrementar a eficiência de remoção de NTK em aproximadamente 20 % em todas as condições avaliadas.

De acordo com a Tabela 49, é possível notar que a dinâmica da remoção do nitrogênio amoniacal total (NAT) foi similar ao do NTK, e que o TDH de 50 dias acarretou um aumento de 22, 20, 17 e 14% para a LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, respectivamente.

As Figuras 71, 72, 73 e 74 apresentam a dinâmica das concentrações de NTK, NAT, nitrito e nitrato para um TDH de 20 dias, enquanto que as Figuras 75, 76, 77 e 78 apresentam o comportamento para o TDH de 50 dias.

Ao analisá-las é possível observar que a nitrificação foi praticamente ausente durante toda a terceira batelada (BAT 3), sendo que uma maior intensidade foi observada no vigésimo dia para as condições LAC/AH, LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, cujas concentrações de nitrato foram de respectivamente 1,73, 1,48 e 1,40 mg L⁻¹. O aumento do TDH para 50 dias não propiciou o aumento da nitrificação.

De modo geral, ao comparar os resultados obtidos nas três bateladas e para a aeração prolongada, nota-se que a remoção de nitrogênio, com exceção da BAT 1, foi menor para a condição controle. Além disso, de maneira geral, não foi possível

observar a ocorrência significativa de nitrificação, o que possivelmente indica que o arraste por ar foi o maior responsável pela remoção do nitrogênio amoniacal.

Além disso, nas análises realizadas de espectroscopia de infravermelho, foi constatada a possível presença de etanol nas câmaras de reação, segundo citado por Ferreira (2000), esse composto pode inibir a nitrificação.

Figura 65. Variação das formas de nitrogênio na BAT 1 para a condição LAC.

Figura 66. Variação das formas de nitrogênio na BAT 1 para a condição LAC/AH.

Figura 67. Variação das formas de nitrogênio na BAT 1 para a condição LAC/LIX BR.

Figura 68. Variação das formas de nitrogênio na BAT 2 para a condição LAC.

Figura 69. Variação das formas de nitrogênio na BAT 2 para a condição LAC/AH.

Figura 70. Variação das formas de nitrogênio na BAT 2 para a condição LAC/LIX BR.

Figura 71. Variação das formas de nitrogênio na BAT 3 para a condição LAC.

Figura 73. Variação das formas de nitrogênio na BAT 3 para a condição LAC/PT.

Figura 72. Variação das formas de nitrogênio na BAT 3 para a condição LAC/AH.

Figura 74. Variação das formas de nitrogênio na BAT 3 para a condição LAC/LIX BR.

Figura 75. Variação das formas de nitrogênio na BAT AP para a condição LAC.

Figura 76. Variação das formas de nitrogênio na BAT AP para a condição LAC/AH.

Figura 77. Variação das formas de nitrogênio na BAT AP para a condição LAC/PT.

Figura 78. Variação das formas de nitrogênio na BAT AP para a condição LAC/BR.

5.1.4 Microscopia de campo claro

O objetivo do monitoramento do lodo produzido ao longo das bateladas foi acompanhar a sucessão microbiológica e verificar se a adição de ácidos húmicos e do lixiviado bruto e pré-tratado causaria algum tipo de toxicidade aos microrganismos.

Para tanto, amostras do lodo eram coletadas semanalmente para realização de microscopia de campo claro. Durante as observações microscópicas, as morfologias visualizadas eram identificadas e classificadas em uma escala de frequência de acordo com sua ocorrência em: ausentes (-), baixa frequência (+), média frequência (++) e alta frequência (+++).

Essa escala de frequência tem um caráter um tanto quanto subjetivo, visto que a frequência de ocorrência de um indivíduo pode variar de acordo com a sensibilidade do avaliador. Além disso, esse método está sujeito a resultados que pode não condizer com a realidade do sistema como um todo, uma vez que a amostra de lodo analisada pode não ser representativa. Os resultados obtidos para os quatro ensaios então apresentados nas Tabelas 50, 51, 52 e 53.

Segundo Agra (2009), a população microbiana de um reator de lodo ativado é altamente especializada, sendo que a qualidade do afluente e a taxa de crescimento dos diferentes microrganismos determinam os grupos que constituem a população do lodo. Elevada abundância e biodiversidade estão relacionadas a ambientes com pouco estresse e grande estabilidade (Oliveira, Araújo e Fernandes, 2009).

No entanto, no presente trabalho não foi verificada uma alta densidade e diversidade de microrganismos. A utilização de praticamente uma única fonte de carbono (lactose) e a não utilização de um lodo como inóculo podem ter colaborado para tal resultado.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 50, 51, 52 e 53, nota-se que a primeira semana de operação é caracterizada pela presença de bactérias em suspensão, protozoários ciliados e flagelados. A ocorrência desses indivíduos é decorrente da grande quantidade de material orgânico dissolvido no meio.

Tortora *et al.* (2002) afirmam que as bactérias removem a DBO durante a depuração da matéria orgânica, além de possuírem a capacidade de se aglomerar em unidades estruturais como flocos, biofilmes ou grânulos e realizar processos de amonificação, nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo.

A partir do sétimo dia, foi detectada a presença de levedura (espécie de fungo) em todas as condições dos ensaios realizados. A característica das águas residuárias que foram utilizadas pode ter favorecido o aparecimento dessa morfologia, visto que foi um meio rico em carboidrato.

Embora o metabolismo da maioria das leveduras seja de caráter anaeróbio, há as que conseguem se estabelecer em ambientes aeróbios (Boulton *et al.*, 1999; Jackson, 2008) tal como a estudada por Diniz (2009) para a fermentação da lactose em condições aeróbias.

Outro fator que contribui para a proliferação de fungos é a escassez de nutrientes e o baixo pH, no entanto esses parâmetros foram monitorados e mantidos sob controle durante todo o processo.

Nas observações realizadas no sétimo e no décimo quarto dia foi verificada uma maior diversidade de indivíduos, destacando-se a presença de protozoários, observados em todas as condições.

Os protozoários são indivíduos eucarióticos de vida livre, que se movimentam entre os flocos, alimentando-se de bactérias dispersas. São importantes no controle

populacional de bactérias, o que evita a formação de flocos com baixa capacidade de sedimentação. Sua presença indica aeração adequada (Dubber e Gray, 2009; Silva e Mara, 1979).

Ao final da batelada, no vigésimo dia, foi observada a redução da diversidade da comunidade microbiana em todas as condições, tal fato pode estar relacionado à escassez de alimento, uma vez que nesse estágio a maior quantidade do material orgânico já havia sido consumida.

Durante os ensaios raramente foi observada a presença de indivíduos nitrificantes. De acordo com Barnes e Bliss (1983), a taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes, principalmente as *Nitrossomonas*, é menor do que a dos responsáveis pela redução da matéria carbonácea. Dessa forma, o tempo de retenção celular, ou a idade do lodo, deve ser calculado em função dos organismos nitrificantes a fim de manter seu desenvolvimento dentro do sistema.

Embora tenha se trabalhado com uma idade do lodo elevada (20 dias e 50 dias para o ensaio com aeração prolongada), as características do substrato podem ter dificultado o estabelecimento de bactérias nitrificantes. Dada a rápida decomposição da lactose, pode ser que esta fonte de carbono tenha se esgotado antes do tempo hábil para estabelecimento dessa população de indivíduos.

De forma geral, não foi observada diferença significativa na diversidade das populações microbianas entre as condições avaliadas.

Em relação aos flocos observados, houve a predominância de flocos pequenos. Jordão *et al.* (1997) relatam que a presença de flocos pequenos pode ser causada por cargas orgânicas muito baixas, muita agitação no tanque de aeração, presença de substâncias tóxicas e compostos complexos e recalcitrantes.

Exceto o excesso de aeração, as demais condições citadas por Jordão *et al.* (1997) podem ter sido a causa da predominância de flocos pequenos (Figura 79) durante os experimentos realizados.

Figura 79. Flocos formados na unidade de lodos ativados em escala de bancada.

Figura 80. Hifa.

Um fato que chamou a atenção foi que no período de aeração prolongada foi observada a ocorrência de hifas (Figura 80) em algumas condições, conforme apresentado na Tabela 52. Isto pode estar relacionado à escassez de nutrientes que o ambiente se encontrava nesse estágio avançado do tratamento. Segundo McKinney (1962), essas espécies tem seu crescimento favorecido pelas altas concentrações de carboidratos, pH baixo e deficiência nutricional.

As Figuras 81 a 92 apresentam morfologias observadas durante os exames de microscopia do lodo produzido ao longo da operação do sistema.

Figura 81. Protozoário rizópode.

Figura 84. Levedura.

Figura 82. Bactérias filamentosas.

Figura 85. Rotífero.

Figura 83. Bactérias em suspensão.

Figura 86. Protozoário pedunculado fixo.

Figura 87. Protozoário pedunculado fixo.

Figura 90. Protozoário ciliado rastejante.

Figura 88. Rotíferos.

Figura 91. Nematóide.

Figura 89. Protozoário flagelado.

Figura 92. Visão geral de um floco.

Tabela 50. Caracterização microbiológica da BAT 1.

Microrganismos	Dia 0			Dia 7			Dia 14			Dia 20		
	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR
<i>Bactérias isoladas</i>	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++	++	++
<i>Bactérias filamentosas</i>	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
<i>Protozoário rizópode</i>	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+
<i>Protozoário flagelado</i>	+++	+++	+++	-	++	++	++	+++	++	++	++	++
<i>Prot. ciliado livre</i>	+	++	+	+	+	-	+	+	+	+	-	+
<i>Prot. fixo</i>	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	+
<i>Cisto de protozoário</i>	+	+	+	++	+++	+	+	++	+	++	+	++
<i>Rotífero</i>	-	-	-	-	-	-	++	+	+	+++	++	++
<i>Nematóide</i>	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	-
<i>Levedura</i>	-	-	-	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<i>Ovo de Verme</i>	-	-	-	+	-	-	+	+	-	+	+	-
<i>Begiatoa</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Hifa</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: - Ausentes; +: Baixa frequência; ++: Média frequência; +++: Elevada frequência. LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

Tabela 51. Caracterização microbiológica da BAT 2.

Microrganismos	Dia 0			Dia 7			Dia 14			Dia 20		
	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR	LAC	LAC/ AH	LAC/LIX BR
<i>Bactérias isoladas</i>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	++
<i>Bactérias filamentosas</i>	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
<i>Protozoário rizópode</i>	-	-	-	-	+	++	+	+	-	+	-	-
<i>Protozoários flagelados</i>	+++	+++	+++	++	++	+	+	+++	++	+	++	+++
<i>Prot. ciliados livres</i>	+	++	+	+	++	+	+	++	++	+	-	-
<i>Prot. fixo</i>	-	-	-	+	-	+	+	+	+	-	-	++
<i>Cisto de protozoário</i>	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+
<i>Rotíferos</i>	-	-	-	-	-	-	++	-	+	+++	+	+
<i>Nematóide</i>	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+
<i>Levedura</i>	-	-	-	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<i>Ovo de Verme</i>	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+
<i>Begiatoa</i>	-	-	-	-	-	-	+	-	-	++	-	-
<i>Hifa</i>	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	+	-

Legenda: - Ausentes; +: Baixa frequência; ++: Média frequência; +++: Elevada frequência. LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

Tabela 52. Caracterização microbiológica da BAT 3.

Microrganismos	Dia 0				Dia 7				Dia 14				Dia 20			
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR
<i>Bactérias isoladas</i>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++
<i>Bactérias filamentosas</i>	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
<i>Protozoário rizópode</i>	-	+	++	+	+	++	-	-	++	+	+++	++	-	-	-	-
<i>Protozoário flagelado</i>	+++	+++	++	+++	+	+	++	+++	+	+	++	+++	++	+	+++	++
<i>Prot. ciliado livre</i>	+	++	+	+	++	++	+	++	++	++	++	+++	-	-	-	-
<i>Prot. Ciliado Pedunculado</i>	-	-	-	-	++	++	++	+	+++	+++	++	++	+	-	-	-
<i>Prot. fixos</i>	-	-	-	-	++	++	++	+	+++	+++	++	++	+	-	-	-
<i>Cisto de protozoário</i>	+	+	+	+	+	+	++	+	+	++	+++	++	-	-	-	-
<i>Rotíferos</i>	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+++	+	+	+
<i>Nematóide</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
<i>Levedura</i>	-	-	-	-	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++	++	++
<i>Ovo de Verme</i>	-	-	-	-	+	+	+	+	+	++	++	++	++	+	+	+
<i>Hifa</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: - Ausentes; +: Baixa frequência; ++: Média frequência; +++: Elevada frequência. LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

Tabela 53. Caracterização microbiológica da batelada com aeração prolongada.

Microrganismos	Dia 35				Dia 50			
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT	LAC/LIX BR
<i>Bactérias isoladas</i>	+++	++	+++	+++	++	++	+++	++
<i>Bactérias filamentosas</i>	+	+	+	+	-	+	-	+
<i>Protozoários rizópodos</i>	-	-	-	-	++	-	+	-
<i>Protozoários flagelados</i>	+	-	+	+++	++	+++	+++	+++
<i>Prot. ciliados livres</i>	-	-	-	-	+	-	+	-
<i>Prot. fixos</i>	-	-	-	-	-	+	+	+
<i>Cistos de protozoários</i>	+	-	+	+	+	-	-	+
<i>Rotíferos</i>	+	+	-	+	++	-	++	+++
<i>Nematóides</i>	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Levedura</i>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<i>Ovo de Verme</i>	+	+	+	+	+	-	-	+
<i>Begiatoa</i>								
<i>Hifa</i>	+	+	-	-	+	-	-	+

Legenda: - Ausentes; +: Baixa frequência; ++: Média frequência; +++: Elevada frequência. LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado; LAC/LIX BR: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto.

5.1.5 PCR-DGGE

Os resultados da PCR/DGGE permitiram avaliar as alterações ocorridas na população de bactéria e de microrganismos eucariontes devido às mudanças nas condições operacionais empregadas.

Foram avaliadas quatro situações, são elas: o lodo da condição que continha unicamente lactose e que fora submetida ao tratamento por 20 dias (1); o lodo da condição que recebeu lactose e 2 % em volume de lixiviado pré-tratado cujo período de tratamento foi de 20 dias (2); o lodo da condição que recebeu lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto, cujo período de tratamento foi de 20 dias (3); e o lodo da condição que recebeu lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado cujo período de tratamento foi de 50 dias (4).

A princípio também se tentou avaliar a diversidade das comunidades microbianas que se desenvolveram na condição LAC/AH (lactose com 2 % em volume de uma solução contendo ácidos húmicos), no entanto não foi obtido sucesso na extração de DNA.

De acordo com Balázs *et al.* (2012), o sucesso de uma análise de PCR-DGGE está intimamente relacionada com a pureza e quantidade de DNA extraído de uma amostra. Porém, a eficiência da extração do DNA é dependente da natureza da amostra e do procedimento de extração escolhido. Balázs *et al.* (2012) afirmam que algumas substâncias possuem efeito inibitório sobre a PCR, dentre essas substâncias encontra-se os ácidos húmicos. Dessa forma, o insucesso da análise de PCR-DGGE obtido para a condição LAC/AH pode ser atribuído à elevada concentração de ácidos húmicos presente nessa amostra.

O dendrograma obtido para o domínio bactéria está apresentado na Figura 93. De acordo com o coeficiente de Pearson, a comunidade que se estabeleceu em

1 (controle – LAC) apresentou 79 % de similaridade com o 2 (LAC/LIX PT submetida a 20 dias de tratamento); para a condição 3 (LAC/LIX BR submetida a 20 dias de tratamento) o coeficiente de similaridade foi de 77 % em relação às condições 1 e 2; e para a condição 4 (LAC/LIX PT submetida a 50 dias de tratamento) a similaridade foi de 73 % quando comparada com a da condição 2 e 3.

Figura 93. Dendrograma baseado no coeficiente de similaridade de Pearson a partir do padrão de bandas do DGGE para o domínio bactéria. 1: Lactose mantida sob tratamento por 20 dias; 2: Lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 20 dias; 3: Lactose mais 2 % em volume de lixiviado bruto mantidos sob tratamento por 20 dias; 4: Lactose mais 2 % em volume de lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 50 dias.

A maior similaridade para o domínio bactéria ocorreu entre a condição 1 (LAC com 20 dias de tratamento) e a condição 2 (LAC/LIX PT com 20 dias de tratamento), o que pode ter colaborado para tal resultado foi o menor efeito toxicológico do lixiviado pré-tratado, já que este apresenta menores concentrações de nitrogênio amoniacal.

A similaridade observada entre o controle e a condição que recebeu 2 % de lixiviado bruto (3) foi menor quando se comparou com aquela que recebeu 2 % de lixiviado pré-tratado. O maior conteúdo de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado bruto pode ter colaborado para essa menor similaridade.

A menor similaridade da condição 4 (LAC/LIXPT submetida a 50 dias de tratamento) pode ser atribuída ao maior período em que ela ficou submetida ao tratamento quando comparada com as demais. Isso pode ter colaborado para que a população dessa condição tenha tido uma dinâmica diferenciada das demais devido

às limitações do substrato nessa fase do tratamento. A escassez de carbono orgânico para alimentação de organismos heterotróficos pode ter sido um dos fatores que contribuíram para essa menor similaridade.

A Figura 94 apresenta o dendrograma obtido para o domínio eucaria. As condições que apresentaram maior similaridade entre si foi a 2 (LAC/LIXPT submetida a 20 dias de tratamento) e a 3 (LAC/LIXBR submetida a 20 dias de tratamento), cujo o coeficiente foi de 82 %. A condição 1 (controle – LAC submetida a 20 dias de tratamento) apresentou um coeficiente de similaridade de 55 % em relação às condições 2 e 3. E, assim como observado para o domínio bactéria, a condição 4 foi a que obteve menor similaridade (16 %) em relação à condição 1 e 3.

A alteração na composição do substrato (LAC) em virtude da adição do lixiviado bruto e pré-tratado pode ter conferido condições (fonte diferenciada de alimento, por exemplo) que propiciaram a ocorrência de indivíduos eucariontes diferentes daqueles observados na condição controle. Dessa forma, a maior similaridade entre as condições que receberam lixiviado bruto e pré-tratado pode ter sido favorecida por isso.

Figura 94. Dendrograma baseado no coeficiente de similaridade de Pearson a partir do padrão de bandas do DGGE para o domínio eucaria. 1: Lactose mantida sob tratamento por 20 dias; 2: Lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 20 dias; 3: Lactose mais 2 % em volume de lixiviado bruto mantidos sob tratamento por 20 dias; 4: Lactose mais 2 % em volume de lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 50 dias.

A menor similaridade da condição 4 (LAC/LIXPT submetida a 50 dias de tratamento) com as demais condições pode ser atribuída ao maior período em que esta ficou submetida ao tratamento, o que pode ter contribuído para o estabelecimento de uma população com dinâmica diferenciada daquelas que se instalaram nas condições que ficaram sob tratamento por um período de 20 dias.

Em relação à diversidade, os índices de Shannon-Wiener obtidos para cada situação estão apresentados na Tabela 54. A condição que apresentou maior diversidade foi a controle, cujo valor do índice foi de 5,4; em seguida tem-se a condição LAC/LIX BR, que apresentou um índice de 3,4; a condição LAC/LIX PT obteve um índice de 3,1 e, por último, a condição que apresentou menor diversidade foi a LAC/LIX PT₅₀, cujo valor foi de 2,0.

Tabela 54. Valores do Índice de Shannon-Wiener obtidos para as condições avaliadas.

Condição	Índice de Shannon-Wiener (H)
LAC	5,4
LAC/LIX PT	3,1
LAC/LIX BR	3,4
LAC/LIX PT₅₀	2,0

LAC: Lactose mantida sob tratamento por 20 dias; LAC/LIX PT: Lactose e lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 20 dias; LAC/LIX BR: Lactose e lixiviado bruto mantidos sob tratamento por 20 dias; LAC/LIX PT₅₀: Lactose e lixiviado pré-tratado mantidos sob tratamento por 50 dias.

A maior diversidade observada no controle pode ser atribuída à ausência de substâncias tóxicas (como o nitrogênio amoniacal, por exemplo) e de difícil biodegradação. O índice de diversidade de Shannon apresentou valores similares entre as condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR, o que pode ser um indício de que a

adição do lixiviado bruto, mesmo com sua maior concentração de material dificilmente biodegradável e amônia, não interferiu negativamente na biomassa dos reatores.

A menor diversidade observada na condição LAC/LIX PT₅₀ provavelmente ocorreu devido ao longo período em que esta permaneceu sob tratamento. A escassez de alimento no estágio final pode ter levado ao desaparecimento de algumas espécies mais sensíveis a ambientes com pouca disponibilidade de fontes nutricionais.

Os resultados obtidos pelo índice de Shannon-Wiener diferiram daqueles encontrados pelo exame de microscopia óptica, uma vez que, de acordo com este último, a diversidade dos microrganismos observados não variou significativamente de uma condição para outra. No entanto, devido a maior confiabilidade das análises que envolvem técnicas de biologia molecular, tal como o DGGE, acredita-se que os resultados obtidos por essa técnica sejam mais fidedignos.

5.2 Ensaio com fluxo contínuo

O ensaio realizado no reator de lodos ativados em escala de bancada operado em fluxo contínuo teve a duração de 20 dias. Antes de iniciar o tratamento, uma solução de lactose com volume total de 50 L, produzida segundo as instruções apresentadas no tópico 4.1.1, ficou mantida 20 dias sob aeração.

Durante esse período foi realizado o monitoramento microbiológico semanalmente para identificar quando a solução estaria estabilizada, ou seja, no momento em que fosse observada a presença de indivíduos como rotíferos que são indicadores de uma adequada depuração do efluente.

Uma vez estabilizado, o efluente foi utilizado na partida do reator operado em fluxo contínuo. A Tabela 55 apresenta as morfologias, bem como a frequência de ocorrência dos microrganismos observados no efluente ao final do vigésimo dia.

O exame microbiológico por microscopia de campo claro apresentou a presença de indivíduos como rotíferos, que são indicadores de um sistema cujo material orgânico já tenha sido estabilizado (consumido pelos microrganismos).

Tabela 55. Morfologias encontradas no efluente utilizado para dar partida no reator em escala de bancada de lodos ativados operado em regime de fluxo contínuo.

Microrganismos	Efluente de lactose utilizado como inóculo
<i>Bactérias isoladas</i>	++
<i>Bactérias filamentosas</i>	-
<i>Protozoários rizópodos</i>	++
<i>Protozoários flagelados</i>	+
<i>Prot. ciliados livres</i>	+
<i>Prot. fixos</i>	-
<i>Cistos de protozoários</i>	-
<i>Rotíferos</i>	+++
<i>Nematóides</i>	-
<i>Levedura</i>	++
<i>Ovo de Verme</i>	++
<i>Hifa</i>	-

Legenda: - Ausentes; +: Baixa frequência; ++: Média frequência; +++: Elevada frequência.

Apesar de conter indivíduos indicadores de um sistema estável, esse efluente obteve uma baixa concentração de SSV, cujo valor foi de apenas 25 mg L⁻¹. Jordão e Pessoa (2009) citam que a concentração de SSV na câmara de aeração de um sistema de lodos ativados seja mantida em 3000 mg L⁻¹.

A baixa concentração de SSV possivelmente colaborou para que os resultados de remoção de matéria orgânica e nitrogênio não fossem satisfatórios, conforme será apresentado e discutido a seguir.

A Tabela 56 apresenta DBO medidas semanalmente no efluente do reator durante o período de operação (20 dias). Ao comparar as concentrações finais obtidas neste ensaio com as dos ensaios em batelada, verifica-se que a DBO remanescente foi superior para o ensaio com regime de fluxo contínuo.

Tabela 56. Comportamento da concentração semanal da DBO no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas – Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	528	625	522
7	191	200	517
14	90	163	131
20	99	145	145
Rem (%)	81	77	72

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

Para os ensaios realizados em batelada, a menor remoção de DBO ocorreu na primeira batelada (BAT 1) para a condição LAC/AH, cuja concentração final foi de 8 mg L⁻¹. Enquanto que para o ensaio realizado em fluxo contínuo, a maior remoção ocorreu para a condição controle (LAC), que apresentou DBO final de 99 mg L⁻¹. As outras duas condições, LAC/AH e LAC/LIX PT apresentaram a mesma DBO final, cujo valor foi de 145 mg L⁻¹.

Nota-se que o melhor resultado para a remoção da concentração de DBO ficou aproximadamente dez vezes maior do que a menor eficiência ocorrida na para os ensaios em batelada.

As Tabelas 57 e 58 apresentam a DQO bruta e DQO solúvel, respectivamente. Assim como ocorreu para a DBO, esses parâmetros se

mantiveram com valores muito acima daqueles observados nos ensaios em batelada.

Tabela 57. Comportamento de DQO bruta medida semanalmente no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas – Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	1057	1173	1194
7	613	495	666
14	258	426	412
20	279	454	412
Rem (%)	74	61	65

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

Tabela 58. Comportamento da concentração semanal de DQO solúvel no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas – Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	1003	1117	1147
7	565	409	574
14	175	213	182
20	143	293	198
Rem (%)	86	73	83

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

O maior valor de DQO bruta para os ensaios em batelada foi de 135 mg L⁻¹ para a condição LAC/AH na BAT 1, enquanto que para a DQO solúvel foi de 110 mg L⁻¹ para a condição LAC/LIX BR na BAT 2.

Como pode ser observada na Tabela 57, a melhor eficiência de remoção foi para a LAC, que reduziu em 74 % a concentração da DQO, o que correspondeu a uma concentração final de 279 mg L⁻¹.

Por outro lado, a condição que apresentou menor eficiência de remoção foi a LAC/AH, com 61 %. A DQO bruta remanescente foi de 454 mg L⁻¹, valor quase 40 % superior ao observado para a condição controle.

A condição LAC/LIX PT apresentou resultado intermediário comparado às duas outras situações (LAC e LAC/AH). Os valores de eficiência de remoção e DQO remanescente foram de 65 % e 412 mg L⁻¹, respectivamente.

De acordo com a Tabela 58, a condição LAC apresentou eficiência de 86 % na remoção da DQO solúvel, valor maior do que aqueles observados para LAC/AH e LAC/LIX PT, cujas remoções foram de 73 e 83 %, respectivamente. A DQO solúvel final para a LAC foi de 143 mg L⁻¹, enquanto que da LAC/AH ficou em 293 mg L⁻¹ e a da LAC/LIX PT foi de 198 mg L⁻¹.

A Tabela 59 apresenta os resultados do COT. Para a determinação desse parâmetro as amostras foram apenas filtradas em membranas de 0,45 µm e não houve a correção do pH para 2, de forma a evitar a precipitação dos ácidos húmicos.

Para esse parâmetro as eficiências de remoção e concentração final também ficaram muito aquém daquelas obtidas para os ensaios em batelada. A maior concentração de COD para os ensaios em bateladas foi de 22 mg L⁻¹ na BAT 1 para a condição LAC/LIX BR.

No ensaio em regime de fluxo contínuo, a melhor eficiência foi de 65 % para a condição controle, seguida de 55 % para LAC/LIX PT e, por último, 51 % para LAC/AH, o que correspondeu a concentrações de COT remanescentes de 114, 157 e 164 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 59. Comportamento da concentração semanal de COT no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas - Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	325	334	347
7	217	267	284
14	193	233	217
20	114	164	157
Rem (%)	65	51	55

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

A Tabela 60 e 61 apresentam as concentrações de NTK e N-NH₃⁺ que foram monitoradas semanalmente durante os 20 dias em que a unidade foi operada. Os resultados apresentados para o dia 1 correspondem às características dos afluentes que foram submetidos ao tratamento.

Tabela 60. Comportamento da concentração semanal de NTK no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas – Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	38	32	41
7	29	16	22
14	20	23	24
20	27	29	28
Rem (%)	28	9	32

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

De acordo com o apresentado na Tabela 60, nota-se que as eficiências de remoção de NTK ficaram abaixo daquelas observadas para os ensaios em batelada.

Para o sistema operado em fluxo contínuo, as eficiências de remoção das condições LAC, LAC/AH, LAC/LIX PT foram de 28, 9 e 32 %, respectivamente.

Tabela 61. Comportamento da concentração semanal de N-NH_3^- no sistema operado em fluxo contínuo.

Tempo de Operação	Condições Avaliadas – Contínuo		
	LAC	LAC/AH	LAC/LIX PT
(Dia)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)
1	8	9	8
7	8	5	8
14	2	1	2
20	2	3	1
Rem (%)	75	66	87

LAC: solução de lactose; LAC/AH: mistura de lactose com 2 % em volume de ácidos húmicos; LAC/LIX PT: mistura de lactose com 2 % em volume de lixiviado pré-tratado.

As concentrações finais desse parâmetro se mantiveram alta, com valores de 27, 29 e 28 mg L⁻¹ para as condições LAC, LAC/AH e LAC/LIX PT.

Na Tabela 61 estão os resultados referentes às concentrações de nitrogênio amoniacal. A melhor eficiência foi observada para a LAC/LIX PT, cuja remoção foi de 87 % da concentração de nitrogênio amoniacal, o que implicou em um efluente com 1 mg L⁻¹ de N-NH_3^- .

A segunda melhor eficiência ocorreu na condição controle, cuja remoção foi de 75 %, o que correspondeu a um efluente com 2 mg L⁻¹ de N-NH_3^- . A menor remoção foi observada para a condição LAC/AH, com 66 %, o que correspondeu a um efluente com concentração final de 3 mg L⁻¹.

Nos ensaios em batelada foi verificado que a ocorrência de nitrificação foi praticamente nula, o que indica que a remoção de nitrogênio se deu, possivelmente, por arraste de ar. No entanto, os ensaios em batelada tiveram TDH de 20 dias, enquanto que para o contínuo esse tempo foi de apenas 24 horas. Dessa forma, o

tempo em que o efluente ficou sob efeito de aeração foi menor, o que pode ter refletido em menores remoções de nitrogênio por arraste de ar.

O comportamento da concentração de sólidos suspensos para o ensaio realizado com fluxo contínuo está apresentado nas Figuras 96, 97 e 98. Nelas ficam evidenciado a baixa concentração de sólidos suspensos voláteis durante todo o período de tratamento.

Ao observar as Figuras 95, 96 e 97, nota-se que no décimo quarto dia foi atingido o valor máximo desse parâmetro para as três situações em estudo, sendo que a que obteve maior concentração foi a LAC/AH, cujo valor foi de 354 mg L^{-1} . A condição LAC/LIX PT alcançou 210 mg L^{-1} e , por ultimo, a condição controle, com 70 mg L^{-1} .

Nota-se que a maior concentração de sólidos suspensos voláteis alcançada pelo sistema operado em fluxo contínuo é aproximadamente dez vezes menor do que a concentração de 3000 mg L^{-1} citada como ideal por Jordão e Pessoa (2009).

Ao observar os resultados obtidos para a remoção da fração de matéria orgânica (DQO, DBO e COT) e nitrogênio fica evidente que o sistema não foi eficaz, visto que as concentrações finais dos parâmetros monitorados se mantiveram altas. Isto possivelmente ocorreu devido ao curto tempo de operação (20 dias) que foi insuficiente para que o sistema alcance a estabilização.

Somado a isso, o inóculo não possuía características adequadas devido a sua baixa concentração de SSV. O que indica que não é eficaz utilizar o efluente tratado de lactose para realizar a partida de um sistema de lodos ativados em escala de bancada operado em fluxo contínuo.

Dado a instabilidade observada até então, foi inviável realizar o estudo da remoção do material dificilmente biodegradável através do emprego do equivalente em ácidos húmicos.

Figura 95. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC no ensaio com aeração prolongada.

Figura 96. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/AH no ensaio com aeração prolongada.

Figura 97. Variação da concentração de sólidos suspensos para a condição LAC/LIX PT no ensaio com aeração prolongada.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal verificar a tratabilidade do material orgânico dificilmente biodegradável, em especial os ácidos húmicos, que são uma fração significativa da matéria orgânica presente em lixiviados de aterros sanitários.

Diante dos resultados obtidos com a execução dos experimentos foi possível verificar que:

(a) Nos ensaios em batelada, não houve diferença significativa entre as eficiências de remoção de DBO para as condições avaliadas (lactose, lactose com adição de 2 % em volume de ácidos húmicos, lactose com adição de 2 % em volume de lixiviado pré-tratado e lactose com 2 % em volume de lixiviado bruto), esse comportamento era esperado devido à fácil biodegradabilidade da lactose;

(b) Em relação à remoção de DQO bruta ocorrida nos ensaios em bateladas, foi observado que, exceto para a BAT 3 (terceira batelada), as eficiência de remoção no controle foi superior às demais. Tal observação se deve à natureza de fácil biodegradabilidade da lactose;

(c) As eficiências de remoção obtidas para a DQO solúvel foram similares às observadas para a DQO bruta em todas as condições dos ensaios realizados em batelada;

(d) A média de eficiência de remoção de COD para o controle correspondeu à maior dentre as condições avaliadas. A menor eficiência observada

para as demais condições ocorreu devido a presença de material de difícil biodegradabilidade;

(e) O ensaio de batelada com aeração prolongada (BAT AP) não proporcionou aumento significativo na remoção da matéria orgânica (medida em termos de DBO, DQO e COD).

(f) De acordo com a aplicação do método tentativo do “Equivalente em Ácidos Húmicos”, de fato ocorreu uma remoção parcial do material orgânico dificilmente biodegradável que foi submetido ao tratamento por lodos ativados em escala de bancada. No entanto, os resultados encontrados quando se utilizou a DQO solúvel e o COD diferiram entre si.

(g) A diluição não foi a principal responsável pelas baixas concentrações de material orgânico de difícil biodegradação medidas nos efluentes, uma vez que os resultados obtidos pela aplicação do “Equivalente em Ácidos Húmicos” e pela análise de espectroscopia convergiram para verificação de que de fato o sistema de lodos ativados é capaz de remover parte desses compostos;

(h) O emprego do método tentativo do Equivalente em Ácidos Húmicos apresentou-se como ferramenta que pode auxiliar na determinação do material de difícil biodegradação em uma unidade de tratamento. No entanto, é necessário investigar qual é a análise mais adequada a ser empregada por tal método, visto que os resultados obtidos quando se utilizou DQO solúvel e COD diferiram entre si;

(i) De acordo com o método do “Equivalente em Ácidos Húmicos”, a condição LAC/AH apresentou eficiências de remoção do material orgânico dificilmente biodegradável superiores às observadas nas condições LAC/LIX PT e LAC/LIX BR em todos os ensaios realizados. Isto possivelmente ocorreu devido à presença de uma matriz orgânica mais complexa presente no lixiviado;

(j) De acordo com os resultados obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho, não foi observada a adsorção de AH no lodo coletado ao final do período de tratamento, o que evidencia que de fato essas substâncias foram assimiladas pelos microrganismos;

(k) Não foi observada a ocorrência significativa de nitrificação em nenhuma das condições, dessa forma, a remoção de nitrogênio amoniacal foi atribuída ao “*stripping*” promovido pela introdução de ar no tanque de aeração;

(l) O uso de um substrato contendo uma única fonte de carbono pode ter contribuído para a baixa diversidade microbiológica observada nas condições avaliadas;

(m) De acordo com os exames de microscopia óptica, a adição de ácidos húmicos, lixiviado bruto e pré-tratado na proporção volumétrica de 2 % parece não ter promovido a redução da diversidade de microrganismos ao comparar com a condição controle (lactose). No entanto, a análise de biologia molecular (PCR-DGGE) demonstrou, pelo emprego do índice de Shannon-Wiener, que a condição controle apresentou maior diversidade quando comparada com as demais. Além disso, observou-se também que não houve variação significativa quando se

trabalhou com lixiviado pré-tratado e bruto, o que pode ser um indício de que a proporção de 2 % em volume de lixiviado bruto não foi capaz de causar efeito negativo sobre a microbiota;

(n) A baixa concentração de sólidos suspensos voláteis, que valor máximo de 315 mg L^{-1} no tanque de aeração nos ensaios em batelada, foi devida à limitada concentração de substrato disponibilizada para o crescimento da biomassa, além da não utilização de um lodo como inóculo. Isto pode ter limitado a remoção do material de difícil biodegradação no sistema;

(o) A utilização do efluente tratado de uma solução de lactose como inóculo no sistema de lodos ativados em escala de bancada operado com fluxo contínuo não se mostrou uma alternativa viável, visto que o inóculo não foi suficiente para consumir o material orgânico presente no afluente. Além disso, o período de operação (20 dias) foi insuficiente para que o sistema estabilizasse;

(p) Assim como nos resultados obtidos para os ensaios realizados em batelada, a quantidade de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração do sistema operado em fluxo contínuo foi inferior aos valores recomendados na literatura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor elucidar os resultados da presente pesquisa, recomenda-se que em trabalhos futuros seja realizada a adaptação da biomassa com substrato contendo lactose e ácidos húmicos como fontes de carbono para a biomassa.

Também deve ser salientado que o emprego de um volume lodo adaptado que atenda as condições operacionais sugeridas na literatura (próximas a 2500 – 3000 mg.L⁻¹) deve ser testado para verificar se ocorre aumento nas eficiências de remoção observadas na presente pesquisa.

Além disso, em relação ao emprego do método tentativo do “Equivalente em Ácidos Húmicos”, é recomendado que todas as análises de determinação de carbono sejam feitas com a utilização do COD, uma vez que o COT propicia a perda de ácidos húmicos por precipitação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, A. A.; ALVES, J.I.; PEREIRA, M.A.; KARAKASHEV, D.; ALVES, M. M.; ANGELIDAKI, I. (2010). Engineered heat treated methanogenic granules: A promising biotechnological approach for extreme thermophilic biohydrogen production. **Bioresource Technology**, Braga, p. 9577-9586. 19 jul. 2010.
- AGRA, C. A. (2009). **TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DOMÉSTICAS EM REATORES DE BIOMASSA DISPERSA E BIOMASSA ADERIDA**. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Regional De Pós-graduação Em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal Da Paraíba / Universidade Estadual Da Paraíba, Campina Grande, 2009.
- ALBUQUERQUE, E. M. (2012). **Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em sistema de lodos ativados**. 281 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2012.
- ALMEIDA, E.S. (2004). **Tratamento do efluente da indústria de queijos por processos biológicos e químicos**. 67f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- APHA/AWWA/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20.ed. Washington, DC, USA, 2005.
- ARAÚJO, L. G. B. R. (2010). **Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos ativados**. 2010. 187 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. (1992). NBR 12209: Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro.
- BALÁZS, M.; RÓNAVÁRI, A.; NÉMETH, A.; BIHARI, Z.; RUTKAI, E.; BARTOS, P.; KISS, I.; SZVETNIK, A.; (2012). Effect of DNA polymerases on PCR-DGGE patterns. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Hungria, p. 1-6. 16 maio 2012.
- BARBER, L.B.; JERRY, A. L.; TED, I.N.; STILES, E.A. (2001). **Nature and Transformation of Dissolved Organic Matter in Treatment Wetlands**. Environmental Science & Technology, Denver, p. 4805-4816. 11 mar. 2001.

- BARNES, D.; BLISS, P.J. (1983). **Biological control of nitrogen in wastewater treatment**. Londres: E. & F. N. Spon. 1983.
- BASHIR, M.J.K.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S.; AZIZ, S.Q.; MOHAJERI, S. (2010). **Stabilized sanitary landfill leachate treatment using anionic resin: Treatment optimization by response surface methodology**. Journal of Hazardous Materials, v.182, p.115–122.
- BIDONE, F.R.A. & POVINELLI, J. (2010). **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**. São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE.
- BLOOM, P. R.; LEENHEER, J. A. (1989). **Vibrational, eletronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances**. In: HAYES, M. H. B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. S. Humic substances II: in search of structure. New York: John Wiley, 1989. p. 410-446.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. (1992). **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo. 151 p.
- BOULTON, R., SINGLETON, V., BISSON, L., KUNKEE, R. (1999). **Principles and Practices of Winemaking**, Springer, Nova York.
- BRASIL. **Lei nº12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília. DF. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, DF.
- BU, L.; WANG, K; ZHAO, Q. L.; WEI, L. L.; ZHANG, J.; YANG, J. C. (2010). **Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series**. Journal of Hazardous Materials, Harbin - China, p. 1096-1105. 03 abr. 2010.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. New York: Marcel Dekker, 2001.
- CAEL, J. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. (1975). **Infrared and Raman Spectroscopy of carbohydrates**. Part VI: Normal coordinate analysis of V-amylase, *Biopolymers*, v. 14, p. 1885-1903.

- CHRISTENSEN, J.B.; JENSEN, D.L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T.H. (1998). **Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater**, Water Research. v.32, n.1, p.125-135.
- CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUN, A.; ALBRECIGTSEN, H. J.; HERON, G. (2001). **Appl. Geochem**, v.16, p.659.
- COATES, J. (2000). In **Encyclopedia of Analytical Chemistry; Meyers, R. A., Ed. Interpretation of infrared spectra, a practical approach**; John Wiley & Sons Ltd: Chichester; p.10815-10837.
- COLETTI, F.J. (1997). **Pós-tratamento por lodos ativados de efluente de um reator anaeróbio compartimentado no tratamento de esgoto sanitário – Volume I**. 169f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- CONTRERA, R.C. (2008). **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial**. 789f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- CORDI, L.; ALMEIDA, E. S.; ASSALIN, M. R.; DURAN, N. (2007). **Intumescimento filamentoso no processo de lodos ativados aplicado ao tratamento de soro de queijo: caracterização e uso de floculantes para melhorar a sedimentabilidade**. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 4, n. 2, p. 026-037.
- DINIZ, R. H. S. (2009). **Metabolismo de lactose em *Kluyveromyces marxianus* UFV-3 e *Kluyveromyces lactis* JA6**. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- DUBBER, D.; GRAY, N. F. (2009). **Enumeration of protozoan ciliates in activated sludge: determination of replicate number using probability**. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 43, [s. n.], p. 3443-3452, 2009.
- EL FADEL, M.; KHOURY, R. (2000). **Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review**. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.3, p.327-361.

- FACCHIN, J. M. J.; COLOMBO, M.C.R.; COTRIN, S.L.S.; REICHERT, G.A. (2000). **Avaliação do Tratamento Combinado de Esgoto e Lixiviado de Aterro Sanitário na ETE LAMI (Porto Alegre) após o Primeiro Ano de Operação.** In: Anais do 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- FERRAZ, F. M. (2010). **Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários.** 129 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2010.
- FERRAZ, F.M.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E.M.; TOGNON, A.L. (2012). **Performance of a submerged aerobic biofilter in treatment of landfill leachate and municipal sanitary sewage,** 9th Edition of the International Symposium of Sanitary and Environmental Engineering, Milão, Itália, 2012.
- FERRAZ, F.M.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E.M. (2013). Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. Environmental Technology. No prelo. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2013.767283>
- FERREIRA, E. S. (2000). **Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica.** In: Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.
- FERREIRA, J. A.; EIGENHEER, E; ADLER, R. R; SANTOS, M.F. (2005). **Plano de Gestão do Encerramento do Aterro do Morro do Céu em Niterói (RJ).** In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. (2009). **An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process.** Journal of Hazardous Materials, v.171, p.54–60.
- FORTUNY, A.J.; FULLER, H.W. (1981). **Humic Substances in Landfill Leachates: Humic Acid Extraction and Identification.** Journal Environmental Chemistry Letters, v. 11, n.4, p. 663-669.
- FRANCO, R.S.O. (2009). **Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviado com esgoto doméstico em estação de tratamento de esgoto.** 129f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GÄNZLE, M.G.; HAASE, G.; JELEN, P. (2008). **Crystallization, hydrolysis and value-added derivatives**. International Dairy Journal, v.18, p.685-694.

GIROTO, J.M.; PAWLOWSKY, U. (2001). **O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento**. Brasil alimentos, n.10, p.43-46.

GRIFFITHS, R. I., WHITELEY, A. S., O'DONNELL, A. G. (2000). Rapid method for coextraction of DNA from natural environments for analysis of ribosomal DNA and rRNA- based microbial community composition. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 12, p. 5488-5491, 2000.

JACKSON, R. (2008). **Wine Science: Principles and Applications**, 3. ed. Academic Press.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. (2009). **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. p. 941

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. (2002). **Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications**. Water Research, v.36, n.16, p.4023- 4032.

LO, I.M.C. (1996). **Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills**. Environmental International, v.22, n.4, p.433-442.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; MOREIRA, J. C. (2011). **Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública revisão bibliográfica**. Cadernos Saúde Coletiva (Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ), v. XIX, p. 11-19.

McBEAN, E.A, ROVERS, F. A., FARQUHAR, G. J. (1995). **Solid Waste Landfill Engineering and Design**. Prentice Hall, New Jersey.

MCKINNEY, R. E. (1962). **Microbiology for sanitary engineers**: McGraw-Hill. 293 p.

- METCALF & EDDY. (2003). **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. McGraw Hill, Nova York, NY, USA.
- MONJE-RAMIREZ, I.; ORTA DE VELÁSQUEZ, M. T. (2004). **Removal and tranformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling process**. Water Research, v. 38, p. 2359-2367.
- MORAIS, J.L.; ZAMORA, P.P. (2005). **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials, v. 123, p.181-186.
- NAKANISHI, K. (1962). **Infrared absorption spectroscopy**. Tokyo: Nankondo, 1962. 233 p.
- NASIRPOUR, A. (2006). **Effect of hydration of model infant food (lactose, β -lactoglobulin, starch) on state changes and interactions between components**. 174 f. Tese (Doutorado) - Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine, 2006.
- NTAMPOU X.; ZOUBOULIS A. I.; SAMARAS P. (2006). **Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates**. Chemosphere, v. 62, p. 722-730.
- NUNES, R. R. (2012). **Dinâmica de herbicidas sulfonilureia no ambiente**. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- PAGANINI, W. S.; BOCCHIGLIERI, M. M.; LOPES, G. F. (2003). **Avaliação da Capacidade das Estações de Tratamento de Esgotos do Sistema Integrado da Região Metropolitana de São Paulo – RMSP – para o Recebimento do Chorume Produzido nos Aterros Sanitários da Região**. In: Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. (2008). **Landfill leachate treatment: Review and opportunity**. Journal of Hazardous Materials, v.150, p.468– 493.
- RITA, F. (2002). **Desempenho de reator UASB em escala piloto para o tratamento anaeróbio de líquidos percolados de resíduos sólidos urbanos**.

96 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2002.

RODRIGUES FILHO, G.M. (2007). **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário da Muribeca (PE)**. 111 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2007.

SILVA, S. A.; MARA, D. D. **Tratamentos biológicos de águas residuárias: lagoas de estabilização**. Rio de Janeiro: ABES, 1979. 140 p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.; MORRIL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1994. 387 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SMIDT, E.; MEISSEL, K. (2007). **The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management**. Waste Management, Vienna, p. 268-276. 2006.

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

SPARKS, D. L. (2003). **Environmental soil chemistry**. 2.ed. Academic Press. San Diego-CA,USA, p.352.

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

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. (1997). **The chemistry of soil organic nitrogen: a review**. Biol. Fertil. Soils, n.26, p.1–15.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. A. (1993). **Integrated solid waste management: Engineering principles and management issues**. E.U.A., McGraw-Hill.

TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L. (2002). **Microbiologia**. 6 Ed. Porto Alegre: Artmed, 2002.

TRÄNKLER, J.; VISVANATHAN, C.; KURUPARAN, P.; TUBTIMTHAI, O. (2005). **Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics - Results from lysimeter studies**. Waste Management, v.25, n.10, p.1013-1020.

TURETTA, L. **Estudo da tratabilidade de efluente de reator anaeróbio e lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo de lodos ativados**. (2011). Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

URASE, T.; SALEQUZZAMAN, M.; KOBAYASHI, S.; MATSUO, T.; YAMAMOTO, K.; SUZUKI, N. (1997). **Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level**. Water Science Technology. v.36, p.349-356.

ZOUBOULIS, A.I.; CHAI, X.L.; KATSOYIANNIS, I.A. (2004). **The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates**. Journal of environmental Management. v.70, p.35-41