

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GABRIEL D'ARRIGO DE BRITO SOUTO

Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“*stripping*”)

São Carlos
2009

GABRIEL D'ARRIGO DE BRITO SOUTO

Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“*stripping*”)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia (Hidráulica e Saneamento)

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

São Carlos
2009

A meus pais, Sérgio Luiz Lena Souto e Josmari D'Arrigo de Brito Souto, que dedicaram sua vida a proporcionar aos filhos todo o necessário à realização de seus sonhos. Se não fosse por eles, jamais teria conseguido chegar até aqui.

Agradecimentos

Ao Prof. Tit. – e amigo - Jurandyr Povinelli, pela confiança depositada ao me acolher mais uma vez como seu orientando, por ter aceitado o desafio deste projeto de doutorado e por todos os momentos de convivência, dentro e fora desta Escola;

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboram para a manutenção e ampliação do Portal Periódicos, gerenciado pela CAPES, que fornece acesso gratuito aos textos completos de mais de 12 000 periódicos nacionais e internacionais. Tal iniciativa, que nos coloca em condição privilegiada mesmo em relação a universidades de países desenvolvidos, é absolutamente fundamental para o progresso da ciência brasileira. Outros portais também merecem destaque, como o SciELO, coordenado pela FAPESP e BIREME, que oferece acesso à informação científica gerada na América Latina e Caribe, e o REPIDISCA, que fornece acesso a textos outros que não os publicados em revistas, como anais de congressos e relatórios técnicos. Somem-se a isso as ferramentas de busca disponibilizadas, em particular a ISI Web of Knowledge, oferecida também pela CAPES;

Ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da USP, por oferecer as condições que possibilitaram a concretização deste doutorado;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos;

À minha grande amiga Glauce Guimarães Pereira, por todos os momentos de convivência, dentro e fora desta Escola. Na qualidade de técnica do Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas, pelo apoio às análises físico-químicas e pelas discussões das respectivas metodologias;

Aos técnicos Paulo Fragiácomo, Júlio César Trofino, Maria Aparecida Peres Viudes (Cidinha) e Juliana Gonçalves dos Santos Custódio, pelo apoio e ajuda permanentes em todas as análises feitas no Laboratório de Saneamento;

Ao colega Ronan Cleber Contrera, um exemplo de engenhosidade, disposição para o trabalho árduo e prontidão para ajudar terceiros, pelo apoio nas coletas de lixiviado e pelos debates quanto às dificuldades e possíveis alternativas de tratamento deste efluente;

Ao Paulo Shiroma, da Prefeitura Municipal de São Carlos, por permitir nosso acesso ao aterro sanitário e autorizar a coleta de lixiviado;

Ao Prof. Luiz Daniel, durante certo tempo responsável pelas instalações físicas usadas por mim, por haver efetivado a construção de nossa sala;

À Rose, Sá e Pavi, pela disposição e ajuda sempre prestada;

Ao técnico André Canale Garcia, por manter os recursos de informática sempre em condições de uso;

À Sirley Cristiane Tibúrcio, por manter nossa sala e meu apartamento habitáveis, e por me ensinar que “reciclo” também pode ser um substantivo;

Aos amigos que tornaram este doutorado proveitoso também nos aspectos pessoais, em particular o Andrey Rosa (Gickrey) e a Daniele Vich (Dani);

Ao meu irmão, Eduardo de Brito Souto, por ter chamado a atenção para a existência do Critério de Chauvenet ao usá-lo na sua dissertação de Mestrado;

A meus pais, mais uma vez, por terem aberto mão dos momentos de convivência nesses três anos e meio e dado todo o apoio, financeiro e afetivo, para minha estada em São Carlos.

“Eu sou devedor, tanto a gregos como a bárbaros, tanto a sábios como a ignorantes”

Paulo de Tarso (São Paulo apóstolo) - Rm 1,14

Resumo

SOUTO, G.D.B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2008. 371 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Aterros sanitários são a forma mais viável de disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico. Os antigos lixões estão sendo progressivamente substituídos por aterros bem projetados e operados. Entretanto, os aterros ainda representam risco ambiental devido à liberação de gases e produção de lixiviado (“chorume”). Os gases podem ser canalizados e queimados ou usados para produção de energia. O tratamento do lixiviado, porém, ainda representa um desafio aos profissionais da área, não tendo ainda sido encontrada uma solução eficaz. As próprias características físico-químicas deste efluente não são bem conhecidas. No presente trabalho buscou-se contribuir para a solução do problema mediante estudos em três frentes: a caracterização detalhada do lixiviado de aterros brasileiros, o estudo da remoção da amônia (o principal poluente presente no lixiviado) por arraste com ar e a importância da força iônica. A compilação de dados referentes a 40 aterros, distribuídos em todas as regiões do país, possibilitou a elaboração de tabelas com as características típicas do lixiviado durante as fases ácida e metanogênica dos aterros. Não se apresentou apenas os valores extremos de cada variável, mas também as faixas mais prováveis de variação. Também foi possível concluir que a fase ácida na maior parte dos casos não dura mais que dois anos nos aterros brasileiros, desde que esses sejam dotados de sistemas de drenagem de base. O estudo do arraste de amônia foi efetuado em torres de 15 cm de diâmetro e 1 m de altura útil, usando-se anéis de polietileno corrugado como material de recheio. Os resultados mostraram que torres aeradas permitem a remoção praticamente total do nitrogênio amoniacal, independentemente de se fazer ou não alcalinização prévia do lixiviado. O volume de ar necessário para remover uma determinada massa de amônia é sempre constante. Somente foi observada nitrificação quando as concentrações de nitrogênio amoniacal ficaram abaixo de 50 mg/L. A elevada força iônica do lixiviado pode ser a responsável pelo fraco desempenho do processo de coagulação-floculação quando aplicado a este efluente. A força iônica é um aspecto pouco estudado no âmbito da engenharia sanitária e ambiental, mas que não pode ser desconsiderada nos estudos acerca do lixiviado. Outros aspectos foram investigados, como o efeito do cloreto na DQO (demanda química de oxigênio) e a possibilidade de desenvolvimento de larvas de insetos nas lagoas de lixiviado.

Palavras-chave: aterro sanitário, lixiviado, tabelas de caracterização, tratamento físico-químico, arraste de amônia, força iônica.

Abstract

SOUTO, G.D.B. **Sanitary landfill leachate in Brazil – evaluation of ammonia nitrogen removal by air stripping process.** 2008. 371 p. Thesis (Doctoral) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Sanitary landfills are considered as the most appropriate way for final disposal of municipal solid wastes in Brazil, in the technical and economical point of view. Open dumps have been progressively substituted by well engineered and operated landfills. However, landfills still present environmental risks due to the gas emission and leachate production. Gases can be piped and burnt or used to the electricity production, but the same can not be applied to the leachate. Moreover, the leachate treatment still represents a challenge to the expertise of the area because it was not already found an efficient solution for it. The physical-chemical characteristics of this effluent are not well known yet. This research sought to contribute to the solution of this problem by focusing in three main lines: detailed characterization of the leachate of Brazilian landfills, investigation of the possibilities of ammonia removal (the main pollutant present in the leachate) by air stripping process and evaluation of the importance of the ionic strength. The compilation of data from 40 sanitary landfills, distributed in all the geographic regions of Brazil, allowed the preparation of tables describing the typical characteristics of Brazilian leachates during the acid and methanogenic phases. It was presented not only the extreme values, but also the most probable ranges of variation. It was also possible to conclude that the acid phase lasts no more than 2 years in Brazilian landfills equipped with adequate leachate drainage systems. The study of ammonia air stripping was carried out in towers of 15 cm of diameter and 1 m of packed bed height. Corrugated plastic Raschig rings were used as packing media. Results showed that the aerated towers were able to remove the ammonia almost completely, independently if the pH of leachate was previously increased or not. The volume of air necessary to remove a determined mass of ammonia is always constant. Nitrification occurred only when total ammonia nitrogen concentrations were lower than 50 mg/L. This led to the conclusion that biological systems should not be applied directly to the treatment of raw methanogenic leachate. The high ionic strength of the leachate can be the responsible for the low efficiencies of coagulation-flocculation process applied to this effluent. Even though ionic strength is not usually considered by sanitary and environmental engineering, it should be considered in the studies dealing with leachate. Other aspects were also investigated, as the effect of the chloride in COD (chemical oxygen demand) measurements and the possibility of maggots growth in leachate ponds.

Keywords: sanitary landfill, leachate, tables of characterization, physical-chemical treatment, air stripping of ammonia, ionic strength.

Lista de figuras

Figura 1 – Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem da massa total. Fonte: IBGE, 2000.....	29
Figura 2 - Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem do número de municípios. Fonte: IBGE, 2000.....	30
Figura 3 – Fases da produção de gás em aterros sanitários, segundo Farquhar e Rovers (1973). Fase I – aeróbia; fase II – anaeróbia não metanogênica; fase III – anaeróbia metanogênica transiente; fase IV - anaeróbia metanogênica permanente. Adaptada do referido artigo.....	38
Figura 4 – Modelo de Rees (1980) para a evolução das fases de um aterro sanitário. Modificada do referido artigo.....	40
Figura 5 – Modelo de Pohland, Dertien e Ghosh (1983) modificado por Pohland e Harper (1985). Adaptado desta última referência.....	41
Figura 6 - Tipos de variação de concentração de componentes no lixiviado, de acordo com a proposta de Ehrig (1983). Figura baseada em McBean, Rovers e Farquhar (1995).	59
Figura 7 – Variação da razão DBO/DQO no Aterro do Recreio (Minas do Leão, RS), de acordo com os dados publicados por Bidone (2008).....	76
Figura 8 - Distribuição das moléculas presentes no lixiviado do aterro sanitário de Curitiba (PR) em função de sua massa molecular. Modificada de Moraes e Peralta-Zamora, 2005.....	92
Figura 9 – Modelo tridimensional da amônia não ionizada. O átomo de nitrogênio está em vermelho e os átomos de hidrogênio em branco.	151
Figura 10 – Variação de K_{aN} e pK_{aN} com a temperatura, conforme a Equação 5.....	157

Figura 11 – Proporção entre a amônia gasosa e o íon amônio em função do pH do meio, a uma temperatura de 25 °C. Gráfico construído a partir das equações de equilíbrio da amônia, considerando $pK_{aN} = 9,25$.	157
Figura 12 – Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em função do pH e da temperatura. Gráfico construído a partir da Equação 5 e da Tabela 18. Embora seja difícil encontrar uma temperatura de zero grau Celsius, ela ocorre em determinadas regiões do sul do Brasil.	158
Figura 13 – Variação do valor da constante de Henry para a amônia em função da temperatura.	174
Figura 14 – Equilíbrios químicos da amônia em meio líquido exposto à atmosfera, na ausência de outras substâncias e reações químicas. Modificada de Leo, Hansch e Elkins (1971).	176
Figura 15 – Equilíbrios químicos significativos da amônia nas concentrações presentes no lixiviado.	176
Figura 16 – Classificação dos sistemas de arraste com base nas características dos escoamentos das fases líquida e gasosa: (a) escoamento em contra-corrente; (b) escoamento co-corrente; (c) escoamento cruzado. Adaptada de Metcalf & Eddy (2003).	182
Figura 17 – Esquema de uma torre de arraste genérica (adaptado de LaGrega <i>et al.</i> , 2001 e de Metcalf & Eddy, 2003)	186
Figura 18 – Fluxograma idealizado de uma instalação de arraste de amônia. A etapa de recarbonatação é opcional. Adaptada de Metcalf & Eddy (1979).	187
Figura 19 – Efeito da distribuição do afluente. a) distribuição inadequada; b) distribuição adequada. Modificada de Treybal (1980).	188
Figura 20 – Participação de cada tipo de publicação na compilação de dados usada para construir a tabela com as características típicas do lixiviado de aterros brasileiros	234

Figura 21 – Distribuição por região dos aterros cujos dados foram compilados.	239
Figura 22 – Esquema das torres de arraste	257
Figura 23 – Torres de arraste.....	257
Figura 24 – Fundo falso (suporte do recheio)	257
Figura 25 – Material de recheio colocado dentro da torre.....	258
Figura 26 – Detalhe dos anéis de Raschig corrugados.....	258
Figura 27 – Distribuidor de vazão (vista superior).....	259
Figura 28 – Distribuidor de vazão (vista inferior).....	259
Figura 29 – Sistema de recirculação empregado nas torres de arraste.....	259
Figura 30 – Compressor de ar ligado à torre	259
Figura 31 – Concentrações de chumbo encontradas nos aterros da Muribeca (Recife, PE) e João Pessoa (PB). Dados brutos obtidos de Lôbo (2006).	270
Figura 32 - Concentrações de chumbo encontradas nos aterros da Muribeca (Recife, PE) e João Pessoa (PB), após a eliminação dos dados espúrios com auxílio do Critério de Chauvenet. Dados brutos obtidos de Lôbo (2006).	271
Figura 33 – Número de dados eliminados em cada aplicação do critério de Chauvenet.....	272
Figura 34 – Variação da DQO e do pH do aterro sanitário Santa Bárbara (Campinas, SP). Dados de Lima (1988).	277
Figura 35 – Variação nas proporções entre os diversos gases, no Aterro Sanitário Santa Bárbara (Campinas, SP). Dados de Lima (1988).	277
Figura 36 - Variação da DQO, DBO e pH na célula AC-02 do Aterro Sanitário São Giacomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).	278

- Figura 37** – Variação das concentrações de NTK e NAT ao longo do tempo na célula AC-02 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). ... 279
- Figura 38** – Variação da DQO, DBO e pH na célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). 279
- Figura 39** – Variação temporal das concentrações de NTK e NAT e da razão DBO/DQO na célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). 281
- Figura 40** – Variação ao longo do tempo das concentrações de DQO e DBO e dos valores de pH na célula AC-04 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). 282
- Figura 41** – Variação ao longo do tempo das concentrações de NTK e NAT e da razão DBO/DQO na célula AC-04 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). 282
- Figura 42** – Variação das concentrações de DQO e dos valores de pH na célula AC-06 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004). ... 283
- Figura 43** – Variação das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal no lixiviado da célula AC-06 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul (RS). A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004) 283

Figura 44 – Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de DQO, sólidos totais voláteis e ácidos voláteis totais no lixiviado da célula AC5 do Aterro Sanitário de Belo Horizonte (MG). Dados obtidos de Catapreta, Batista e Simões (2007).....	285
Figura 45 – Variação ao longo do tempo da DBO e do nitrogênio amoniacal no lixiviado da célula AC5 do Aterro Sanitário de Belo Horizonte (MG). Dados obtidos de Catapreta, Batista e Simões (2007).....	285
Figura 46 – Variação da DQO, DBO e pH no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006).....	287
Figura 47 - Variação do nitrogênio amoniacal e da razão DBO/DQO no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006). 288	288
Figura 48 - Variação das concentrações de fósforo total no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006).....	288
Figura 49 – Variação da concentração de cobre e do pH no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giácomo (Caxias do Sul, RS). Dados brutos obtidos de Silva (2004). 294	294
Figura 50 - Variação da concentração de cobre e do pH no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giácomo (Caxias do Sul, RS) após a aplicação do critério de Chauvenet para a eliminação de dados espúrios. Dados brutos obtidos de Silva (2004).....	294
Figura 51 – Variação da concentração de ferro no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul (RS). Dados brutos obtidos de Silva (2004).....	295
Figura 52 – Modelo didático simplificado de um aterro sanitário	296
Figura 53 – Aterro na fase aeróbia	298
Figura 54 – Aterro na fase ácida.....	298
Figura 55 – Aterro na fase metanogênica.....	298
Figura 56 – A biomassa metanogênica da camada A sobrevive em função dos ácidos produzidos nas camadas B e C	298

Figura 57 – Variação da DQO ao longo do tempo, sem correção do efeito da evaporação, nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.....	300
Figura 58 - Variação da DQO ao longo do tempo, corrigida em função da evaporação, nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.....	300
Figura 59 – Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de NTK, NAT e nitrogênio orgânico em torre não aerada, com vazão de lixiviado de 155 mL/min.....	302
Figura 60 - Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de NTK, NAT e nitrogênio orgânico em torre não aerada, com vazão de lixiviado de 510 mL/min.....	302
Figura 61 – Comparação entre as concentrações de nitrogênio amoniacal nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.....	302
Figura 62 – Concentrações de nitrito e nitrato observadas ao longo do tempo nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.....	303
Figura 63 - Variação da alcalinidade e das concentrações das frações de carbono na torre operada com vazão de 155 mL/min.....	305
Figura 64 - Variação da alcalinidade e das concentrações das frações de carbono na torre operada com vazão de 510 mL/min.....	305
Figura 65 – Variação do pH e das concentrações de nitrogênio em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.....	307
Figura 66 – Variação das concentrações de nitrito e nitrato em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.....	307
Figura 67 – Variação das concentrações de sólidos ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.....	308
Figura 68 – Variação nas concentrações de carbono e da alcalinidade ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.....	309

Figura 69 – Variação da DQO ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.	310
Figura 70 - Variação da condutividade ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.	310
Figura 71 – Relação entre a concentração de íons amônio e a condutividade, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.	310
Figura 72 - Relação entre a concentração de nitrogênio amoniacal e a condutividade, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.	311
Figura 73 – Curva de alcalinização do lixiviado com o uso de cal hidratada - Ca(OH)_2	312
Figura 74 – Variação do nitrogênio amoniacal ao longo do tempo, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 240 mL/min, vazão de ar de 1,1 L/s e pH inicial de 12.....	312
Figura 75 – Lixiviado bruto (à esquerda) e o sobrenadante da alcalinização com hidróxido de cálcio. Note-se a grande remoção de cor.....	312
Figura 76 – Regressão entre o COT e a DQO. Amostras provenientes de 6 bateladas.....	313
Figura 77 – Relação entre carbono orgânico total e nitrogênio orgânico.....	315
Figura 78 – DQO causada exclusivamente pelo cloreto.	318
Figura 79 – DQO de soluções de cloreto e lactose em proporções variadas.....	318
Figura 80 – Efeito do tempo de centrifugação na medida de sólidos totais do lixiviado.....	319
Figura 81 – Efeito do tempo de centrifugação na turbidez do lixiviado	319
Figura 82 – Comparação entre os valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade. Dados obtidos de um experimento de arraste de amônia em torre, em batelada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.	321

- Figura 83** – Valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade. Experimento de arraste de amônia em torres, ambas alimentadas com 350 mL/min de lixiviado. Uma das torres recebeu aeração forçada com 1,1 L/s de ar e a outra permaneceu sem aeração. As medidas só foram feitas no início e no fim do experimento..... 321
- Figura 84** – Larvas de mosca que cresceram no lixiviado, sendo cultivadas em mistura de lixiviado e restos de frutas. 323
- Figura 85** – Mosca adulta obtida com o cultivo..... 323

Lista de tabelas

Tabela 1 – Compostos orgânicos no lixiviado em função da idade do aterro	52
Tabela 2 – Variação da relação DBO:N:P conforme as estações chuvosa e seca no aterro sanitário Oeste, em Caucaia (CE) no ano de 1998.	65
Tabela 3 – Viscosidade cinemática do lixiviado do aterro da Muribeca, em diferentes condições de pH e temperatura. OBS: cSt = centistokes = 0,01 St (stokes).	81
Tabela 4 – Concentração de ácidos voláteis no chorume novo	87
Tabela 5 – Concentrações de metais encontradas no solo de cobertura usado no aterro de São Carlos (SP).....	106
Tabela 6 – Concentrações de metais e cianeto no lixão de Serrana (Ribeirão Preto, SP) em locais com e sem codisposição de resíduos industriais. Dados obtidos em poços de amostragem.....	108
Tabela 7 – Valores limites de alguns metais a partir dos quais há inibição de processos biológicos de tratamento. Todas as concentrações são dadas em mg/L.....	113
Tabela 8 - Características do lixiviado de aterros sanitários	117
Tabela 9 – Características do lixiviado (provavelmente fase ácida)	118
Tabela 10 – Características do lixiviado de aterros sanitários de diferentes idades.....	119
Tabela 11 – Características do lixiviado que variam com a fase do aterro	120
Tabela 12 - Características do lixiviado que não variam com a fase do aterro	120
Tabela 13 – Composição típica do lixiviado de aterros em diferentes idades.....	121
Tabela 14 - Características do lixiviado de aterros brasileiros.....	122
Tabela 15 -Características dos lixiviados de aterros da região Nordeste do Brasil.....	123
Tabela 16 - Características do lixiviado de aterros brasileiros.....	124
Tabela 17 – Sobrevivência de microrganismos no lixiviado.....	144

Tabela 18 – Variação das constantes de dissociação do íon amônio e da amônia não ionizada com a temperatura.....	156
Tabela 19 – Valores do parâmetro a (tamanho do íon) da Equação 39	226
Tabela 20 – Relação dos aterros para os quais foram encontrados dados sobre as características do lixiviado, com suas respectivas referências bibliográficas.....	235
Tabela 21 – Valores de Z em função do número de amostras (N) para a aplicação do critério de Chauvenet.....	244
Tabela 22 – Métodos usados para a medição das diversas variáveis físico-químicas avaliadas ao longo da operação das torres. Os códigos se referem aos apresentados em APHA, AWWA e WEF (2005).....	262
Tabela 23 – Medidas de chumbo no lixiviado dos aterros da Muribeca (PE) e de João Pessoa (PB). Todos os valores em mg/L.	269
Tabela 24 – Estatísticas para a aplicação do critério de Chauvenet aos dados da Tabela 23	270
Tabela 25 - Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros na fase ácida.....	273
Tabela 26 – Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros na fase metanogênica	274
Tabela 27 – Comparação entre as tabelas de Ehrig e as desenvolvidas neste trabalho. Nas colunas referentes ao mínimo está indicada a tabela que apresenta o menor valor. Nas colunas de máximo, a que apresenta o maior valor. Valores aproximadamente da mesma ordem de grandeza foram considerados como “semelhantes”.....	275
Tabela 28 – Comportamento dos diversos elementos químicos no lixiviado.....	294
Tabela 29 – Coeficientes de atividade para íons mono, di e trivalentes para algumas forças iônicas típicas do lixiviado, calculados pela equação de Davies (Equação 44) para uma temperatura de 25 °C.....	322

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADP	Difosfato de adenosina
AOX	Halogênios orgânicos adsorvíveis (<i>adsorbable organic halogens</i>)
ATCC	American Type Culture Collection
ATP	Trifosfato de adenosina
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (EUA)
AVT	Ácidos voláteis totais
BIREME	Centro Latino-Americano e do Caribe de Informação em Ciências da Saúde
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CASRN	Chemical Abstracts Service Registry Numbers
CG	Cromatografia gasosa
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COD	Carbono orgânico dissolvido
COMLURB	Companhia Municipal de Limpeza Urbana (Rio de Janeiro, RJ)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
COV	Carga orgânica volumétrica
CT	Coliformes termotolerantes
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio, correspondendo à DBO ₅
DBO ₅	DBO após cinco dias de incubação
DBO ₂₀	DBO após vinte dias de incubação

DMLU	Departamento Municipal de Limpeza Urbana (Porto Alegre, RS)
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _f	DQO de amostras filtradas
EM	Espectrometria de massas
ETL	Estação de tratamento de lixiviado
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GRS	Grupo de Resíduos Sólidos (Universidade Federal de Pernambuco)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NAT	Nitrogênio amoniacal total
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (EUA)
NIST	National Institute of Standards and Technology (EUA)
NMP	Número máximo provável
N-NH ₃	Amônia livre (não ionizada)
N-NH ₄ ⁺	Íon amônio
N-NO ₂ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrogênio na forma de nitrato
N-org	Nitrogênio orgânico
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OTU	Unidade taxonômica operacional (<i>operational taxonomic unit</i>)
PCB	Bifenilas policloradas
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PM _{2,5}	Partículas com tamanho médio inferior a 2,5 µm

PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PVC	Poli(Cloreto de Vinila)
RfC	Concentração de referência (<i>reference concentration</i>)
RNA	Ácido ribonucleico
rRNA	RNA ribossomal
RPM	Rotações por minuto
RSS	Resíduos de serviços de saúde
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SciELO	Scientific Electronic Library Online
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
UASB	Reator anaeróbico de manta de lodo (<i>upflow anaerobic sludge blanket</i>)
UFC	Unidade formadora de colônia
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Luz ultravioleta
VOCs	Compostos orgânicos voláteis (<i>volatile organic compounds</i>)

Lista de símbolos

a	atividade química relativa; parâmetro de dimensão de um íon [nm]
A	coeficiente de ajuste; substância genérica; Ampere
[A]	concentração molar da espécie química A [mol/L]
[A] ⁰	concentração molar padrão (usualmente 1 mol/L)
{A}	atividade química da espécie química A [mol/L ou mol/kg]
atm	atmosfera padrão (= 101,325 Pascals)
b	coeficiente de ajuste
B	coeficiente de ajuste; índice referente ao solvente de uma solução
C _A	concentração da espécie química A [mg/L]
C _A '	concentração da espécie química A na fase gasosa [µg/m ³]
CE	condutividade elétrica [µS/cm]
C _{ppm_v}	concentração em ppm _v
d _{máx}	desvio máximo admissível (estatística)
Da	Dalton (unidade de massa atômica)
e	carga elétrica elementar (1,6022 x 10 ⁻¹⁹ Coulombs)
H	constante de Henry [atm]
I	força iônica (independente de unidade)
I _m	força iônica em termos de concentração molar [mol/L]
I _m	força iônica em termos de molalidade [mol/kg]
k	constante de Boltzmann (1,3807 x 10 ⁻²³ J/K)
K	constante de equilíbrio termodinâmica; Kelvin (unidade de temperatura)

K_{aN}	constante de dissociação do íon amônio
K_{bN}	constante de ionização da amônia
K_{emp}	constante de equilíbrio empírica
L	número de Avogadro ($6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
M_A	massa molar da espécie química A [g/mol]
m_A	molalidade da espécie química A [mol/kg]
m^0	molalidade padrão (usualmente 1 mol/kg)
N	número de elementos de uma amostra
p	parâmetro das análises de regressão
P	lâmina d'água precipitada [mm]; probabilidade
pK_{aN}	$-\log K_{aN}$
pK_{bN}	$-\log K_{bN}$
ppm_v	partes por milhão em volume
P_T	pressão atmosférica total [atm]
r^2	coeficiente de ajuste de reta
R	constante universal dos gases ($8,314472 \text{ J/K.mol}$)
S	desvio padrão de uma amostra
St	Stokes (unidade de medida de viscosidade cinemática)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K , conforme a equação)
x	valor de uma medida (estatística)
x_A	fração molar da espécie química A [adimensional]
x_A'	fração molar da espécie química A na fase gasosa [adimensional]
$x_{m\acute{a}x}$	valor máximo aceitável
$x_{m\acute{i}n}$	valor mínimo aceitável
\bar{X}	média de uma amostra (estatística)

Z	variável reduzida Z (estatística)
Z_A	número de carga da espécie química A
Z_+	número de carga de um cátion
Z_-	número de carga de um ânion
α	coeficiente de ajuste
γ_A	coeficiente de atividade da espécie química A [adimensional]
γ_m	coeficiente de atividade de íons monovalentes
γ_d	coeficiente de atividade de íons divalentes
γ_t	coeficiente de atividade de íons trivalentes
ϵ_B	constante dielétrica relativa do solvente [adimensional]
ϵ_0	constante dielétrica do vácuo ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)
λ_A	atividade química absoluta da espécie química A
λ_A^0	atividade química absoluta de A no estado de referência
μ	média da população (estatística)
μ_A	potencial químico da espécie química A
ρ_B	massa específica do solvente [g/L]
σ	desvio padrão da população

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	4
RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
LISTA DE SÍMBOLOS	22
SUMÁRIO.....	25
1 INTRODUÇÃO.....	29
2 OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GERAL.....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
3.1 O LIXIVIADO E SUAS CARACTERÍSTICAS	34
3.1.1 <i>A origem do nome “lixiviado de aterro sanitário”</i>	34
3.1.2 <i>Mecanismo de formação do lixiviado</i>	36
3.1.2.1 Fases dos aterros	37
3.1.2.1.1 Fase aeróbia	44
3.1.2.1.2 Fase anaeróbia ácida	46
3.1.2.1.3 Fase metanogênica instável.....	49
3.1.2.1.4 Fase metanogênica estável.....	51
3.1.2.1.5 Fase de maturação final	56
3.1.2.1.6 Simultaneidade das diversas fases	57
3.1.2.2 “Chorume novo” e “chorume velho”	57
3.1.2.3 Generalização do padrão de variação temporal dos diversos componentes.....	58
3.1.2.4 A água na dinâmica de aterros	61
3.1.2.4.1 Fontes de água nos aterros	62
3.1.2.4.2 Capacidade de campo	63
3.1.2.4.3 Variação no grau de umidade dos resíduos	64
3.1.2.4.4 Variação da razão DBO/DQO.....	66
3.1.2.4.5 Entrada de oxigênio na massa de resíduo.....	67
3.1.2.4.6 Efeito de diluição pela água de chuva.....	67
3.1.2.4.7 Outros efeitos.....	68
3.1.2.4.8 Vazão do lixiviado	69
3.1.2.5 Influência do sistema de drenagem de lixiviado.....	70
3.1.3 <i>Fatores de variação das características do lixiviado entre diferentes aterros</i>	72
3.1.3.1 Condições climáticas e hidrogeológicas.....	72
3.1.3.2 Características dos resíduos aterrados	73
3.1.3.2.1 Tipo de resíduo	73
3.1.3.2.2 Composição dos resíduos.....	74
3.1.3.3 Forma de operação do aterro	74
3.1.3.3.1 Número e disposição das células de aterramento.....	75
3.1.3.3.2 Espessura das células	76
3.1.3.3.3 Compactação das células	77
3.1.3.3.4 Relação área exposta/volume.....	77
3.1.3.3.5 Localização da frente de trabalho	78
3.1.3.3.6 Extensão da frente de trabalho	78
3.1.3.3.7 Cobertura das células.....	78
3.1.3.4 Possíveis pré-tratamentos dos resíduos	79
3.1.3.5 Possibilidades de ação.....	79
3.1.4 <i>Os componentes do lixiviado</i>	80
3.1.4.1 Viscosidade e peso específico	81
3.1.4.2 Potencial de oxi-redução	81

3.1.4.3	pH.....	82
3.1.4.4	Alcalinidade.....	84
3.1.4.5	Dureza.....	84
3.1.4.6	Sólidos.....	85
3.1.4.7	Carbono inorgânico.....	86
3.1.4.8	Ácidos voláteis.....	86
3.1.4.9	Óleos e graxas.....	87
3.1.4.10	Nitrogênio.....	88
3.1.4.11	Fósforo.....	89
3.1.4.12	Enxofre.....	90
3.1.4.13	Cloreto.....	91
3.1.4.14	Cianeto.....	91
3.1.4.15	Distribuição de massas moleculares.....	92
3.1.4.16	Substâncias húmicas.....	94
3.1.4.17	Compostos orgânicos específicos.....	96
3.1.4.18	Microbiologia.....	99
3.1.4.18.1	Bactérias hidrolítico-fermentativas.....	99
3.1.4.18.2	Arqueas metanogênicas.....	100
3.1.4.18.3	O lixiviado como inóculo.....	101
3.1.4.19	Metais e elementos-traço.....	102
3.1.4.19.1	Classificação dos metais e demais elementos-traço.....	103
3.1.4.19.2	Origem dos metais encontrados no lixiviado.....	104
3.1.4.19.2.1	Lixiviação de metais a partir do solo de cobertura.....	106
3.1.4.19.2.2	Lixiviação de metais a partir de resíduos especiais.....	107
3.1.4.19.3	Comportamento dos metais no aterro sanitário.....	108
3.1.4.19.3.1	Oxidação e redução.....	109
3.1.4.19.3.2	Precipitação e dissolução.....	109
3.1.4.19.3.3	Formação de complexos com substâncias orgânicas.....	111
3.1.4.19.3.4	Adsorção.....	112
3.1.4.19.3.5	Biosorção.....	112
3.1.4.19.3.6	Evaporação.....	112
3.1.4.19.4	Efeito tóxico dos metais e mecanismos de defesa dos microrganismos.....	112
3.1.4.19.5	Efeito de metais sobre processos de tratamento físico-químico.....	114
3.1.4.19.6	As concentrações de metais no lixiviado.....	114
3.1.5	<i>Tabelas de características do lixiviado</i>	115
3.1.5.1	Tabelas internacionais.....	117
3.1.5.2	Tabelas brasileiras.....	122
3.1.6	<i>Biodegradabilidade do lixiviado</i>	124
3.1.6.1	DQO inerte.....	128
3.1.6.1.1	Efeito do cloreto sobre a DQO.....	129
3.1.6.2	Razão DBO/DQO.....	130
3.1.6.3	Razão STV/ST.....	131
3.1.6.4	Razão SSV/SST.....	131
3.1.6.5	Biodegradabilidade em condições aeróbias.....	132
3.1.6.6	Biodegradabilidade em condições anaeróbias.....	136
3.1.7	<i>Riscos ambientais do lixiviado</i>	137
3.1.8	<i>Riscos à saúde pública</i>	139
3.1.8.1	Coliformes.....	142
3.1.8.2	Microrganismos específicos.....	143
3.1.8.3	Efeito da codisposição.....	145
3.1.9	<i>Modelagem de aterros sanitários</i>	147
3.2	AMÔNIA NO MEIO AMBIENTE.....	150
3.2.1	<i>Características gerais</i>	150
3.2.2	<i>Usos da amônia</i>	151
3.2.3	<i>A amônia nos corpos d'água</i>	152
3.2.4	<i>A amônia no lixiviado de aterros sanitários</i>	152
3.2.5	<i>Reações da amônia em meio aquoso</i>	153
3.2.5.1	Ionização.....	153
3.2.5.2	Formação de dímeros.....	159
3.2.5.3	Reações com outros íons.....	160
3.2.5.4	Ligação a compostos orgânicos presentes na água.....	161
3.2.5.5	Adsorção em solo e sedimento.....	162
3.2.6	<i>Efeitos deletérios da amônia nos corpos d'água</i>	162
3.2.6.1	Eutrofização.....	162
3.2.6.2	Diminuição da concentração de oxigênio dissolvido.....	165
3.2.6.3	Toxicidade.....	166

3.2.7	<i>A amônia na fase gasosa</i>	167
3.2.7.1	Efeitos da amônia gasosa sobre o meio ambiente.....	170
3.2.7.2	Efeitos da amônia gasosa sobre o ser humano.....	171
3.2.8	<i>Equilíbrio químico da amônia entre a fase líquida e a fase gasosa</i>	173
3.2.8.1	Efeito da temperatura sobre a constante de Henry	173
3.2.8.2	Influência de gases e outras substâncias dissolvidas	175
3.2.9	<i>Resumo das reações da amônia no sistema lixiviado-ar</i>	175
3.2.10	<i>Legislação sobre emissão de amônia</i>	176
3.3	ARRASTE DE AMÔNIA	177
3.3.1	<i>Conceito de arraste (stripping)</i>	178
3.3.2	<i>Aplicações do arraste com ar</i>	178
3.3.3	<i>Princípios do arraste com ar</i>	180
3.3.4	<i>Sistemas de arraste</i>	180
3.3.5	<i>Aplicação do arraste de amônia ao tratamento de lixiviado</i>	182
3.3.5.1	Resultados experimentais	182
3.3.5.2	Sistemas reais	185
3.3.5.3	Propostas de aplicação	185
3.3.6	<i>Torres de arraste</i>	186
3.3.6.1	Distribuição do afluente	187
3.3.6.2	Materiais de recheio	188
3.3.6.3	Suporte do recheio (fundo falso)	189
3.3.6.4	Efeito de parede	190
3.3.6.5	Alcalinização como técnica para acelerar o processo	190
3.3.6.6	Problemas operacionais.....	193
3.3.6.6.1	Mudanças de temperatura	193
3.3.6.6.2	Incrustação.....	193
3.3.6.6.3	Crescimento microbiano	194
3.3.6.6.4	Solução geral	194
3.3.7	<i>Prevenção de problemas ambientais do arraste de amônia</i>	194
3.3.7.1	Lavadores de gases.....	195
3.3.7.2	Adsorção	196
3.4	EFEITO DA FORÇA IÔNICA NO LIXIVIADO	197
3.4.1	<i>A evolução histórica</i>	199
3.4.2	<i>A abordagem atual</i>	204
3.4.3	<i>Expressões da atividade e da lei da ação das massas em termos de concentrações molares</i>	209
3.4.4	<i>Métodos para estimar as atividades e os coeficientes de atividade</i>	211
3.4.4.1	Força iônica.....	212
3.4.4.1.1	Equações para a estimativa prática da força iônica	214
3.4.4.1.1.1	Equação de Langelier	214
3.4.4.1.1.2	Equação de Russell.....	217
3.4.4.2	Coeficientes de atividade de solutos em soluções muito diluídas.....	219
3.4.4.3	Coeficientes de atividade de eletrólitos.....	219
3.4.4.3.1	Lei Limite de Debye-Hückel.....	220
3.4.4.3.2	Lei de Debye-Hückel estendida	224
3.4.4.3.3	Aproximação de Güntelberg	226
3.4.4.3.4	Equação de Davies.....	228
3.4.4.3.5	Modelo de Pitzer	228
3.4.4.3.6	Avaliação global das diversas fórmulas	229
4	MATERIAL E MÉTODOS	230
4.1	METODOLOGIA USADA PARA A CONSTRUÇÃO DA TABELA COM AS CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DO LIXIVIADO DE ATERROS BRASILEIROS	230
4.1.1	<i>Compilação de dados</i>	230
4.1.1.1	Fontes bibliográficas	231
4.1.1.1.1	Artigos de periódicos	231
4.1.1.1.2	Artigos publicados em congressos	232
4.1.1.1.3	Teses e dissertações	233
4.1.1.1.4	Livros.....	233
4.1.1.2	Relação de aterros	234
4.1.1.3	Classificação das referências quanto ao tipo de dados disponíveis	239
4.1.2	<i>O Critério de Chauvenet</i>	241
4.1.3	<i>Escolha dos aterros cujos dados foram usados para a construção da tabela com as características do lixiviado</i>	245
4.1.4	<i>Eliminação das duplicidades</i>	246

4.1.5	<i>Homogeneização das variáveis</i>	248
4.1.6	<i>Definição das variáveis a serem usadas</i>	250
4.1.7	<i>Definição das características do lixiviado para cada aterro</i>	251
4.1.8	<i>Construção da tabela com as características do lixiviado dos aterros brasileiros</i>	253
4.2	EFEITO DAS CÉLULAS MAIS ANTIGAS NO TRATAMENTO DO LIXIVIADO PROVENIENTE DAS CÉLULAS MAIS RECENTES	255
4.3	COMPOSTOS ORGÂNICOS ESPECÍFICOS ENCONTRADOS NO LIXIVIADO DE ATERROS BRASILEIROS	255
4.4	METAIS NO LIXIVIADO DOS ATERROS BRASILEIROS	256
4.5	ARRASTE DE AMÔNIA	256
4.5.1	<i>Lixiviado</i>	256
4.5.2	<i>Torres de arraste (construção e operação)</i>	257
4.5.3	<i>Etapas experimentais</i>	261
4.5.4	<i>Medida das variáveis físico-químicas</i>	262
4.5.4.1	Medidas de carbono.....	262
4.5.4.2	Medidas de sólidos	264
4.5.4.3	Medidas de condutividade	265
4.5.5	<i>Análises de regressão</i>	265
4.6	EFEITO DO CLORETO SOBRE A DQO	265
4.7	MEDIDAS DE SÓLIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO	266
4.8	FORÇA IÔNICA DO LIXIVIADO	267
4.9	DESENVOLVIMENTO DE LARVAS DE INSETOS.....	268
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	269
5.1	USO E VALIDAÇÃO DO CRITÉRIO DE CHAUVENET.....	269
5.2	CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DO LIXIVIADO DOS ATERROS BRASILEIROS	272
5.3	EVOLUÇÃO DAS FASES NOS ATERROS BRASILEIROS	276
5.4	COMPOSTOS ORGÂNICOS ESPECÍFICOS NO LIXIVIADO DOS ATERROS BRASILEIROS	291
5.5	COMPORTAMENTO DOS METAIS NO LIXIVIADO DOS ATERROS BRASILEIROS	293
5.6	MODELO DIDÁTICO SIMPLIFICADO DE UM ATERRO SANITÁRIO	296
5.7	ARRASTE DE AMÔNIA	299
5.7.1	<i>1ª Etapa: torres operadas em paralelo, sem aeração</i>	299
5.7.2	<i>2ª Etapa: comparação entre torres aeradas e não aeradas</i>	305
5.7.3	<i>3ª Etapa: operação de torre aerada</i>	306
5.7.4	<i>4ª Etapa: operação de torre aerada, com elevação do pH</i>	311
5.7.5	<i>Relações entre variáveis</i>	313
5.7.6	<i>Concentração de amônia na saída da torre</i>	315
5.8	INFLUÊNCIA DO CLORETO NA DQO	317
5.9	ANÁLISE DE SÓLIDOS DISSOLVIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO	318
5.10	FORÇA IÔNICA DO LIXIVIADO	320
5.10.1	<i>Conseqüências da força iônica elevada do lixiviado</i>	322
5.11	SOBREVIVÊNCIA DE LARVAS DE INSETOS NO LIXIVIADO	323
6	CONCLUSÕES	324
6.1	OBJETIVO I:	324
6.2	OBJETIVO II:	325
6.3	OBJETIVO III:	325
6.4	OBJETIVO IV:	326
6.5	OBJETIVO V:	326
6.6	OBJETIVO VI:	327
6.7	OUTRAS CONCLUSÕES:.....	327
7	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	328
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	330
	APÊNDICE A	361
	APÊNDICE B.....	368

1 INTRODUÇÃO

Segundo a mais recente Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2000), o Brasil produz diariamente cerca de 230 000 toneladas de resíduos sólidos. A quase totalidade destes é disposta no solo, seja na forma de aterros sanitários, aterros controlados ou vazadouros a céu aberto (Figura 1).

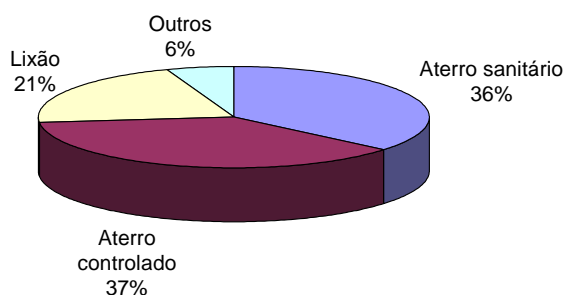


Figura 1 – Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem da massa total. Fonte: IBGE, 2000.

A Figura 1 mostra um quadro bastante otimista, em que quase três quartos de todos os resíduos são encaminhados de forma mais ou menos adequada. Uma imagem diferente, porém, surge quando se examina a distribuição das formas de disposição por município (Figura 2). Nessa figura se vê que a maior parte dos municípios ainda usa o lixão como forma de disposição final de seus resíduos. A discrepância entre a Figura 1 e a Figura 2 se deve ao fato de que a maior parte dos resíduos é gerada nas grandes cidades e regiões metropolitanas, as quais também dispõem de mais recursos financeiros e estão sujeitas a uma fiscalização ambiental mais efetiva. Os aterros dessas cidades, de grande porte, recebem proporcionalmente muito mais resíduos do que os lixões das pequenas cidades. Com o avanço

das políticas de substituição de lixões por aterros, é de se esperar que nos próximos anos um grande número de novos aterros comece a operar.

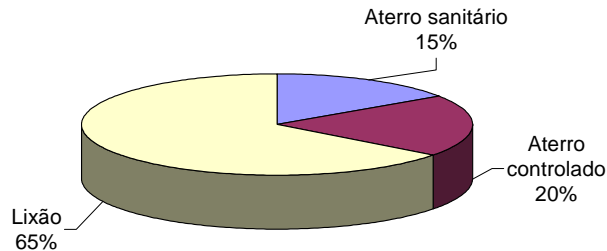


Figura 2 - Destino final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem do número de municípios. Fonte: IBGE, 2000.

A opção pelos aterros sanitários se deve ao fato de serem, hoje, a forma de disposição mais viável dentro da realidade brasileira, tanto sob o ponto de vista técnico quanto econômico. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o gás do aterro e o lixiviado. Entretanto, minimizar não é sinônimo de eliminar, de modo que o aterro por si só não consegue resolver todos os problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos.

O gás do aterro, mistura entre o biogás gerado na decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos e compostos voláteis liberados pelos mesmos, pode ser drenado através de tubulações adequadas e encaminhado para queima ou eventual aproveitamento energético. O lixiviado, porém, é um problema mais complexo.

Os problemas iniciam com a própria definição do que seja lixiviado. Na literatura se vê a preocupação dos pesquisadores em delimitar muito bem seu objeto de trabalho. Infelizmente, o excesso de cuidado tem levado a um detalhamento excessivo, onde se costuma incluir expressões desnecessárias, como “presença de materiais orgânicos e inorgânicos”.

De forma bastante simples, Fadini e Fadini (2001) definiram lixiviado como sendo o líquido que escoar dos locais de disposição final de lixo. Desta definição ficam excluídas as águas de chuva que não infiltram na massa de resíduo, sendo coletadas por redes de drenagem específicas para tal.

O fato de ter coloração escura faz com que, à primeira vista, ele se pareça com o esgoto sanitário. Esta aparente semelhança levou alguns autores a considerá-lo como um “esgoto mais concentrado” (Sá, Kirchner e Loch, 1993). Suas características, porém, são completamente diversas. O próprio odor já é diferenciado, sendo que o do lixiviado costuma ser muito menos objetável que o do esgoto.

As dificuldades encontradas pelos pesquisadores e engenheiros para tratar o lixiviado de aterros sanitários talvez se devam ao fato de que este é um problema relativamente novo para a engenharia sanitária. Ele é novo porque, antes da década de 1970 - quando começou a implantação de aterros sanitários com impermeabilização da base – ele simplesmente não existia. Ou melhor, sim, existia, mas como um problema de contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, um líquido que infiltrava por toda a extensão da base dos aterros. Não sendo coletado e conduzido a um único ponto de saída, não fazia sentido pensar num tratamento para o mesmo.

A impermeabilização da base dos aterros conseguiu praticamente eliminar o principal risco ambiental, que seria a contaminação dos aquíferos pela infiltração do lixiviado. Entretanto, este, agora recolhido pelo sistema de drenagem, não pode ser lançado diretamente num corpo receptor. Suas características físico-químicas lhe conferem um elevado potencial poluidor, de modo que requer tratamento. Esse tratamento tem se revelado um desafio aos profissionais da área, e as diversas alternativas propostas ao longo dos anos, no Brasil e no exterior, não têm se mostrado satisfatórias. Assim, como dito por Jardim (2006), o tratamento

do lixiviado é hoje apontado pela grande maioria dos técnicos da área como o principal problema associado aos aterros sanitários.

Os estudos sobre a composição do lixiviado iniciaram no princípio da década de 70 (Fleck, 2003) e os primeiros estudos sobre seu tratamento datam da segunda metade da mesma década. Lima (1988) destaca que o início da participação brasileira no estudo do lixiviado se deu com o trabalho de Oliveira (1971)¹, que descreveu os mecanismos básicos pelos quais um aterro sanitário construído e operado inadequadamente pode poluir as águas subterrâneas e superficiais. Esse trabalho foi publicado no VI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Comparado ao tratamento de água e de esgoto, problemas com os quais a humanidade se defronta desde tempos imemoriais e cientificamente estudados desde o século XIX, nota-se que é de fato uma novidade. Talvez devido a essa tradição de décadas no tratamento de esgoto, aliada à aparente semelhança destes com o lixiviado, os engenheiros sanitaristas, não só no Brasil, mas no mundo inteiro, optaram pelo uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto para tratar um e outro.

Os insucessos obtidos, mais uma vez não só no Brasil, mas em todo o mundo, apontam para a necessidade de repensar as estratégias até agora adotadas e, voltando um pouco aos estudos de base, conhecer melhor o lixiviado em si, abrindo mão do paradigma de que ele se trata simplesmente de um esgoto mais concentrado. O lixiviado é algo completamente diferente, talvez com características únicas ou, pelo menos, bastante peculiares. Dado que o Brasil tem adotado a disposição final dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário como política de gerenciamento, a investigação de processos adequados para o tratamento do lixiviado se impõe como necessidade premente. Foi esta necessidade a motivação principal do presente trabalho de doutoramento.

¹ OLIVEIRA, W.E. Resíduos sólidos e poluição das águas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 6, 1971, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...**

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Estudar as características do lixiviado de aterros sanitários brasileiros, a remoção da amônia pelo processo de arraste com ar e a importância da força iônica para os estudos com lixiviado.

2.2 *Objetivos específicos*

- i. Apresentar as características típicas do lixiviado de aterros brasileiros, obtidas a partir de dados publicados, e verificar sua similaridade com as características do lixiviado de aterros localizados em regiões de clima temperado;
- ii. Verificar em que condições os modelos convencionais de evolução das fases são válidos para os aterros brasileiros, e propor um modelo didático para facilitar a compreensão da evolução das fases;
- iii. Verificar se são significativos os efeitos de tratamento proporcionados pelas camadas mais antigas de resíduo em conjunto com o sistema de drenagem de lixiviado;
- iv. Identificar o padrão de variação temporal dos diversos metais nos aterros brasileiros;
- v. Avaliar a aplicabilidade do processo de remoção de amônia por arraste com ar (*stripping*) para o tratamento do lixiviado;
- vi. Estudar a importância da força iônica no tratamento físico-químico do lixiviado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O *lixiviado* e suas características

3.1.1 A origem do nome “lixiviado de aterro sanitário”

Chorume é o nome tradicionalmente dado ao que hoje, no meio técnico brasileiro, se denomina *lixiviado de aterro sanitário*. É interessante discutir um pouco essa mudança de nomenclatura e os caminhos que levaram a ela.

A necessidade por um novo nome surgiu a partir do momento em que se começou a estudar os mecanismos de formação do até então dito chorume. O fato de que ele percola através da massa de resíduo levou à denominação de *percolado*. O termo chorume, nesse contexto, passou a ser considerado por alguns autores como referente unicamente aos líquidos provenientes dos próprios resíduos, tanto como parte da umidade natural destes quanto os produzidos pela sua decomposição. Conceitualmente, seria algo semelhante àquele líquido que fica no fundo de sacos de lixo quando permanecem por algum tempo dentro das lixeiras. Fleck (2003) propôs uma definição bastante exata para o termo. Chorume, para ele, seria o líquido proveniente dos fenômenos físicos, químicos e biológicos sofridos por um dado volume de resíduos sólidos em um sistema fechado, sem trocas de matéria com o exterior. O *percolado* seria então a mistura do chorume com a água de chuva que infiltra no aterro.

Posteriormente, o termo *percolado* foi posto em dúvida, uma vez que a percolação é a simples passagem de um líquido através de um meio poroso (Carvalho, 2001), não implicando necessariamente no arraste de substâncias juntamente com a água. Ainda mais, segundo Libânio (2002), o vocábulo “percolar” inclui em uma de suas acepções a retenção de

poluentes no meio percolador, e conseqüentemente a redução da concentração dos mesmos na fase líquida. O termo percolado poderia assim ser aplicado à água potável produzida por ETAs, por exemplo.

O fenômeno de solubilização com a subseqüente passagem de uma substância da fase sólida para a fase líquida recebe o nome de *lixiviação* (Oliveira e Pasqual, 2000). O dito percolado seria, assim, um *lixiviado*. Todavia, o termo *lixiviado* por si só é pouco esclarecedor. Processos de *lixiviação* acontecem em uma grande variedade de situações, como nos solos e em processos industriais, e todos estes efluentes recebem o nome de *lixiviado*. Fica então necessário especificar que se trata de *lixiviado de aterro sanitário* (Libânio, 2002). Essa nomenclatura está de acordo com a terminologia usada em língua inglesa, *sanitary landfill leachate*, ou simplesmente *leachate*, lembrando que este último também se refere a qualquer processo de *lixiviação* e, portanto, também está sujeito a ambigüidade.

Dentro da nova nomenclatura, a diferenciação entre chorume e *lixiviado* (ou percolado) caiu em desuso. Provavelmente isto se deve ao entendimento de que o processo de decomposição dos resíduos não é independente da entrada de água no aterro, não sendo razoável considerá-los separadamente. Reichert (1999) já havia notado ser impossível separar as diferentes fontes de água dentro dos aterros, sugerindo que se usasse unicamente o termo *lixiviado*.

Interessante é que, desaparecendo essa diferenciação, o vocábulo chorume volta a ser sinônimo de *lixiviado de aterro sanitário*. Cabe perguntar se não valeria mais a pena retornar a uma terminologia que usa uma única palavra ao invés de três. Infelizmente, o termo chorume não se aplica somente aos aterros sanitários. Houaiss *et al.* (2001) apresenta quatro significados para chorume: 1- gordura que exsuda da carne de um animal, banha, unto; 2- opulência, riqueza, fartura; 3- líquido que escorre da estrumeira e que se acrescenta ao estrume seco para enriquecê-lo como adubo; 4- resíduo líquido formado a partir da

decomposição de matéria orgânica presente no lixo. Uma vez que chorume também se aplica ao líquido das estrumeiras (ou esterqueiras), ter-se-ia obrigatoriamente que usar a denominação *chorume de aterro sanitário*. Note-se também que a definição 4 vem ao encontro da diferenciação entre chorume e percolado, opondo-se ao conceito global do lixiviado.

No passado se usou o termo “sumeiro” como sinônimo de chorume, como na tradução feita por Clóvis de Almeida de um artigo de Menser e Winant (1981). Este vocábulo não consta em Houaiss *et al.* (2001). Já o termo “purina”, apontado por alguns autores também como sinônimo de chorume, aparece em Houaiss *et al.* (2001) como se referindo exclusivamente ao líquido que escorre das esterqueiras. Não se aplica, portanto, para aterros sanitários.

3.1.2 Mecanismo de formação do lixiviado

O lixiviado, como já visto, é resultado da mistura da água que infiltra e percola através dos resíduos com os produtos da decomposição destes mesmos resíduos. Então, para compreender suas características é preciso conhecer com um mínimo de detalhe os processos de degradação que ocorrem no interior do aterro.

A decomposição do resíduo nos aterros ocorre mediante uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos. O conjunto desses processos recebe o nome de dinâmica de aterros (Soares, 2006). Como o lixiviado é resultante dessa combinação, não se pode esperar que nele apareçam somente produtos do metabolismo microbiano. Entretanto, os processos biológicos são dominantes e controlam em grande parte os demais (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

A decomposição física envolve processos de sorção e difusão, mudanças estruturais que ocorrem devido ao contato físico entre água e resíduo e o próprio arraste mecânico pela água. A decomposição química consiste nas alterações resultantes de mudança de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). A solubilização pode ocorrer por meio da dissociação iônica (caso dos sais) ou pela formação de pontes de hidrogênio com a água, no caso de compostos com grupos funcionais hidrofílicos, como carboxila ($-\text{COOH}$), hidroxila ($-\text{OH}$) e ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) (Chen e Bowerman, 1974).

A complexidade dos processos biológicos responsáveis pela decomposição do resíduo disposto em aterros só foi reconhecida na década de 1960. Foi nessa época também que se pôde assegurar que a digestão anaeróbia era resultado da ação conjunta de diversos grupos de microrganismos, na qual os produtos do metabolismo de um grupo servem como fonte de alimento para outros grupos (Lima, 1988).

A dinâmica de um aterro passa por mudanças ao longo do tempo. Desde os primeiros estudos sobre a decomposição dos resíduos se sabe que tanto o lixiviado quanto os gases emitidos pelo aterro variam ao longo do tempo. Esta variação, felizmente, apresenta padrões bem definidos, que permitiram sua divisão em fases.

3.1.2.1 Fases dos aterros

As fases dos aterros não devem ser confundidas com as fases da decomposição dos resíduos em aterros. Embora haja muitos termos semelhantes, as fases dos aterros estão ligadas ao que se observa como saída (lixiviado e gases), ao passo que as fases da decomposição correspondem a cada uma das etapas que fazem com que uma molécula

complexa seja convertida em substâncias mais simples, fornecendo matéria e energia para as comunidades microbianas.

As primeiras observações que o lixiviado apresentava pH muito baixo e teores altos de matéria orgânica e metais no início da degradação dos resíduos foram feitas na década de 60 (Lima, 1988).

O primeiro modelo para a descrição da seqüência de eventos que ocorre ao longo da vida útil de um aterro foi proposto por Farquhar e Rovers (1973) no Canadá. Naquela época já havia preocupação com os riscos ambientais destes locais de disposição² (Kellow, 1972³ *apud* Farquhar e Rovers, 1973) mas pouco se sabia sobre os fenômenos que neles ocorriam. Assim, esses autores se basearam nos conhecimentos então disponíveis sobre a degradação de lodos de esgoto em reatores anaeróbios e de matéria orgânica em solos. Também houve a consideração de que não haveria aeração dos resíduos após sua deposição e que as condições no interior da massa de resíduo seriam suficientes para incentivar e manter a produção de metano. Esse modelo está apresentado na Figura 3 e foca apenas na produção de biogás.

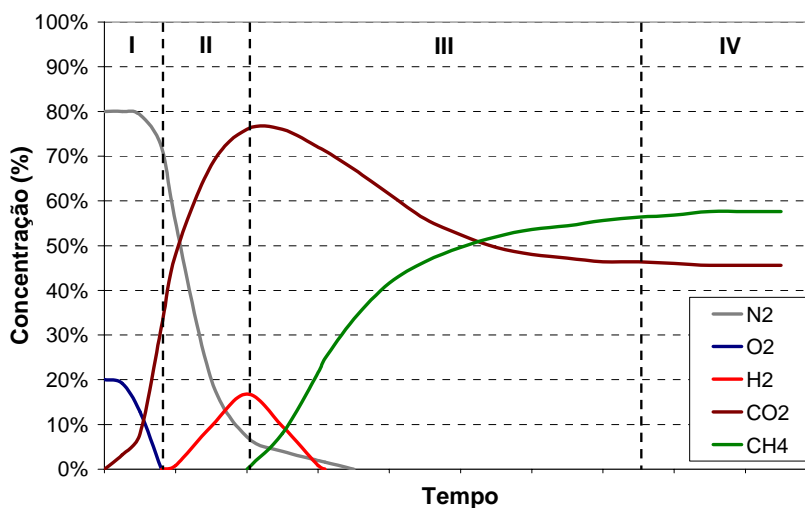


Figura 3 – Fases da produção de gás em aterros sanitários, segundo Farquhar e Rovers (1973). Fase I – aeróbica; fase II – anaeróbica não metanogênica; fase III – anaeróbica metanogênica transitória; fase IV – anaeróbica metanogênica permanente. Adaptada do referido artigo.

² Risco de explosão pelo metano e acidificação da água subterrânea pelo gás carbônico, que hoje não são mais motivo de preocupação.

³ KELLOW, F. Trabalho apresentado na Engineering Foundation Conference on Sanitary Landfill Design and Operating Practices, Saxton River, Vermont, EUA, 1972.

Farquhar e Rovers (1973) dividiram a produção de biogás em 4 fases: Fase I, aeróbia; Fase II, anaeróbia não-metanogênica; Fase III, anaeróbia metanogênica transiente (*unsteady*); Fase IV, anaeróbia metanogênica permanente (*steady*). As mudanças ao longo do tempo corresponderiam a variações na microbiota presente no aterro.

Alguns autores traduzem os vocábulos *steady* e *unsteady* por “estável” e “instável”, respectivamente. Essa, porém, parece não ser a melhor tradução. *Unsteady* pode ser referir a uma condição instável, mas também pode se referir a algo que não é constante ao longo do tempo (Parker e Stahel, 1998). Farquhar e Rovers (1973) dizem claramente que escolheram o termo *unsteady* devido ao aumento da concentração de metano ao longo do tempo, até atingir um valor final relativamente constante (Figura 3). Essa condição transiente não é sinônima de irregularidade, de instabilidade. Do mesmo modo, os autores fizeram questão de deixar claro que poderia haver variações súbitas na produção de gás na fase *steady* devido a mudanças nas condições ambientais. Portanto, optou-se nesse trabalho por traduzir *steady* e *unsteady* por permanente e transiente.

Farquhar e Rovers (1973) verificaram que seu modelo correspondia aos resultados obtidos por diversos pesquisadores em estudos com lisímetros (Beluche⁴, 1968, Ramaswamy⁵, 1970 e Rovers e Farquhar, 1972⁶, todos citados no referido artigo). Porém, os próprios autores fizeram questão de frisar que tais experimentos poderiam não corresponder à realidade dos aterros sanitários. Eles também deixam claro que o modelo representado na Figura 3 corresponde a um comportamento “típico” (*typical*), e que a duração das fases e a proporção dos gases mudam em função das diferenças nas condições presentes em cada aterro.

⁴ BELUCHE, R. Tese de Doutorado. University of Southern California, EUA, 1968.

⁵ RAMASWAMY, J.N. Tese de Doutorado. West Virginia University, EUA, 1970.

⁶ ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. **Effect of season on landfill leachate and gas production**. Canadá: Waterloo Research Institute, project 8083, 1972. Sanitary landfill study final report, volume II.

O bem-sucedido modelo de Farquhar e Rovers (1973) foi sendo melhorado ao longo do tempo, à medida que novas informações surgiam.

A primeira modificação foi introduzida por Rees (1980) no Reino Unido. Este autor incluiu uma quinta fase, correspondente ao período em que a matéria orgânica se esgota no interior do aterro e conseqüentemente a produção de biogás cai (Figura 4). Lentamente o aterro vai readquirindo uma condição aeróbia, com uma composição de gases semelhante à atmosférica. Rees (1980) não dá nenhum nome para esta última fase. Posteriormente ela veio a ser conhecida como fase de maturação final.

Rees (1980) também introduziu as primeiras informações sobre a qualidade do lixiviado, mostrando a variação temporal da concentração de ácidos graxos. A matéria orgânica a ser degradada é representada pela linha correspondente à celulose.

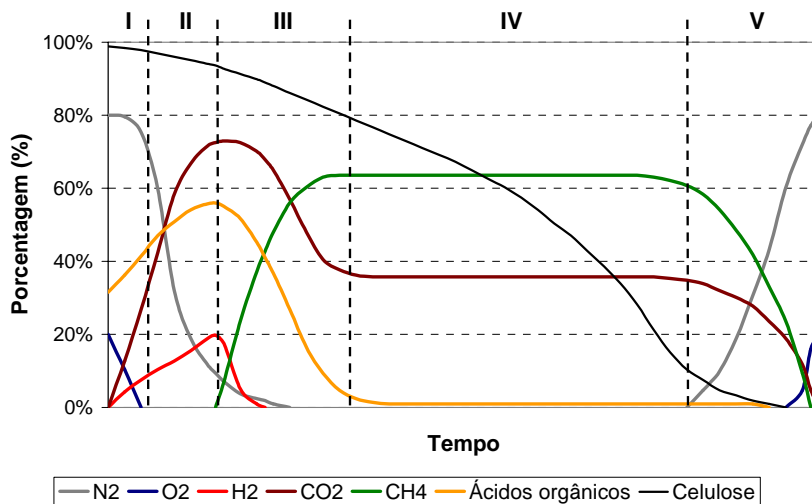


Figura 4 – Modelo de Rees (1980) para a evolução das fases de um aterro sanitário. Modificada do referido artigo.

Tomando por base o modelo de Farquhar e Rovers (1973), Ehrig (1983) afirmou que um aterro poderia, dentro de certos limites, ser considerado como um reator em batelada e, portanto, modelado como tal. Dentro desse princípio, Pohland, Dertien e Ghosh (1983)⁷ *apud* Pohland e Harper (1985), nos Estados Unidos, apresentaram um modelo algo diferente, que

⁷ POHLAND, F.G.; DERTIEN, J.T.; GHOSH, S.B. Leachate and gas quality changes during landfill stabilization of municipal refuse. In: International Symposium on Anaerobic Digestion, 3, 1983, Boston, Massachusetts, EUA. **Proceedings...**

supunha o aterro como um reator anaeróbico em batelada, com entradas (resíduo e umidade) e saídas (lixiviado e gases) limitadas (Figura 5). A figura original tinha unidades tanto no eixo do tempo quanto no eixo das concentrações de DQO (demanda química de oxigênio) e ácidos voláteis. Estas indicações foram removidas para garantir a generalidade do modelo. Segundo Barlaz e Ham (1993), o formato das curvas de variação dos parâmetros deve permanecer constante para os diversos aterros, variando apenas a escala temporal dos fenômenos e a magnitude das concentrações.

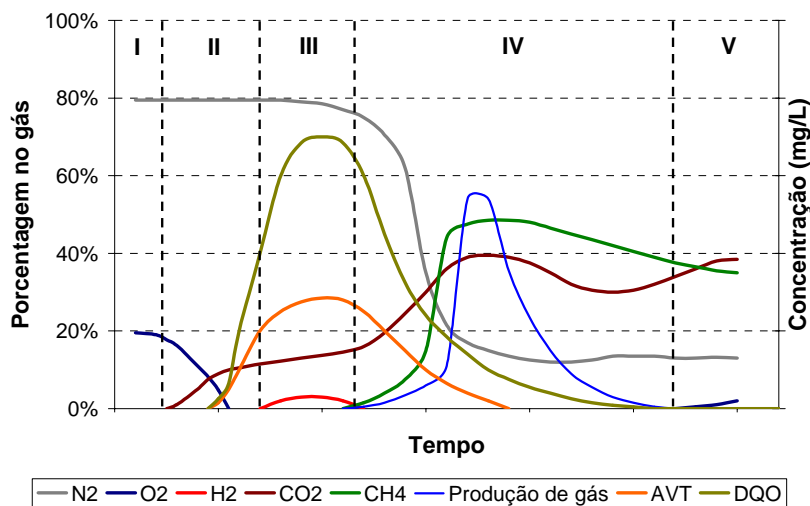


Figura 5 – Modelo de Pohland, Dertien e Ghosh (1983) modificado por Pohland e Harper (1985). Adaptado desta última referência.

O modelo de Pohland, Dertien e Ghosh (1983)⁸ também divide a evolução dos aterros em cinco fases: Fase I, ajustamento inicial; Fase II, transição; Fase III, formação de ácidos; Fase IV, fermentação metânica (*methane fermentation*); Fase V, maturação final. Essa divisão, portanto, difere da proposta por Farquhar e Rovers (1973) por não considerar a fase metanogênica transiente.

Na fase de ajustamento inicial os resíduos são dispostos e começam a acumular umidade. Ocorrem os primeiros recalques e a área recebe a camada de cobertura. O processo de estabilização dos resíduos começa a dar seus primeiros passos e algumas mudanças no

⁸ Op. Cit (página 40).

ambiente interno do aterro começam a ser detectadas (Pohland, Dertien e Ghosh 1983⁹ *apud* Pohland e Harper, 1985).

Na fase de transição, a capacidade de campo é excedida e o lixiviado começa a ser formado. O ambiente muda de aeróbio para anaeróbio, de modo que o principal acceptor de elétrons não é mais o oxigênio, que é substituído pelos nitratos e sulfatos. O potencial redox fica negativo. Ácidos graxos voláteis começam a aparecer no lixiviado (Pohland, Dertien e Ghosh, 1983 *apud* Pohland e Harper, 1985).

A fase de formação de ácidos se caracteriza pela predominância de ácidos voláteis no lixiviado. Este acúmulo de ácidos provoca a queda do pH e conseqüente mobilização e possível complexação de metais. Nutrientes, entre os quais nitrogênio e fósforo, são liberados dos resíduos e aproveitados no crescimento da biomassa microbiana. O gás hidrogênio pode aparecer e afetar a natureza e os tipos dos produtos intermediários que estão sendo formados (Pohland, Dertien e Ghosh, 1983 *apud* Pohland e Harper, 1985).

Na fase de fermentação metânica os ácidos produzidos durante a fase anterior são convertidos em metano e gás carbônico. Com o consumo dos ácidos o pH deixa de ser controlado pelo tampão de ácidos voláteis e passa a ser controlado pelo tampão bicarbonato. Os metais precipitam e sofrem complexação. O potencial redox atinge seus valores mais baixos. Os nutrientes continuam a ser consumidos. A carga orgânica do lixiviado diminui significativamente. Ao mesmo tempo, há o aumento da produção de gás (Pohland, Dertien e Ghosh, 1983 *apud* Pohland e Harper, 1985).

Por fim, quando a maior parte da matéria orgânica foi degradada, a atividade biológica do aterro começa a diminuir, as concentrações de nutrientes podem ser suficientemente baixas para limitar o crescimento da biomassa e a produção de gás praticamente cessa. O oxigênio e espécies químicas oxidadas podem lentamente começar a reaparecer, com um correspondente

⁹ Op. Cit. (página 40)

aumento do potencial redox do meio. Os materiais orgânicos mais resistentes são degradados de forma lenta, com a possível produção de substâncias semelhantes à húmicas capazes de complexar e com isso novamente mobilizar os metais pesados. O aterro começa a adquirir as características do ambiente natural ao seu redor (Pohland, Dertien e Ghosh, 1983¹⁰ *apud* Pohland e Harper, 1985).

O modelo de Pohland, Dertien e Ghosh. (1983) *apud* Pohland e Harper (1985) é muito citado e utilizado. Entretanto, ele tem como grande deficiência supor que o aterro é preenchido e coberto de uma vez só. Isto não é o que acontece na realidade. Esta é a falha essencial dos modelos que seguem a proposta de Ehrig (1983). Uma discussão um pouco mais aprofundada sobre a modelagem de aterros será apresentada em item específico.

Divisões mais simples, voltadas para aspectos práticos de operação das estações de tratamento foram propostas por alguns autores. McBean, Rovers e Farquhar (1995), por exemplo, dividiram a evolução dos aterros em três fases: aeróbia, acidogênica e metanogênica, desconsiderando-se os períodos de transição. A melhor destas classificações, porém, é a proposta por Reichert (1999). Este autor propôs uma divisão em três fases:

- a) Fase ácida: geração de ácidos graxos voláteis e alta carga orgânica (aterro jovem);
- b) Fase metanogênica: geração de gás metano, meio levemente alcalino e níveis mais baixos nas concentrações do lixiviado (aterro velho);
- c) Fase de maturação: as emissões diminuem até valores insignificantes (aterro estabilizado).

O acerto dessa divisão está no fato de que delimita bem três contextos com necessidades de tratamento muito diferentes.

¹⁰ Op. Cit. (página 40)

Tendo em vista o entendimento da dinâmica dos aterros, nesse trabalho optou-se por dividir a evolução do aterro em quatro fases: aeróbia, anaeróbia ácida, metanogênica instável e metanogênica estável. Usa-se agora o termo “instável” em referência à possibilidade de inibições temporárias da produção de metano em função de mudanças ambientais, como chuvas ou secas excessivas.

3.1.2.1.1 Fase aeróbia

Os resíduos recém aterrados contêm uma quantidade considerável de ar. Isto faz com que a primeira fase da degradação seja aeróbia (Farquhar e Rovers, 1973). Nesta fase, os microrganismos decompõem a matéria orgânica com o consumo de oxigênio.

Em tese, o metabolismo aeróbio seria capaz de degradar por completo a matéria orgânica. Na prática, a quebra não é completa. A decomposição aeróbia nos aterros também gera materiais parcialmente degradados, incluindo alguns ácidos orgânicos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Além disso, grande parte do substrato é convertida em biomassa (Ehrig, 1983).

A produção de gás carbônico é tão intensa que sua concentração no gás do aterro pode chegar a 90 % (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). A elevada pressão parcial de gás carbônico aumenta sua dissolução na fase líquida, gerando ácido carbônico e diminuindo o valor do pH, conforme a Reação R-1:



A ocorrência de nitrificação é controversa. Nitrato e nitrito efetivamente aparecem no lixiviado até mesmo na fase metanogênica, embora em concentrações muito pequenas (vide a Tabela 25 e a Tabela 26). Alves *et al.* (2000) afirmam que os nitratos provêm da matéria

orgânica, o que implica na aceitação da nitrificação. Outro argumento favorável à nitrificação é o fato de que as condições anaeróbias presentes na maior parte do aterro favoreceriam o processo de desnitrificação (Barlaz e Ham, 1993). Para que reste algum nitrito ou nitrato na saída, seria necessária uma considerável produção destes na fase aeróbia. Por outro lado, há evidências contrárias. A primeira delas é o fato de que a produção, em mols, de CO₂ na fase aeróbia é aproximadamente igual ao consumo, em mols, de O₂ (Ludwig, 1961¹¹ *apud* Farquhar e Rovers, 1973). A quantidade de oxigênio disponível para as outras reações seria, portanto, muito pequena. Alguns autores, como Chen e Bowerman (1974) e McBean, Rovers e Farquhar (1995) afirmam que o nitrogênio durante a fase aeróbia é levado à amônia.

O metabolismo aeróbio gera muito calor. Logo após a disposição do resíduo há um pico de temperatura (Rovers e Farquhar¹², 1972 *apud* Farquhar e Rovers, 1973). Normalmente esse pico ocorre entre o primeiro e o nono dia após a deposição do resíduo (Farquhar e Rovers, 1973), mas posteriormente os mesmos autores mencionaram que isto acontece por volta de 45 dias, embora desta vez sem apresentar justificativas ou dados (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Os resultados de diversos estudos compilados por Farquhar e Rovers (1973) mostram que a temperatura máxima é diretamente proporcional à temperatura no momento da disposição, sendo normalmente 10 a 15 °C mais elevada que esta, podendo oscilar entre 9 e 55 °C. Entretanto, em aterros muito mal compactados, a temperatura pode chegar até 80 ou 90 °C (Ehrig, 1983).

É raro o aparecimento de lixiviado oriundo diretamente da fase aeróbia, porque o resíduo normalmente ainda não atingiu a capacidade de campo. Porém, isto pode acontecer caso haja caminhos preferenciais ou vazios por onde a água de chuva pode passar rapidamente (Barlaz e Ham, 1993). Este lixiviado é normalmente composto por material

¹¹ LUDWIG, H. **Effects of refuse dumps on groundwater quality**. EUA: California State Water Pollution Control Board, publicação nº 24, 1961.

¹² Op. Cit. (página 39)

particulado arrastado pelo escoamento líquido, sais solúveis e pequenas quantidades de matéria orgânica solúvel (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Entretanto, a compactação dos resíduos pode expulsar matéria orgânica liquefeita, mesmo que ainda não digerida. Barlaz e Ham (1993) afirmam que nessas condições pode ser gerado um lixiviado de fase aeróbia com alta DQO, podendo chegar a 100 000 mg/L.

Com o término do oxigênio o aterro entra em condições anaeróbias (Farquhar e Rovers, 1973). Embora a fase aeróbia seja usualmente curta (menos de um mês), ela pode persistir por períodos mais longos e produzir quantidades significativas de CO₂ em aterros rasos (até 3 m de profundidade) ou quando há a entrada forçada de ar graças ao bombeamento do gás do aterro (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). A água de chuva também é uma fonte de oxigênio, que fica dissolvido nela (Farquhar e Rovers, 1973). Monteiro, Jucá e Rêgo (2001) verificaram que em períodos chuvosos era possível encontrar um número maior de microrganismos aeróbios em comparação com períodos secos. Apesar disso, os processos anaeróbios são os que predominam nos aterros sanitários (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

3.1.2.1.2 Fase anaeróbia ácida

A garantia do estabelecimento de condições anaeróbias é a elevada concentração de matéria orgânica (Chen e Bowerman, 1974), o que também é auxiliado pela dificuldade de penetração do oxigênio nos resíduos compactados (Ehrig, 1983).

No princípio se acreditava que os microrganismos estritamente aeróbios morreriam em condições de anaerobiose, e vice-versa (Chen e Bowerman, 1974). Isto, entretanto, nem sempre é verdade, pois os organismos podem esporular ou sofrer fenômeno equivalente.

Na fase ácida há a predominância da ação dos microrganismos acidogênicos, que convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos

orgânicos parcialmente degradados, como os ácidos orgânicos - principalmente o ácido acético - e um pouco de calor (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). O termo “fase acidogênica” não é adequado porque ele se refere a uma etapa específica da degradação anaeróbia da matéria orgânica, a qual continua ocorrendo durante a fase metanogênica.

Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem na água de percolação, resultando em concentrações altas de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO. Os valores de DBO podem superar os 10 000 mg/L e as razões DBO/DQO são altas, entre 0,4 e 0,8 (Ehrig, 1983), usualmente acima de 0,7 (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Isso indica que grande parte dos materiais orgânicos solúveis são facilmente biodegradáveis.

Os principais componentes da DBO na fase ácida são os ácidos graxos voláteis (Ehrig, 1983), dos quais os principais são os ácidos acético, propiônico e butírico (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Ehrig (1983) usando resultados próprios e de outros pesquisadores, conseguiu demonstrar uma proporcionalidade direta entre a DQO de amostras filtradas e a concentração de ácidos voláteis (Equação 1). Esta reta de regressão tinha um coeficiente de ajuste igual a 0,98, para um total de 85 observações.

$$DQO_f = 111 \cdot AVT + 1148 \quad (1)$$

Onde: DQO_f é a DQO de amostras filtradas, em mg/L de O_2 ;

AVT é a concentração total de ácidos voláteis, em meq/L¹³.

De forma geral, os ácidos voláteis respondem por 60 a 90 % da DQO do lixiviado na fase ácida (Barlaz e Ham, 1993). O cheiro forte e desagradável desse lixiviado, conforme relatado por McBean, Rovers e Farquhar (1995), pode estar relacionado a esses ácidos. A grande participação de ácidos voláteis na DQO favorece o uso de processos biológicos para o seu tratamento.

¹³ Ehrig (1983) expressa essa concentração em mval/L, que é sinônimo de meq/L, segundo o manual da HACH (2000).

O gás carbônico dissolvido e a grande quantidade de ácidos orgânicos fazem com que o pH do lixiviado caia para valores entre 4,5 e 7,5 (Ehrig, 1989). Valores de pH abaixo de 6 podem ocorrer em aterros mais secos (submetidos a stress). O pH baixo aumenta a solubilidade de alguns metais, como ferro, cálcio, magnésio, manganês, zinco e estrôncio (Ehrig, 1983). A agressividade química desse lixiviado também ajuda a dissolver outros componentes do resíduo, tanto inorgânicos quanto orgânicos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Também há a formação de complexos entre compostos orgânicos e inorgânicos, o que leva a concentrações mais altas de alguns metais em solução do que se poderia esperar (Barlaz e Ham, 1993).

A condutividade e o teor de sólidos dissolvidos totais são elevados e a razão DBO/NAT (nitrogênio amoniacal total) é muito maior que 1,0 (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). A produção de nitrogênio amoniacal é bastante significativa (Alves *et al.*, 2000), mas o pH não sobe graças ao tamponamento exercido pelos ácidos voláteis. Pode haver conversão de nitrito e nitrato em N_2 através da desnitrificação (Farquhar e Rovers, 1973).

Ao contrário da fase aeróbia, a produção de energia e biomassa pela digestão anaeróbia são relativamente pequenas. Entretanto, como os resíduos são bons isolantes térmicos, a temperatura do maciço aumenta (Ehrig, 1983). Esse efeito de isolamento térmico faz com que as maiores variações de temperatura ocorram nas zonas superiores do aterro, por estarem mais sujeitas à influência da temperatura ambiente. Quanto mais afastado da superfície, menores as variações de temperatura. Os resíduos enterrados em profundidades de 15 metros ou mais são muito pouco afetados pela temperatura ambiente e já foram observados com temperaturas de até 70 °C (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

Zonas isoladas de alta temperatura podem existir dentro de um aterro. Estas temperaturas mais altas tendem a aparecer em aterros profundos (mais de 40 m) quando há adição de lodo de esgoto ou recirculação de lixiviado (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

Monteiro (2003) verificou que, numa célula ativa do aterro da Muribeca (PE), a temperatura próximo à superfície variou entre 30 e 40 °C, bastante próximo da temperatura exterior. Com o aumento da profundidade, porém, a temperatura subia rapidamente, chegando a variar entre 55 e 65 °C entre 10 e 15 metros. Em profundidades maiores a temperatura diminuía um pouco, ficando em torno de 50 °C nos 25 m de profundidade. Essa queda na temperatura foi atribuída ao fato de que a atividade biológica já não era tão intensa nessas camadas mais antigas.

Mariano (1999) e Monteiro (2003) verificaram que em células mais antigas a temperatura praticamente não se alterava com o aumento da profundidade. Isso foi atribuído pelas autoras como sendo indicativo da pouca atividade biológica existente nos resíduos já estabilizados.

O lixiviado dessa fase tem tendência a apresentar uma coloração mais clara (tendendo ao amarelado) que a do lixiviado da fase metanogênica (Souto, 2005).

A fase de produção acelerada de ácidos pode durar anos ou mesmo décadas (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Entretanto, para os aterros localizados em regiões de clima tropical, esse tempo pode ser bem mais curto (Chen, 1996).

3.1.2.1.3 Fase metanogênica instável

Corresponde à transição entre as fases ácida e metanogênica propriamente ditas. Como a velocidade de multiplicação das arqueas metanogênicas é muito menor que a das bactérias acidogênicas (Ehrig, 1983), é necessário certo tempo para que se atinja o equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos orgânicos. Além disso, segundo este autor, as condições da fase ácida são prejudiciais às arqueas metanogênicas, embora, segundo Fleck (2003), estes organismos sejam mais sensíveis ao pH do que aos ácidos propriamente ditos. A

faixa de pH ótima para as arqueas metanogênicas está entre 6,7 e 7,5. Entretanto, ainda há alguma atividade entre 5,0 e 9,0 (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

O tempo para o resíduo atingir a fase metanogênica varia de alguns meses a décadas. O início será tão mais rápido quanto maior o conteúdo de água e a vazão de lixiviado (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Entretanto, instabilidades no sistema podem inibir as arqueas metanogênicas, retardando o processo. Entre essas instabilidades estão rápidas variações na vazão de lixiviado e mudanças de temperatura.

A inibição da metanogênese leva ao aumento da concentração de ácidos voláteis, que reflete em aumentos da DQO, DBO e SDV (sólidos dissolvidos voláteis), e à queda do pH e da alcalinidade (Farquhar e Rovers, 1973), de modo que o lixiviado volta a ter características da fase ácida. A acidificação do meio prejudica ainda mais as arqueas, criando-se um ciclo de retroalimentação positiva. Felizmente, o mesmo vale para o retorno às condições metanogênicas.

Rovers e Farquhar (1972)¹⁴ *apud* Farquhar e Rovers (1973) verificaram que uma maior infiltração de água, em um lisímetro experimental, inibia a metanogênese. Se essa infiltração excessiva fosse mantida por longo tempo, o aterro permanecia na fase ácida, com pH em torno de 6,0. Os autores levantaram a hipótese de que isto se devesse à entrada de oxigênio dissolvido na água de chuva. Nesse caso, porém, esse oxigênio não estaria prejudicando as bactérias acidogênicas.

A temperatura não deve causar problemas nos aterros brasileiros. A temperatura ótima para as arqueas metanogênicas está acima de 30 °C (Ehrig, 1983), sendo que a temperatura da massa de resíduo não pode estar abaixo de 15 °C (Ham, 1979¹⁵ *apud* Ehrig, 1983), o que dificilmente vai acontecer em território nacional.

¹⁴ Op. cit. (página 39)

¹⁵ HAM, R.K. Gasproduktion von Mülldeponien. In: Abfallwirtschaftsseminar Technischen Universität Berlin, 1979. **Anais...**

Os aterros localizados em países de clima temperado necessitam de 4 a 5 anos em média para fazer essa transição, havendo casos em que ela sequer chega a ser completada (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Porém, nos aterros localizados em países tropicais esse processo é muito mais rápido. Chen (1996), comparando dados de 9 aterros de Taiwan, verificou que neles a fase metanogênica era alcançada num prazo máximo de um ano e meio.

3.1.2.1.4 Fase metanogênica estável

Na fase metanogênica estável a população de bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas se torna suficientemente grande para consumir os ácidos orgânicos voláteis produzidos pelas bactérias acidogênicas. As arqueas produzem água, gás carbônico e metano, com pequena geração de calor. Aqui é possível usar o termo “metanogênica” visto que é somente nessa fase que a metanogênese se encontra bem desenvolvida.

A fase metanogênica é o período de atividade biológica mais intensa do aterro (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Todos os grupos microbianos estão atuando no processamento dos resíduos. É de se esperar, portanto, que a matéria orgânica seja convertida na maior extensão possível, produzindo-se um lixiviado composto quase que exclusivamente de materiais recalcitrantes e outros restos do processo de decomposição, como a amônia.

O consumo de quase toda a matéria orgânica facilmente degradável dentro do próprio aterro durante a fase metanogênica foi mostrado por Parker (1983a), que apresentou uma tabela com as concentrações de diferentes tipos de compostos orgânicos no lixiviado de aterros com diferentes idades. A tabela de Parker está resumida na Tabela 1.

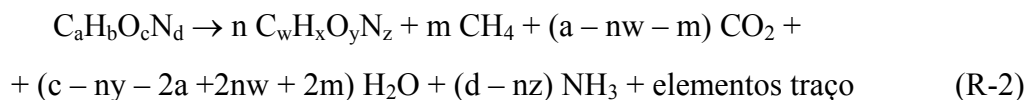
Tabela 1 – Compostos orgânicos no lixiviado em função da idade do aterro

Componente	Concentração (mg/L)	
	Lixiviado novo (0 a 2 anos)	Lixiviado velho (acima de 5 anos)
COT*	13 800	70
Ácidos graxos	6 070	
Proteínas	1 750	16
Carboidratos	3 245	1,3

* Carbono Orgânico Total
Fonte: Parker (1983a)

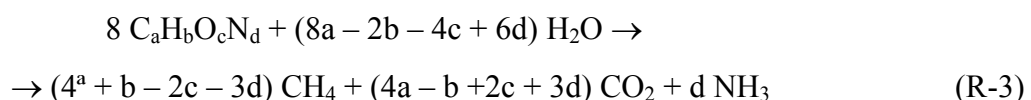
É importante que fique claro que os processos de hidrólise e fermentação não são interrompidos com o início da fase metanogênica. O que ocorre é que a população de arqueas metanogênicas cresce a um nível em que a velocidade de consumo dos produtos da acidogênese tende a igualar a velocidade de produção dos mesmos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

Na literatura é possível encontrar equações globais para a digestão anaeróbia da matéria orgânica no aterro. Uma delas é a proposta por Chen e Bowerman (1974):



O termo $C_wH_xO_yN_z$ no segundo membro da Reação R-2 pode tanto corresponder à nova biomassa gerada quanto à parcela da matéria orgânica que não é mineralizada.

Outra é a apresentada por Ehrig (1983):



Nota-se que há uma grande diferença de concepção entre estas duas equações. Na Reação R-2 a água aparece como produto, enquanto na Reação R-3 ela é um dos reagentes. Tal condição pode ser confirmada ou rejeitada em função das proporções entre os átomos na

parcela correspondente à matéria orgânica. Ehrig (1983) colocou valores numéricos na Reação R-3 de acordo com as proporções de C, H, O e N encontradas na matéria orgânica, plásticos e papel e verificou que haveria consumo líquido de água. Uma dada massa de resíduo consumiria 6 a 8 litros de água por metro cúbico no primeiro ano e 0,6 a 0,8 litros por metro cúbico por ano após 5 anos. Então, a digestão anaeróbia nos aterros consumiria água, reduzindo o volume de lixiviado.

Felizmente o que se verifica na prática é que a água que participa das reações corresponde a uma fração muito pequena do total e pode ser desconsiderada nos cálculos de balanço hídrico.

A biomassa metanogênica consome os ácidos voláteis do lixiviado, fazendo com que sua concentração fique abaixo de 100 mg/L (Barlaz e Ham, 1993). Isto provoca a diminuição da carga orgânica aliada a um aumento do pH, que sobe para a faixa entre 7 e 8. O nitrogênio amoniacal continua sendo gerado pelos microrganismos acidogênicos e suas concentrações aumentam no lixiviado (McBean, Rovers e Farquhar, 1995), o que pode ser justamente a causa do pH elevado (Chen, 1996). A razão DBO/DQO se aproxima de 0,1 (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). As razões DBO/NTK, C/N e SSV/SSF caem. Chen (1996) verificou que, na fase metanogênica, elas chegaram a 0,3, 0,1 e 1,6, respectivamente, nos aterros de Taiwan. A concentração de sólidos dissolvidos totais (que engloba tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas) diminui. Nitrato e sulfato são reduzidos pelos microrganismos a N_2 e H_2S . (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Os sulfetos precipitam metais.

A DBO diminui porque os ácidos voláteis e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, responsáveis pelos valores elevados de DBO na fase ácida, agora são quase totalmente consumidos e convertidos em gases dentro do próprio aterro. Como a grande maioria dos compostos que geram DBO também é oxidada no ensaio de DQO, esta última também diminui. Entretanto, parte da DQO é dada pelos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais

não são biodegradáveis na velocidade necessária para contribuir para a medida de DBO (segundo Barlaz e Ham, 1993, eles são provavelmente os principais constituintes da DQO nesta fase). Íons inorgânicos que contribuem para a DQO, como os cátions ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}) e o cloreto, podem continuar presentes no lixiviado. Desse modo, a DQO diminui proporcionalmente menos que a DBO, levando à queda na razão DBO/DQO.

A redução da biodegradabilidade do lixiviado, longe de ser um problema, é um indício que o ecossistema do aterro está em perfeito funcionamento. Aumentos na biodegradabilidade podem significar distúrbios no processo, como inibição das arqueas metanogênicas. O lixiviado ficaria mais biodegradável, mas sua carga orgânica aumentaria.

A DQO pode inclusive aumentar ao longo da vida do aterro. Resultados importantes nesse sentido foram obtidos nos estudos de Fiúza *et al.* (2000) no Aterro Centro de Salvador (BA) e Frascari *et al.* (2004) no aterro Tre Monti, próximo a Ímola, na Itália. Fiúza *et al.* (2000) observaram um aumento progressivo da DQO nos primeiros 880 dias de operação do aterro (2,4 anos). O lixiviado sempre se manteve alcalino. Já Frascari *et al.* (2004) monitoraram o aterro ao longo de dez anos. Desde o princípio desse período o aterro estava na fase metanogênica, com pH entre 8,3 e 8,5. A DBO mostrou uma queda inicial e depois permaneceu constante. Já a DQO, embora tenha experimentado uma queda inicial similar, apresentou tendência de aumento ao longo do tempo. Com isso a razão DBO/DQO foi paulatinamente diminuindo de 0,5 para 0,18.

A DQO na fase metanogênica se comporta tipicamente como um componente do tipo 2 (vide página 60). Já a DBO não aumenta porque as substâncias facilmente biodegradáveis, mesmo que produzidas em maior quantidade, terminam sendo consumidas dentro do próprio aterro.

A elevação do pH diminui a solubilidade dos compostos inorgânicos, trazendo como consequência a queda na condutividade e carga inorgânica. Diminuição da solubilidade não implica, porém, em solubilidade zero. Substâncias inorgânicas continuam sendo dissolvidas e lixiviadas, apenas em menor intensidade. Ferro, manganês, sódio, potássio, sulfato e cloreto podem continuar a ser eliminados do aterro por muitos anos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Metais também podem ser mobilizados caso estejam complexados a substâncias húmicas que sejam arrastadas para fora do aterro (Barlaz e Ham, 1993).

Barlaz e Ham (1993) relatam que lixiviado com pH abaixo de 5 já foi observado em aterros que produziam ativamente metano. Sem considerar um eventual erro de medida, esse lixiviado poderia ter sido misturado com o efluente de algum processo industrial ou com o lixiviado de alguma célula onde haviam sido dispostos resíduos industriais. Nada impede que a metanogênese esteja ocorrendo em uma região não afetada pelo baixo pH.

O lixiviado proveniente da fase metanogênica tende a apresentar coloração mais escura e um odor menos desagradável que o da fase ácida (Souto, 2005). Entretanto, isto nem sempre acontece. Aluko e Sridhar (2005) observaram que o lixiviado do aterro de Aba-Eku (Nigéria) tinha coloração âmbar, apesar de ter características de efluente metanogênico. Segundo Luigi Cardillo (ABLP, 2006), a coloração marrom escuro característica do lixiviado pode ser atribuída em grande parte aos ácidos húmicos e fúlvicos, enquanto o forte odor é causado pelo nitrogênio amoniacal.

O pleno desenvolvimento da comunidade microbiana na fase metanogênica e o fato de isso acontecer primeiro nas camadas mais antigas e profundas do aterro levam a uma série de consequências importantes. O fato de estar nas camadas mais profundas faz com que o lixiviado produzido nas camadas mais recentes necessariamente passe por elas. Quando isso ocorre, a biomassa ali desenvolvida degrada e consome os materiais presentes no lixiviado na sua máxima extensão. Aqui é possível aplicar com toda a propriedade o antigo termo

“filtração biológica”. À medida que o lixiviado percola por zonas repletas de microrganismos, estes vão retirando os diversos nutrientes nele disponíveis e liberando seus respectivos produtos de excreção. Assim sendo, o lixiviado eliminado pela célula de aterro não é uma mistura do lixiviado produzido nos diversos locais da massa de resíduo, mas sim o resultado dos processos que ocorrem nas camadas mais profundas. Suas características dependem, portanto, da eficiência dos microrganismos em remover os diversos poluentes ali presentes. No dizer de Barlaz e Ham (1993), o líquido que percola primeiro por resíduo novo e depois por resíduo velho tende a refletir as características deste último.

Do ponto de vista do biogás, essa condição significa que o aterro pode gerar metano em presença de resíduos novos. Basta que a biomassa nas camadas inferiores e no sistema de drenagem esteja suficientemente desenvolvida.

As características do lixiviado da fase metanogênica são bastante estáveis. Isto é comprovado por estudos como os de Frascari *et al.* (2004) no aterro Tre Monti (Itália) e de Durmusoglu e Yilmaz (2006) no aterro da empresa IZAYDAS (Turquia). Esses autores verificaram que ao longo da fase metanogênica a maior parte das variáveis apresentam flutuações em torno de um valor médio constante ou com ligeira tendência de aumento.

3.1.2.1.5 Fase de maturação final

Depois de encerrada operação do aterro, o lixiviado tende a um pH em torno de 7 com concentrações relativamente baixas de compostos orgânicos e inorgânicos. Como a massa de resíduo é finita, a tendência de longo prazo após o encerramento do aterro é a diminuição da concentração dos diversos componentes. À medida que estes se esgotam, sua velocidade de liberação tende a estabilizar, com as flutuações sendo amortecidas à medida que o aterro envelhece (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

3.1.2.1.6 Simultaneidade das diversas fases

Do ponto de vista dos resíduos, as diversas fases da decomposição ocorrem simultaneamente, mas em pontos diferentes do aterro. Os resíduos recém dispostos, assim como aqueles localizados próximo à superfície, estão ainda submetidos a processos aeróbios. As camadas mais antigas e profundas já se encontram na fase metanogênica estável. Esta diferenciação, porém, não aparece ao se analisar o lixiviado de uma célula ou região do aterro. Como visto, os ácidos produzidos nas camadas superiores são transportados pela água de percolação até as camadas mais profundas, onde são consumidos. O metano produzido pelo aterro vem das camadas profundas, mas a matéria-prima para sua “fabricação” provém de toda a célula. É possível que chegue um momento em que a microbiota das camadas profundas sobreviva mais em função dos produtos de degradação das camadas mais recentes do que daqueles gerados nas suas proximidades.

Dentro desse contexto surge mais um dos objetivos desta pesquisa: verificar se, nos aterros brasileiros, esse efeito das camadas mais profundas realmente ocorre.

3.1.2.2 “Chorume novo” e “chorume velho”

As diferenças marcantes nas características do lixiviado oriundo da fase ácida e da fase metanogênica levaram os engenheiros a reconhecer dois “tipos básicos” de lixiviado, conhecidos respectivamente como “chorume novo” e “chorume velho”. Essa distinção, embora não leve em conta nuances mais sutis, é extremamente prática. Desde que devidamente associada às fases de degradação e não a idades pré-definidas do aterro, essa

nomenclatura pode continuar sendo utilizada (e o será neste trabalho) sem prejuízo do rigor técnico.

Lixiviados novos são passíveis de diversas formas de tratamento biológico, pois sua carga orgânica é elevada, porém facilmente biodegradável. Para lixiviados velhos, o tratamento deve ser diferente (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

Não há necessidade de preocupação com um possível “lixiviado intermediário”, dado que os períodos de transição normalmente são curtos.

3.1.2.3 Generalização do padrão de variação temporal dos diversos componentes

Conhecidas as fases de degradação dos resíduos e os mecanismos nelas envolvidos, é possível agrupar os diversos componentes do lixiviado com base no padrão geral de sua variação ao longo do tempo.

Ehrig (1983) propôs uma divisão em três grupos ou tipos. Os comportamentos de cada um dos grupos estão mostrados na Figura 6. Essa figura foi construída com base num esquema apresentado por McBean, Rovers e Farquhar (1995), mas não segue esse texto.

a) Compostos do Tipo 1

Os compostos do Tipo 1 apresentam um aumento rápido nos primeiros meses ou anos do aterro, seguidos por um decréscimo mais suave. Isso significa que a sua concentração é função de duas reações: uma de formação e outra de degradação.

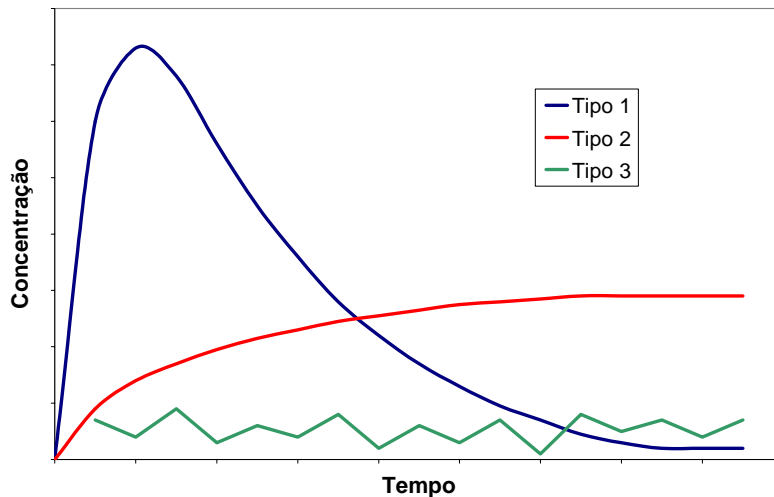


Figura 6 - Tipos de variação de concentração de componentes no lixiviado, de acordo com a proposta de Ehrig (1983). Figura baseada em McBean, Rovers e Farquhar (1995).

O exemplo típico desses compostos é a DBO. A acidogênese libera grande quantidade de ácidos voláteis, que vão aumentar a DBO do lixiviado. À medida que as condições metanogênicas se estabelecem, esses ácidos são consumidos e a DBO passa a apresentar valores baixos (Ehrig, 1983). Outro exemplo é o fósforo, que é liberado na degradação da matéria orgânica e é um nutriente limitante no ambiente do aterro (Durmusoglu e Yilmaz, 2006). Ehrig (1983) diz que o fenômeno também se aplica ao sulfato, que é convertido em sulfeto na presença de condições anaeróbias.

Metais cuja solubilidade varia em função do pH são outro exemplo. Solubilizados na fase ácida, tornam a precipitar quando encontram meio alcalino. Ehrig (1983) cita alguns metais como exemplo, porém seus resultados não estão de acordo com o que se observa nos aterros brasileiros. Por esta razão, um dos objetivos deste trabalho foi identificar o comportamento dos diversos metais nos aterros brasileiros.

b) Compostos do Tipo 2

Compostos do tipo 2 são aqueles que apresentam um crescimento lento, porém contínuo, enquanto o aterro encontra-se em operação. Uma vez encerrado, suas concentrações tendem a decair, também de forma lenta. Esse comportamento foi previsto por Ehrig (1983) e confirmado em estudos posteriores.

O comportamento dos compostos do tipo 2 é típico de casos em que há uma única reação envolvida (formação ou dissolução). A remoção se dá pelo simples arraste pelo escoamento líquido. Também há que se considerar que a velocidade da reação de formação é menor que a velocidade com que o material é depositado no aterro, de modo que a massa dos reagentes tende a aumentar ao longo do período de operação. O decaimento final ocorre porque com o fim da operação cessa a entrada de massa no aterro.

Na hipótese contrária, as concentrações diminuiriam lentamente ao longo do tempo. A entrada de novos compostos se dá pela disposição de lixo novo, mas a sua dissolução é feita na água que infiltra em toda a superfície do aterro. Uma vez que a área do aterro aumenta mais rapidamente que o volume de resíduos depositados por dia, a tendência é que haja cada vez mais água de infiltração para diluir as substâncias lixiviadas. Assim sendo, a reação de formação ou dissolução é a etapa limitante para a presença dessas substâncias no lixiviado.

O exemplo mais típico de componente do Tipo 2 é o nitrogênio amoniacal, que é produzido durante a digestão anaeróbia mas não é usado em quantidades significativas por nenhum grupo microbiano presente no aterro. Já o cloreto e os metais alcalinos são muito solúveis por natureza e devem se encaixar entre aqueles que são rapidamente liberados.

Ehrig (1983) ressalta que a amplitude de variação das concentrações desses componentes é muito grande em relação à tendência média. Isto pode ser efeito da variação da vazão do lixiviado, que é função (em maior ou menor grau) do regime pluviométrico.

c) Compostos do Tipo 3

Os compostos do Tipo 3, segundo Ehrig (1983), apresentam variações aleatórias em torno de uma concentração média bastante baixa. Alguns elementos-traço apresentam esse comportamento, como será visto na página 294.

Os compostos do Tipo 3 podem ser na verdade compostos do Tipo 2 que se apresentam em tão baixas concentrações que sua tendência de crescimento ao longo do tempo não é percebida, ou então são compostos cuja velocidade de remoção no lixiviado é superior à velocidade com que são depositados no aterro, como visto no item anterior.

No longo prazo, após o encerramento do aterro, a tendência é que diminuam as concentrações de todas as variáveis, graças ao esgotamento dos materiais presentes no aterro.

Variações na quantidade de água que infiltra no aterro – e conseqüentemente na vazão de lixiviado – são responsáveis apenas por flutuações em relação ao comportamento de longo prazo, mas não o determinam (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

3.1.2.4 A água na dinâmica de aterros

A água exerce papel fundamental. Ela não apenas permite a ocorrência das reações isoladas, como é a responsável pela integração dos fenômenos que ocorrem no aterro, transportando materiais de um ponto a outro. Por isso, tanto a quantidade de água disponível quanto as características do seu escoamento (retornando ou não ao topo do aterro pelo sistema de recirculação) são determinantes para o desempenho da degradação dos resíduos sólidos.

3.1.2.4.1 Fontes de água nos aterros

A água no aterro tem origem tanto externa quanto interna. As fontes externas de água correspondem à infiltração das águas de chuva, do escoamento superficial e mesmo das águas subterrâneas. As fontes internas são a umidade natural dos resíduos, a água resultante do processo de decomposição e eventuais volumes presentes no local do aterro antes da deposição dos resíduos (Chen e Bowerman, 1974).

Alguns pontos referentes às fontes de água já estão bem esclarecidos. Aterros sanitários bem construídos e operados, com boa impermeabilização da base e das laterais e dotados de drenagem de nascentes não estão sujeitos à infiltração de águas subterrâneas, mas isso já não é válido para os aterros controlados. Caso o lençol freático atinja o maciço de resíduos, pode haver infiltração de água subterrânea. O mesmo raciocínio vale para a presença inicial de água no local do aterro. Quanto ao escoamento superficial, este é normalmente desviado nos dois tipos de aterro.

A quantidade de água resultante da decomposição dos resíduos é pequena o suficiente para ser desconsiderada (Lima, 1988), o que é particularmente válido em regiões tropicais (Iwai, 2005).

Ainda há controvérsias quanto à importância da umidade inicial dos resíduos. Lima (1988) diz que esta é desprezível em função dos grandes volumes correspondentes às fontes externas. Já McBean, Rovers e Farquhar (1995) dizem que ela deve ser considerada nos balanços hídricos. Sendo Lima um autor nacional com experiência na operação de aterros, é possível que para os aterros brasileiros sua opinião esteja mais correta.

Conclui-se portanto que a grande fonte de umidade nos aterros é efetivamente a precipitação pluvial, ao menos no caso dos aterros brasileiros.

3.1.2.4.2 Capacidade de campo

A água presente num solo se movimenta graças à força da gravidade e aos gradientes de pressão. Chega um momento, porém, em que esse movimento cessa, pois as forças que mantêm a água presa nos interstícios do solo superam as forças que provocam seu movimento. Essa condição corresponde ao limite máximo de água que um solo pode reter e é conhecida como capacidade de campo (Silveira, Louzada e Beltrame, 2000).

O conceito de capacidade de campo pode ser estendido aos resíduos sólidos aterrados. Usualmente, a umidade natural dos resíduos é muito menor que esta (Farquhar e Rovers, 1973), de modo que eles inicialmente agem como uma esponja, absorvendo toda a água que infiltra no aterro (Oliveira e Pasqual, 2000). Desse modo, o lixiviado só seria formado a partir do momento em que a capacidade de campo fosse excedida. No dizer de Oliveira e Pasqual (2000), qualquer acréscimo de água adicional resultaria na percolação de igual quantidade de água.

Essa abordagem, porém, é uma simplificação. Neto e Castro (2007) estudaram a variação da umidade ao longo da profundidade de uma coluna de resíduo submetida à simulação de chuva, com auxílio de uma sonda de nêutrons. Os resultados mostraram que a umidade de algumas camadas continuava a aumentar mesmo depois destas camadas permitirem a passagem de água. Isto ocorre, segundo os autores, porque o escoamento nos macro-poros é o principal componente do escoamento total. Há uma rede bem conectada de macro-poros que permite o escoamento por caminhos preferenciais (canais). A matriz micro-porosa (resíduos propriamente ditos) tem o papel de armazenar umidade e manter as vazões (pequenas) a longo prazo. O conceito de capacidade de campo não seria, pois, aplicável aos resíduos sólidos, pelo menos em condição não saturada. Embora outros autores, desde

Schalch (1984) até Santos (2003) terem sugerido a existência desse mecanismo, o experimento mais fidedigno é mesmo o de Neto e Castro (2007).

A decomposição da matéria orgânica também melhora a distribuição da água na massa de resíduo (Ehrig, 1983).

3.1.2.4.3 Variação no grau de umidade dos resíduos

A umidade dos resíduos influi significativamente nos processos biológicos que ali se desenvolvem. Ehrig (1983) observou que abaixo de 40 % de umidade (em base úmida), a concentração de metano no biogás diminui drasticamente. Rovers e Farquhar (1972)¹⁶ *apud* Farquhar e Rovers (1973) verificaram que submetendo um lisímetro a uma taxa de infiltração elevada por um longo tempo, o pH acabava por cair a 5,5, a alcalinidade diminuía para cerca de 1 500 mg/L, as concentrações de nitrogênio amoniacal caíam para menos de 60 mg/L e a produção de CO₂ cessava. Cessando a introdução de umidade, o sistema se recuperou dentro de duas semanas. Os autores não foram capazes de encontrar uma explicação, mas provavelmente houve inibição praticamente total da atividade biológica.

Capelo Neto e Mota (1999) verificaram que a relação DBO:N:P no aterro sanitário Oeste, em Caucaia, Ceará, variava em função da pluviosidade. Quanto menos chuva, maior a proporção de nitrogênio e menor a de fósforo. Os dados fornecidos pelos autores foram sumarizados na Tabela 2. Eles também verificaram que a concentração de amônia livre (NH₃) diminuía com a redução das chuvas, variando de 35 a 5 mg/L.

Cintra, Hamada e Castilho Filho (2002) observaram um grande aumento nas concentrações de DBO e DQO no lixiviado do aterro controlado de Bauru (SP) na época chuvosa. A DQO estava em cerca de 5 000 mg/L e passou para cerca de 30 000 mg/L. Após

¹⁶ Op. Cit. (página 39)

essa elevação no início do período chuvoso, os valores de DBO e DQO reduziram-se gradativamente, como resultado da intensa lixiviação ocorrida no início do período de chuvas, e o pH voltou a subir. A condutividade diminuiu monotonamente ao longo do período. O pH permaneceu sempre abaixo de 8,0.

Tabela 2 – Variação da relação DBO:N:P conforme as estações chuvosa e seca no aterro sanitário Oeste, em Caucaia (CE) no ano de 1998.

Condição	DBO		N		P
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Estação chuvosa	113	349	131	469	1
Estação seca	24	65	56	353	1

Fonte: Capelo Neto e Mota, 1999

O trabalho de Cintra, Hamada e Castilho Filho (2002) é muito importante porque revela alguns mecanismos que podem fazer com que o aterro retorne à condição ácida. Isto de fato aconteceu, pelo menos entre os meses de setembro e novembro. A pequena quantidade de água disponível para percolação carregava apenas uma parcela dos ácidos produzida nas camadas superiores. Também poderia estar havendo alguma inibição da acidogênese pela falta de umidade ou pelas condições muito ácidas das camadas mais recentes. A biomassa metanogênica estava assim preparada para consumir apenas essas pequenas quantidades. Com o retorno das chuvas, intensificou-se o transporte de ácidos para as camadas inferiores, mais antigas, aliado a um aumento da acidogênese graças à eliminação dos fatores de inibição. A biomassa metanogênica, pouco desenvolvida, não foi capaz de processar todos os ácidos, permitindo que os mesmos aparecessem no lixiviado. Conjuntamente, pode ter ocorrido alguma inibição das arqueas pelo pH mais baixo. Com o passar do tempo, a biomassa metanogênica se desenvolveu e passou a consumir a maior parte da carga orgânica.

A dificuldade de percolação pode ter sido agravada pela precariedade do sistema de drenagem do aterro, conforme dito por Cintra, Hamada e Castilho Filho (2002).

3.1.2.4.4 Variação da razão DBO/DQO

Muitos autores descreveram ter observado mudanças na razão DBO/DQO em função de variações na intensidade de precipitação e vazão de lixiviado. Aumentos na razão DBO/DQO em períodos de chuva foram registrados por Capelo Neto e Mota (1999), Coelho *et al.* (2002b), Santos (2003) e Lins *et al.* (2005). Rocha (2005), porém, não observou esse fenômeno. Outras relações da mesma natureza, como a razão STV/STF (sólidos totais voláteis / sólidos totais fixos) também mostram esse comportamento (Capelo Neto e Mota, 1999).

Para a fase metanogênica do aterro da Muribeca (PE), Lins *et al.* (2005) obtiveram a seguinte reta de regressão, com r^2 de 0,89, para um total de 7 observações:

$$P = 1681,5 \cdot (DBO / DQO) - 77,277 \quad (2)$$

Onde P é a lâmina d'água precipitada no mês (mm). Esta relação foi válida para razões DBO/DQO inferiores a 0,4 e lâminas precipitadas inferiores a 700 mm.

Lins *et al.* (2005) acreditam na ação de dois mecanismos. Por um lado, o oxigênio introduzido pela chuva poderia oxidar algumas substâncias que são quantificadas como DQO, como sulfetos e íons ferroso. Por outro, a maior umidade diminuiria a concentração de elementos tóxicos (metais pesados), diminuindo o efeito de inibição da biomassa. Os autores não esclarecem o mecanismo da oxidação. A chuva pode introduzir oxigênio na massa de resíduo, mas é provável que os novos compostos oxidados produzidos nas camadas superiores sejam reduzidos nas camadas mais profundas.

A diminuição da razão DBO/DQO no período seco indica que um sistema de tratamento deve ser capaz de suportar esse aumento de recalcitrância (Santos, 2003).

3.1.2.4.5 Entrada de oxigênio na massa de resíduo

A água de chuva carrega consigo oxigênio dissolvido. Isso faz com que em períodos de precipitação intensa a concentração de microrganismos aeróbios aumente. Com isso, a decomposição aeróbia da matéria orgânica se intensifica. Essas alterações nas populações de microrganismos podem interferir na velocidade de degradação dos resíduos. Entretanto, não são suficientes para eliminar a predominância dos processos anaeróbios nas células de aterramento (Monteiro, Jucá e Rêgo, 2001).

3.1.2.4.6 Efeito de diluição pela água de chuva

Em períodos chuvosos se verifica uma diminuição das concentrações das diversas variáveis físico-químicas do lixiviado. Isso é causado essencialmente pela simples diluição causada pelos maiores volumes de água infiltrada (Monteiro, Jucá e Rêgo, 2001). Cabe ressaltar que essa diluição não é função direta da precipitação (Souza, 2005). O aterro, como qualquer sistema natural, converte precipitação em vazão de tal maneira que o hidrograma é amortecido em relação ao hietograma. Souza (2005) confirmou isto em estudo com lisímetros de 4,9 m³. A autora verificou que as concentrações das diversas variáveis dependiam do histórico hidrológico do lisímetro, representado pela umidade média acumulada. A diluição, assim, está relacionada à vazão (saída) e não à precipitação (entrada).

Eventuais correlações observadas entre variáveis são muito provavelmente apenas devidas à maior ou menor diluição em diferentes momentos. Souza (2005) verificou que, se for eliminada a interferência da umidade, as relações entre as variáveis se tornam quase imperceptíveis.

A consequência prática desta descoberta é que não é válido estabelecer relações entre variáveis sem considerar a vazão. Em outras palavras, as relações devem ser estabelecidas em função das cargas (vazão x concentração), não das concentrações. Estudos de variação com a precipitação também deveriam ser feitos em função das cargas dos contaminantes.

3.1.2.4.7 Outros efeitos

Chen (1996) estudou a relação entre a intensidade de chuva e a concentração do lixiviado, na forma de COT. Ele usou duas categorias de precipitação, contínua e intermitente, e observou que, para uma mesma intensidade de precipitação, o efeito de diluição era maior nos dias de precipitação intermitente que nos dias de precipitação contínua. O autor atribui isto ao fato de que, nos dias de precipitação contínua, a matéria orgânica é constantemente “lavada” pela água de chuva. Já nos dias de precipitação intermitente, há tempo suficiente para que os microrganismos de uma camada degradem parte do material que foi arrastado das camadas superiores, reduzindo assim a carga orgânica final.

El-Fadel *et al.* (2002) afirmam que uma lixiviação lenta permite um maior tempo de contato para a solubilização dos contaminantes, ao passo que uma descarga rápida após um período seco deve ser menos capaz de carregar materiais para fora do aterro.

Precipitações mais intensas intensificam o arraste mecânico de materiais finos das argilas das camadas de cobertura. É por esta razão que a turbidez e a concentração de sólidos

suspensos do lixiviado diminuem nos períodos de seca. O mesmo fenômeno pode ocorrer com os sólidos orgânicos mais finos (Santos, 2003).

Santos (2003) observou que a concentração de coliformes diminuía no período seco. O autor credita o fato ao aumento da toxicidade do lixiviado. Entretanto, é possível que isso tenha ocorrido porque tenham sofrido menos arraste mecânico graças às menores vazões de lixiviado.

Aumentos de vazão poderiam intensificar a lixiviação pelo aumento dos gradientes de concentração, mas isto é algo que não foi encontrado na bibliografia. Provavelmente ainda necessita ser pesquisado.

3.1.2.4.8 Vazão do lixiviado

Aliado às variações de concentração, outro fator importante para o projeto de estações de tratamento de lixiviado é a variação da vazão. Apesar do grande esforço técnico e científico despendido até hoje, não se conseguiu encontrar um modelo capaz de prever adequadamente as variações da vazão de lixiviado. Consegue-se fazer boas estimativas para os volumes totais com o uso de métodos de balanço hídrico, mas não para as flutuações de curto prazo. Como muito bem colocado por Ehrig (1983), o escoamento de água no aterro se dá através de camadas saturadas e insaturadas, além de haver caminhos preferenciais. A decomposição biológica muda a estrutura dos materiais orgânicos, o que afeta a retenção e o armazenamento de água. O autor conclui dizendo que por tudo isso é muito difícil construir modelos matemáticos capazes de descrever a vazão de lixiviado.

3.1.2.5 Influência do sistema de drenagem de lixiviado

Os sistemas convencionais de drenagem de fundo dos aterros sanitários têm características que lhes permitem operar como filtros biológicos (reatores anaeróbios de leito fixo). Esses drenos têm sido construídos de três maneiras diferentes.

A primeira consiste simplesmente em canaletas preenchidas com brita, pedregulho ou “pedra-de-mão”, sobre as quais se colocam camadas de areia grossa e areia fina para evitar a colmatção do conduto principal. A drenagem se faz tão somente graças aos vazios do leito de brita. As camadas de areia podem ser substituídas por geotêxteis (Monteiro e Mansur, 2006) ou por capim seco (Guerra e Souza, 2007). A segunda maneira consiste em dispor os drenos de brita sobre tubos de concreto com formato de “meia-cana” (Guerra e Souza, 2007). Isso ajuda a proteger a camada de impermeabilização. Por fim, é possível instalar tubos perfurados de PVC ou PEAD que correm por dentro da camada de brita. Esse sistema permite maior vazão e é usado nas linhas principais de drenagem, ao contrário dos anteriores (Monteiro e Mansur, 2006). Este último sistema também é recomendado pelos europeus (Bilitewski, 2006), o que indica ser amplamente usado no mundo. Independentemente do sistema, os materiais usados devem ser resistentes ao ataque do lixiviado (Consoni, Silva e Gimenez Filho, 2000) e o projeto deve evitar ao máximo possíveis obstruções (van Elk, 2007).

A distribuição dos drenos normalmente é feita no formato de “espinha de peixe” (van Elk, 2007). Também podem ser usados colchões drenantes, como nos aterros da Extrema, em Porto Alegre, RS (Reichert e Cotrim, 2000) e de São Carlos (SP).

O lixiviado também escorre pelos drenos de gás, normalmente na camada de rachão que envolve os tubos propriamente ditos (Borba, 2006). Com isso, o lixiviado produzido nas camadas superiores é rapidamente transferido à base do aterro.

Os sistemas de drenagem executados com pedra britada, depois de alguns meses de funcionamento, começam a operar como filtros biológicos anaeróbios, reduzindo as cargas orgânicas dos lixiviados, mas tendo como consequência uma grande produção de biogás e a possível colmatação biológica, que reduzem a capacidade de escoamento nestes drenos (Cotrim e Reichert, 2000).

Muitos sistemas de drenagem já são dimensionados como reatores anaeróbios de leito fixo. Os drenos periféricos anelares do aterro da Zona Norte, em Porto Alegre, RS, foram dimensionados como tais ainda na época da recuperação do antigo lixão. Nesses drenos se usou brita nº 4, a mesma dos filtros anaeróbios convencionais (Escosteguy *et al.*, 1991). O colchão drenante do aterro sanitário da Extrema (Porto Alegre, RS) também tinha esse objetivo (Reichert e Cotrim, 2000).

Kuajara *et al.* (1997) acompanharam as características físico-químicas do lixiviado do aterro sanitário da Zona Norte (Porto Alegre, RS), durante um período de três anos (1991 a 1993), para verificar os resultados da transformação do lixão em aterro sanitário, particularmente quanto à instalação do sistema de drenagem de lixiviado. Os autores observaram que os valores de DQO, DBO e dos metais cádmio, cromo, cobre e manganês estavam abaixo dos valores típicos apresentados na literatura, o que lhes levou a acreditar que isso era efeito do tratamento anaeróbio que ocorria nos drenos de lixiviado. Esse “pré-tratamento” ocorria mesmo sem recirculação de lixiviado. Os autores destacam que concentrações suficientes de nitrogênio e fósforo, além de baixas concentrações de metais pesados, favorecem o crescimento de biomassa nos drenos e conseqüentemente asseguram o bom desempenho do processo anaeróbio. No mesmo trabalho, os autores observaram que houve um decréscimo de mais de 95 % da DQO no primeiro ano de operação do sistema de drenagem, seguido de uma estabilização no segundo ano. Isso indica um bom desempenho do sistema anaeróbio.

3.1.3 Fatores de variação das características do lixiviado entre diferentes aterros

O pesquisador que inicia a trabalhar com tratamento de lixiviado se depara com informações da literatura técnica que dão conta da grande variabilidade de suas características de um aterro para o outro. Além das variações intrínsecas ao processo de decomposição dos resíduos, já vistas nos itens anteriores, há uma série de fatores ligados à localização e operação do aterro que podem ter efeito na quantidade e qualidade do lixiviado.

Entre estes fatores que podem justificar as diferenças observadas entre os aterros se podem citar as condições climáticas e hidrogeológicas locais, as características dos resíduos, a forma de operação do aterro e possíveis pré-tratamentos dos resíduos. A quantificação do impacto desses fatores, porém, é difícil, como dito por McBean, Rovers e Farquhar (1995). Esses autores propõem como solução que se use a experiência prática obtida na operação de outros aterros para embasar decisões referentes a novos aterros. A seguir serão apresentados alguns mecanismos pelos quais estes fatores influem no lixiviado.

3.1.3.1 Condições climáticas e hidrogeológicas

Entre os fatores climáticos que influenciam a produção de lixiviado estão a hidrologia local (responsável pela quantidade de água que infiltra no aterro, dada por variáveis como precipitação e evapotranspiração) e a temperatura ambiente (Monteiro e Mansur, 2006). Em locais e épocas do ano onde a evapotranspiração supera a precipitação, pouco ou nenhum lixiviado será formado (Paes, 2003).

3.1.3.2 Características dos resíduos aterrados

Dentro das características dos resíduos estão o tipo de resíduo aterrado, sua composição, densidade e umidade inicial. A importância da umidade inicial já foi discutida no tópico referente ao papel da água na dinâmica de aterros.

3.1.3.2.1 Tipo de resíduo

Em muitas publicações lê-se que resíduos diferentes vão dar origem a lixiviados com características diferentes. Esse é um dos principais argumentos usados para justificar as diferenças encontradas entre lixiviados de aterros distintos. Entretanto, pouco se discute sobre o que se deve entender por “tipo de resíduo”. Para descobrir a origem do conceito deve-se voltar aos textos mais antigos. Chen e Bowerman (1974) dizem que os resíduos podem ser orgânicos ou inorgânicos, solúveis ou insolúveis, degradáveis ou não. Ou seja, não se trata das proporções entre as diversas frações dos resíduos domésticos (papel, plástico, matéria putrescível, etc...), mas sim de saber se os resíduos são predominantemente domésticos ou industriais.

Outra pista de que esse é o significado correto da expressão “tipo de resíduo” é dada por McBean, Rovers e Farquhar (1995). Esses autores falam que políticas de gerenciamento integrado de resíduos sólidos que levem a mudanças no tipo de resíduo aterrado devem provocar alterações na composição do lixiviado. O exemplo dado por eles é um cenário em que a maior parte do papel e da matéria orgânica seja “desviada” do aterro. Com isso, a carga

orgânica diminuiria e aumentaria a carga de compostos não degradáveis, como metais e orgânicos complexos. Este novo aterro, por definição, não é mais um aterro sanitário.

As diferenças entre os resíduos dispostos nos aterros sanitários propriamente ditos (para resíduos classe II-A da NBR 10004:2004 – ABNT, 2004) são provavelmente muito menores que aquelas às quais se referiam os autores dos livros que serviram de base para as publicações mais recentes. A própria codisposição de resíduos domésticos e industriais não perigosos não provoca alteração significativa nas variáveis físico-químicas do lixiviado, conforme observado por estudo feito por Pimentel Júnior (1998) no aterro de Limeira.

3.1.3.2 Composição dos resíduos

Neste item se incluem as proporções entre os diversos nutrientes (C, N, P, K, etc...) e a presença de eventuais substâncias tóxicas ou inibitórias aos microrganismos. Ambas influem na velocidade das reações (Farquhar e Rovers, 1973), mas não necessariamente nos produtos dessas reações.

3.1.3.3 Forma de operação do aterro

Dentro do quesito “forma de operação” se incluem variáveis como o número e disposição das células de aterramento, a topografia, a impermeabilização da base, a compactação das células, a relação área exposta/volume, a profundidade do aterro, a localização e extensão da frente de trabalho, o tipo de cobertura das células, a qualidade do sistema de drenagem de águas pluviais e a existência e características do sistema de recirculação de lixiviado. Algumas dessas serão aqui tratadas.

3.1.3.3.1 Número e disposição das células de aterramento

Há aterros constituídos por várias células que são construídas independentemente umas das outras, como se fossem aterros separados, com sistemas de drenagem independentes. Os lixiviados das diversas células só se misturam no coletor tronco (por exemplo, no Aterro Metropolitano de João Pessoa, PB) ou são encaminhados por diferentes tubulações diretamente à estação de tratamento (caso do Aterro do Recreio, RS). Nesse caso, o lixiviado que chega à saída do sistema de drenagem é uma mistura dos lixiviados provenientes das diferentes células. Variações na qualidade do lixiviado causadas por essa mistura foram observadas por Fiúza *et al.* (2000) no Aterro Centro de Salvador (BA), Gomes e Silva (2005) no Aterro da Caturrita (Santa Maria, RS) e por Lôbo (2006) no Aterro Metropolitano de João Pessoa.

De acordo com os dados apresentados por Fiúza *et al.* (2000), o pH no aterro Centro de Salvador (BA) se manteve na faixa entre 7 e 8 a partir dos 260 dias de operação. Houve, porém uma exceção por volta dos 810 dias de operação, quando o pH caiu abaixo de 6. Esta queda foi acompanhada por uma subida da DQO de menos de 20 000 mg/L para cerca de 50 000 mg/L. Isto pode indicar a entrada em operação de uma nova célula ou frente de disposição. Os autores nada comentam sobre isso. Aos 850 dias o lixiviado já havia retornado às condições usuais.

Um exemplo interessante é a variação ao longo do tempo da razão DBO/DQO no Aterro do Recreio, conforme mostrado nos dados coletados por Bidone (2008). As flutuações observadas na Figura 7 podem muito bem ter origem na mistura de lixiviados de células com idades diferentes.

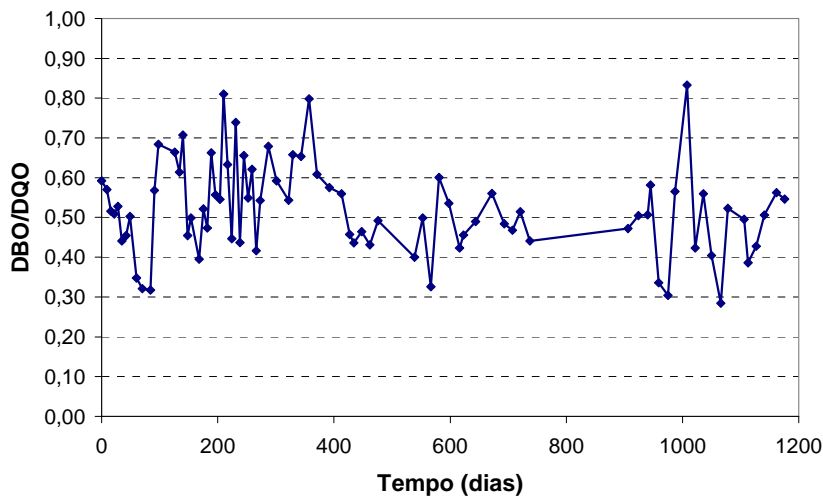


Figura 7 – Variação da razão DBO/DQO no Aterro do Recreio (Minas do Leão, RS), de acordo com os dados publicados por Bidone (2008).

Em outro tipo de aterro, as células novas são construídas sobre as mais antigas, de modo que o lixiviado gerado pelo lixo mais recente acaba sendo tratado nas camadas mais antigas. O lixiviado deste tipo de aterro não é mais uma mistura daqueles produzidos nas diversas células, mas sim é resultado da ação microbiana exercida por todas as camadas em conjunto.

Na maioria das situações, por melhor que seja o planejamento e a execução das operações em aterros, é quase sempre muito difícil isolar os grupos de células mais antigas daquelas contendo resíduos recentemente aterrados. Ademais, ainda que isso fosse possível, a intervenção específica em cada célula de aterramento necessitaria de sistemas de drenagem e recirculação próprios, o que é certamente mais oneroso (Libânio, 2002).

3.1.3.3.2 Espessura das células

Ehrig (1983) verificou que aterros feitos com camadas finas de resíduos (“casca de cebola” no dizer do autor) apresentavam valores máximos de DQO equivalentes à metade dos encontrados em aterros feitos em camadas de 2 metros de espessura. No tocante à DBO, a

redução chegava a 75 %. Os aterros “casca de cebola” também atingiam a fase metanogênica em um terço do tempo necessário para os aterros convencionais alemães. Os aterros brasileiros, porém, costumam ser construídos com células mais espessas.

A espessura das células também influencia a temperatura da massa de resíduos, graças ao efeito de isolamento térmico. Quanto maior a profundidade, menor a variação observada na temperatura. Para os microrganismos, quanto mais estável a temperatura, melhor (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Variações bruscas de temperatura ou manutenção de condições diferenciadas por longos períodos podem inibir determinados grupos (Santos, 2003).

3.1.3.3.3 Compactação das células

Quanto mais compactada uma célula, menor a quantidade de água que percolará.

3.1.3.3.4 Relação área exposta/volume

A água de chuva penetra no aterro através da superfície de suas células. Quanto maior a relação área/volume, maior a quantidade de água que vai infiltrar num dado volume de resíduo. Aterros mais altos tendem, portanto, a gerar menos lixiviado que aterros do mesmo volume, porém mais baixos.

3.1.3.3.5 Localização da frente de trabalho

A posição da frente de trabalho em relação ao ponto de coleta influencia na qualidade do lixiviado. Quanto mais próxima a frente de trabalho, mais o lixiviado se parecerá com chorume novo (Silva e Segato, 2002). Isso está diretamente relacionado ao efeito de tratamento executado pelas camadas mais antigas e pelo sistema de drenagem.

3.1.3.3.6 Extensão da frente de trabalho

As frentes de trabalho normalmente não são dotadas de impermeabilização, ou, quando acontece, é uma cobertura provisória. Isto facilita a infiltração de água nestes locais e, portanto, a produção de lixiviado. Quanto mais extensa a frente, mais água irá infiltrar. Segundo Lôbo (2006), a frente de trabalho pode também causar a entrada de ar na massa de resíduo.

3.1.3.3.7 Cobertura das células

A presença de vegetação, a declividade, a permeabilidade e as características de retenção de umidade das camadas de cobertura influenciam a entrada de água e conseqüentemente a produção de lixiviado (Monteiro e Mansur, 2006; Moravia, 2007). Fiúza *et al.* (2000) verificaram que falhas operacionais, como a cobertura mal feita ou inexistente do lixo compactado também interferem na qualidade do chorume gerado.

3.1.3.4 Possíveis pré-tratamentos dos resíduos

A alteração nas dimensões dos resíduos, graças a um sistema de trituração, por exemplo, assim como uma possível compostagem prévia alteram as características dos resíduos e a sua velocidade de decomposição.

El-Fadel *et al.* (2002) acompanharam o lixiviado do aterro de Naameh (Líbano) nos seus primeiros anos de operação. Este aterro recebia resíduos previamente compactados e embalados. Os valores iniciais de DBO (50 000 mg/L) e DQO (100 000 mg/L) estavam muito acima dos valores usuais para a fase ácida. Entretanto, em menos de 2 anos o aterro havia atingido a fase metanogênica. Esses resultados contradizem os pressupostos tradicionais, apresentados por McBean, Rovers e Farquhar (1995), de que a decomposição neste tipo de aterro deveria ser mais lenta porque a água tenderia a passar por entre os sacos, exercendo pouca influência sobre seu conteúdo.

3.1.3.5 Possibilidades de ação

Muito se discute sobre a possibilidade de se atuar sobre a velocidade de biodegradação a partir de aspectos construtivos e operacionais. Silva (2004) acredita que a escala do aterro é tão grande que as possibilidades de se controlar as variáveis intervenientes nos processos de degradação biológica são mínimas, seja por limitações construtivas ou limitações operacionais. Por outro lado, Fiúza *et al.* (2000) verificaram que cuidados operacionais, como, por exemplo, o recobrimento adequado e a segregação entre áreas em operação e áreas ainda

não usadas do aterro, podem, de modo contundente, diminuir a quantidade de lixiviado gerado mesmo nas condições de chuvas mais intensas.

A discussão dos diversos fatores intervenientes permite vislumbrar que um aterro pode ser de fato operado de modo a minimizar as variações na vazão e na composição do lixiviado (Beltrão, 2006). O controle absoluto, porém, não é possível. No tocante à qualidade do lixiviado, a ação mais significativa deve ser a construção do sistema de drenagem de base, instalação que é definida no projeto do aterro. Falhas neste não podem ser corrigidas após o início da operação.

Fato é que ainda não se consegue prever as variações de curto prazo na vazão de lixiviado e das concentrações das substâncias nele dissolvidas. Como essas variações são importantes para a operação de sistemas de tratamento, resta a alternativa de usar tanques de equalização para diminuir a variabilidade do afluente à estação de tratamento, tanto do ponto de vista da vazão quanto da concentração. Também é importante adotar sistemas de tratamento suficientemente robustos para suportar estas variações.

3.1.4 Os componentes do lixiviado

Conhecidos os mecanismos de formação do lixiviado, suas diversas características físico-químicas e a variação destas ao longo do tempo, resta estudar com mais detalhe cada um de seus componentes. Nesta revisão serão apresentadas apenas as particularidades que mais interessam para os estudos de caracterização e tratabilidade

3.1.4.1 Viscosidade e peso específico

Monteiro e Jucá (1998) mediram o peso específico do lixiviado do aterro da Muribeca (PE) por dois métodos diferentes: densímetro e picnômetro. Os valores obtidos foram, respectivamente, 10,04 kN/m³ e 10,06 kN/m³. Segundo os autores, esses valores estão bastante próximos ao peso específico da água. Eles também mediram a viscosidade cinemática do lixiviado em diferentes valores de pH e temperatura. A viscosidade tem importância para o dimensionamento de eventuais sistemas de bombeamento. Seus resultados estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Viscosidade cinemática do lixiviado do aterro da Muribeca, em diferentes condições de pH e temperatura. OBS: cSt = centistokes = 0,01 St (stokes).

Temperatura	Viscosidade cinemática (cSt)		
	Água	Lixiviado pH 5,0	Lixiviado pH 7,8
20 °C	1,007	1,090	1,084
27 °C	0,858	0,923	0,925

Fonte: Monteiro e Jucá, 1998

3.1.4.2 Potencial de oxi-redução

A mobilidade e reatividade de muitos elementos dependem fortemente das condições de oxidação e redução do meio. Reações em meio aquoso freqüentemente podem ser caracterizadas pelo pH e potencial redox em conjunto com as atividades das diversas espécies químicas envolvidas. Reações envolvendo elétrons e prótons dependem tanto do pH quanto do potencial redox (APHA, AWWA e WEF, 2005).

O potencial redox **não** caracteriza a capacidade de um sistema de oxidar ou reduzir compostos químicos (APHA, AWWA e WEF, 2005 – grifo nosso). A oxidação ou redução de um determinado composto depende da relação entre este e os demais presentes no meio.

Potenciais redox positivos indicam a disponibilidade de oxigênio molecular comoceptor final de elétrons. Em condições anaeróbicas, o potencial redox é negativo.

O potencial redox do meio influencia na solubilidade de espécies químicas que apresentam mais de um estado de oxidação, como ferro, manganês, cobre e enxofre. À medida que o potencial redox diminui, as formas oxidadas (insolúveis) vão sendo convertidas em formas reduzidas (solúveis). O valor do potencial redox em que isso acontece varia de elemento para elemento (Chen e Bowerman, 1974). Por outro lado, condições redutoras favorecem a formação de sulfetos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995), os quais precipitam cátions metálicos, diminuindo sua solubilidade.

O potencial redox pode aumentar em casos de elevada infiltração de água de chuva (Farquhar e Rovers, 1973), que tem potencial redox alto por conter bastante oxigênio (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). É interessante notar o aspecto espacial disso. As camadas superiores que recebem a chuva têm o seu potencial redox aumentado. Porém, à medida que a água infiltra, o oxigênio vai sendo consumido até que atinja os mesmos valores de potencial redox da massa de resíduo. Então, há uma flutuação da distribuição vertical dos potenciais redox em função da maior ou menor penetração da água de chuva no aterro.

3.1.4.3 pH

O pH é uma medida da concentração de íons hidrogênio presentes na fase líquida. Ele é o resultado da interação entre as diversas substâncias dissolvidas na massa líquida. Como muitas dessas substâncias são produzidas ou consumidas pelos microrganismos, a biota presente no meio também age sobre o pH. A recíproca é verdadeira, ou seja, a condição de pH também afeta processos químicos e biológicos. Então, o pH pode ser usado como um indicativo das condições predominantes no meio em estudo.

Um meio ácido aumenta a solubilidade de muitos constituintes, diminui a adsorção e aumenta a troca iônica entre o lixiviado e a matéria orgânica (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). Na célula AC-04 do aterro de São Giacomó (Caxias do Sul, RS), conforme dados fornecidos por Silva (2004), nota-se claramente que as maiores concentrações de metais estão associadas ao ponto de pH mais baixo.

O pH afeta a atividade das enzimas e a toxicidade de muitos compostos. As formas não ionizadas costumam ser muito mais tóxicas que as formas ionizadas, pois atravessam com mais facilidade a membrana celular. O exemplo mais típico é a amônia.

Cada espécie microbiana requer pH dentro de determinados limites para que possa se desenvolver, havendo uma faixa ótima para o seu crescimento. Farquhar e Rovers (1973) observaram que pH igual ou menor que 5,5 causava a inibição total da produção de todos os gases, o que corresponde à inibição total da atividade biológica do aterro.

O pH varia em função dos processos biológicos que acontecem na massa de resíduo, mas essa variação não é totalmente livre. Ehrig (1983) verificou que havia duas faixas bem nítidas de pH; uma em torno de 6,0, correspondente à fase ácida, e outra em torno de 8,0, correspondente à fase metanogênica. Valores intermediários só ocorriam nos períodos de transição entre essas fases. Valores extremos podem ser resultado da presença de materiais muito ácidos ou muito alcalinos na massa de resíduo (Farquhar e Rovers, 1973).

A condição de pH pode definir as rotas metabólicas que serão usadas pelos microrganismos, bem como quais os microrganismos que podem estar predominando. Mudanças no pH implicam em alterações de ambos (Santos, 2003).

3.1.4.4 Alcalinidade

Ehrig (1983) pôde verificar que na grande maioria dos casos um pH abaixo de 7 correspondia a razões entre a concentração de AVT (medida em mg/L de ácido acético) e a alcalinidade (medida em mg/L de CaCO_3) acima de 0,8 (normalmente entre 1,0 e 1,1) e um pH acima de 7 a razões abaixo de 0,8 (normalmente entre 0,01 e 0,1).

Alguns autores acreditam que a codisposição de resíduos de construção e demolição, que contêm gesso, cimento e cal, pode fazer com que a alcalinidade do lixiviado aumente (Ferreira, C. *et al.*, 2007a).

3.1.4.5 Dureza

Linde, Jönsson e Wimmerstedt (1995), testando osmose reversa para o tratamento de diversos tipos de lixiviado, observaram problemas de colmatação das membranas por CaCO_3 no tratamento de lixiviados provenientes de células de aterro exclusivamente de resíduos biodegradáveis e de aterro convencional, mostrando que estes lixiviados contêm uma dureza considerável.

Lixiviados com elevada dureza são geralmente pobres em metais traço, como chumbo, zinco e cádmio, e são ricos em nitrogênio amoniacal e DQO (Chen e Bowerman, 1974).

3.1.4.6 Sólidos

Ramos (2008) fez uma análise microgranulométrica do lixiviado do aterro da Muribeca (PE) em analisador granulométrico de partículas a laser, capaz de quantificar partículas entre 0,1 e 3 000 μm . Os resultados mostraram que os materiais particulados em suspensão no lixiviado possuem dimensões de até 80 μm , sendo que aproximadamente 50 % deles são coloidais (menores que 1 μm). A curva resultante da análise é assimétrica, com predominância de partículas menores que 2 μm .

Lôbo (2006) verificou, no Aterro Metropolitano de João Pessoa (PB), que os sólidos dissolvidos correspondem a 96 % dos sólidos totais, o mesmo tendo sido encontrado no aterro da Muribeca (PE). Segundo a autora, isso mostra que está acontecendo pouco arraste de material particulado. A autora também verificou que os sólidos voláteis correspondiam a 35 % dos sólidos totais em João Pessoa e a 27 % dos sólidos totais na Muribeca.

Elevadas concentrações de sais podem ser um fator limitante para processos biológicos que venham a ser empregados, devido ao efeito osmótico (Eduardo, 2007).

Cumprir notar que em muitos estudos não é indicada a dimensão dos poros da membrana usada para a análise de sólidos suspensos, dificultando a comparação dos resultados. A simples referência a APHA, AWWA e WEF (2005) não é suficiente, visto que o método apenas estabelece que a abertura dos poros deva ser menor que 2 μm .

3.1.4.7 Carbono inorgânico

A pressão parcial do CO₂ no aterro influi na solubilidade de várias substâncias (Chen e Bowerman, 1974). Essa influência se dá tanto pela acidificação do meio quanto pela precipitação de carbonatos. É preciso, portanto, conhecer sua origem.

A concentração de dióxido de carbono na atmosfera é de 379 ppm_v (Forster *et al.*, 2007), o que equivale a 0,0379 % em volume. Com isso, a pressão parcial do CO₂ na atmosfera é de 10^{-3,42} atm. A pressão parcial do gás carbônico no interior do aterro foi avaliada no trabalho original de Merz e Stone (1969)¹⁷, conforme citado por Chen e Bowerman (1974). Aqueles autores verificaram que a proporção de CO₂ nos gases intersticiais podia variar desde 0,01 até 50 %, correspondendo a pressões parciais entre 10⁻⁴ e 10^{-0,3} atmosferas. Sendo assim, a maior parte do CO₂ presente no lixiviado provém do metabolismo microbiano e não do gás carbônico atmosférico dissolvido na água de chuva. É por isso que alguns autores, como Alves *et al.* (2000), afirmam que o carbonato do lixiviado provém principalmente da matéria orgânica. Note-se que tanto microrganismos aeróbios quanto anaeróbios produzem CO₂.

3.1.4.8 Ácidos voláteis

As concentrações dos diversos ácidos voláteis em um lixiviado novo foram medidas por Parker (1983b). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

¹⁷ MERZ, R.C.; STONE, R. **Special studies of sanitary landfills**. Los Angeles, EUA: USPHS, HEW, University of Southern California, 1969. Final summary report (January 1, 1964 – December 31, 1968).

Tabela 4 – Concentração de ácidos voláteis no chorume novo

Ácido	Concentração (mg/L)
Acético	3 800
Propiônico	1 600
<i>n</i> -Butírico	3 500
iso-Butírico	145
<i>n</i> -Valérico	2 100
iso-Valérico	70
Capróico	3 700

Fonte: Parker (1983b)

Note-se que os ácidos de cadeia ramificada (iso) aparecem em concentrações muito menores que os de cadeia normal. Isto também se verifica em experimentos de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos (Souto, 2005), devendo ser uma característica intrínseca ao processo.

3.1.4.9 Óleos e graxas

Concentrações relativamente elevadas de surfactantes não são infreqüentes em aterros sanitários. A literatura oferece duas hipóteses para isso. Giordano *et al.* (2002) acreditam que eles sejam oriundos do descarte no aterro de embalagens de detergentes domésticos. Lins, Purificação e Jucá (2004) dizem que pode ocorrer saponificação no interior das células de aterro, pela reação entre os óleos e graxas e as bases presentes no lixiviado, favorecida pelas temperaturas elevadas no interior do maciço. Não há comprovação de uma ou outra hipótese.

3.1.4.10 Nitrogênio

Uma vez que o nitrogênio é constituinte das proteínas, suas concentrações em lixiviados estão diretamente relacionadas aos percentuais de matéria orgânica presentes nos resíduos sólidos. Outras fontes menores são os fertilizantes, produtos de limpeza e para preservação da madeira (Fleck, 2003). A maior parte desse nitrogênio está na forma de NTK (nitrogênio total Kjeldahl) (McBean, Rovers e Farquhar, 1995), sendo que a forma amoniacal tende a predominar com o passar do tempo (Fleck, 2003).

O nitrogênio total Kjeldahl pode ser usado como substituto bastante prático da concentração de nitrogênio total presente no lixiviado de um aterro sanitário. O nitrogênio total engloba, além do nitrogênio orgânico e do nitrogênio amoniacal (medidos como NTK), o nitrito, o nitrato e eventuais outras formas oxidadas. Entretanto, as formas oxidadas só ocorrem em concentrações muito baixas, graças ao ambiente anaeróbio do aterro. O aporte de nitritos e nitratos é mínimo, a não ser que seja feita recirculação de lixiviado após este ter passado por um processo efetivo de nitrificação. Perdas na fase gasosa só aconteceriam na forma de N_2 , que é formado a partir dos nitritos e nitratos.

Sendo uma medida da massa total de nitrogênio, praticamente independente das transformações que os compostos nitrogenados sofrem no interior do aterro, o NTK talvez possa ser usado como um indicador da diluição do lixiviado em função da precipitação, mas isso precisa ser investigado. O uso do cloreto como indicador tem a séria desvantagem de que alguns de seus métodos de detecção são influenciados pela presença de amônia mesmo que em baixas concentrações, o que causa sérias dificuldades no lixiviado, que é particularmente rico nesta última.

O nitrogênio amoniacal, dado que é ponto central desta pesquisa, será detalhado em outro momento.

3.1.4.11 Fósforo

O fósforo é um elemento fundamental aos processos energéticos dos seres vivos, sendo o nutriente limitante no caso de tratamento de lixiviados devido a suas concentrações máximas não serem superiores a poucas dezenas de miligramas por litro. Os processos aeróbios de tratamento requerem razões DBO:P em torno de 100:1, de modo que as concentrações de fósforo presentes no lixiviado costumam ser inferiores às necessárias (Ehrig, 1983). Iwai (2005) relata que razões maiores que 7 000:1 têm sido encontradas em lixiviado resultante de deposições recentes de lixo. A adição de fosfatos pode, então, vir a ser necessária em processos biológicos de tratamento de lixiviado (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). As baixas concentrações de fósforo também são possivelmente limitantes para o crescimento de vegetais que venham a ser irrigados com lixiviado, em banhados construídos, por exemplo (Pevery, Surface e Wang, 1995).

Praticamente todo o fósforo encontrado nos lixiviados está na forma de ortofosfatos. Eles agem como tampão alcalino, contribuindo para a alcalinidade parcial (Fleck, 2003). Os fosfatos provêm principalmente da matéria orgânica (Alves *et al.*, 2000).

Moraes e Gomes (1993), testando a tratabilidade do lixiviado do aterro Bandeirantes (SP) em reator anaeróbio híbrido, obtiveram uma relação DQO:N:P de 100:13,65:0,01, indicando um nível de fósforo baixo. Por esta razão, os autores adicionaram fósforo na forma de uma solução de K_2HPO_4 , com uma concentração de P de 120 mg/L. Com isso obtiveram remoções da ordem de 52 a 66 % de DQO e de 58 a 71 % de DBO. Os autores também citam que o sucesso de outros pesquisadores, que chegaram a obter eficiências de até 97 % de remoção de DQO, estava fortemente vinculado à complementação nutricional com fósforo.

3.1.4.12 Enxofre

Em condições anaeróbias, o sulfato é usado pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) como acceptor final de elétrons, sendo reduzido a sulfeto (Barlaz e Ham, 1993). A redução do sulfato permite a obtenção de mais energia do que aquela que seria obtida por fermentação ou metanogênese hidrogenotrófica. Por essa razão, sempre que disponível, ele é rapidamente consumido. Por outro lado, para que seja gerado a partir da matéria orgânica, é necessário que haja condições aeróbias, como na superfície do aterro e nos resíduos recém aterrados.

A dificuldade na geração e a facilidade no consumo levam a supor que o lixiviado seja pobre em sulfatos. Entretanto, o que se observa são concentrações razoavelmente elevadas deste íon.

Nos aterros brasileiros, as concentrações de sulfato variam muito. Num caso extremo, concentrações entre 0 e 1 319 mg/L foram medidas, sob condições metanogênicas (DMLU, 2002¹⁸ *apud* Fleck, 2003). Embora apenas 20 % dos aterros mostrem concentrações acima de 500 mg/L (dados coletados nesta pesquisa), este limite ainda pode ser considerado alto. McBean, Rovers e Farquhar (1995), referindo-se muito provavelmente a aterros em clima temperado, afirmam que concentrações da ordem de gramas por litro são freqüentes.

Ehrig (1983) verificou que o desaparecimento do sulfato ocorre pouco antes do início da produção mais intensa de metano. Isso é o esperado, tendo em vista o maior ganho energético da redução de sulfato. Entretanto, o que pode acontecer é que a biomassa metanogênica, uma vez estabelecida, pode vencer a competição com as BRS. Com isso, o sulfato pode atravessar as camadas anaeróbias sem ser muito consumido. Frascari *et al.*

¹⁸ DMLU - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA **Resultados do monitoramento operacional de aterros sanitários: 1990-2002**. Porto Alegre, RS: Prefeitura Municipal de Porto Alegre, 2002. Não publicado.

(2004) verificaram que o sulfato decaiu de forma exponencial de 500 mg/L para 100 mg/L durante a fase metanogênica, mas não foi totalmente eliminado, mesmo após mais de 10 anos de operação do aterro.

A toxicidade do sulfeto em processos anaeróbios depende da sua concentração, do pH (que determina a proporção entre as espécies iônicas), do tipo de reator e processo. A toxicidade é dada somente pela fração solúvel. (Beal, 2004). Os sulfetos são removidos do lixiviado ao se combinar com metais formando sulfetos metálicos, que são insolúveis (Schalch, 1992), ou na forma de H₂S por arraste com gás (Beal, 2004).

3.1.4.13 Cloreto

O cloreto não está sujeito a transformações químicas ou biológicas no aterro, devendo passar pelas camadas mais antigas sem qualquer atenuação significativa (El-Fadel *et al.*, 2002). Esta característica conservativa levou Heavey (2003) a sugerir seu uso como um indicador do efeito de diluição.

3.1.4.14 Cianeto

O cianeto não está presente no lixiviado na forma livre. Ele normalmente forma complexos com metais como Cr, Ni e Cu. Esses compostos são muito difíceis de romper após serem formados (Durmusoglu e Yilmaz, 2006).

3.1.4.15 Distribuição de massas moleculares

Morais e Peralta-Zamora (2005) estudaram a distribuição de massas moleculares no lixiviado do aterro sanitário de Curitiba (PR) por cromatografia de permeação em gel. Este lixiviado era tipicamente da fase metanogênica, provindo de células com 14 anos de operação. Os resultados estão apresentados na Figura 8. Nota-se que predominam as moléculas com massas acima de 10 kDa.

Estas moléculas com mais de 10 kDa são as principais responsáveis pela cor do lixiviado, como foi mostrado em estudo feito por Borges, Silva e Campos (2002). Esses autores separaram diversas frações de massa molecular do lixiviado com o uso de membranas de ultrafiltração em série. Depois de uma filtração prévia em membrana de 0,45 μm para remoção de material em suspensão, o lixiviado do aterro de Gramacho (RJ) foi passado sucessivamente por membranas de 50, 20 e 10 kDa.

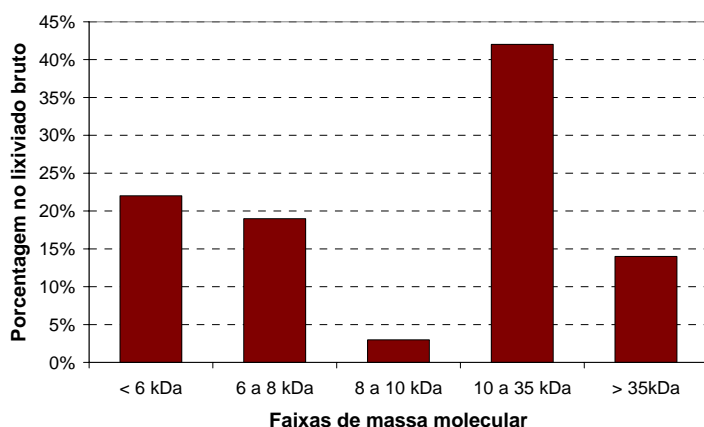


Figura 8 - Distribuição das moléculas presentes no lixiviado do aterro sanitário de Curitiba (PR) em função de sua massa molecular. Modificada de Moraes e Peralta-Zamora, 2005.

Os resultados apresentados por Borges, Silva e Campos (2002), porém, não podem ser usados diretamente. Para investigar a participação dos valores de COT e DQO na cor é preciso considerar o efeito da diluição que se obtém em função da diferença de volume entre permeado e concentrado. Em outras palavras, é preciso trabalhar com as cargas orgânicas em

cada permeado, não com as concentrações. As cargas é que expressam as reais quantidades de matéria filtrada. Uma vez feita a correção para cargas, conclui-se que a fração maior que 10 kDa era responsável por 92 % da cor, 75 % do COT e 88 % da DQO.

A composição das diversas frações de massa molecular em termos de proteínas, lipídios e carboidratos foi feita por Moravia (2007), usando o lixiviado bruto do aterro de Belo Horizonte (MG). A ultrafiltração foi feita com membranas de 1, 10 e 100 kDa, em paralelo. As concentrações de cada tipo de substância foram medidas com métodos apropriados. Essas concentrações foram convertidas em DQO usando fatores de conversão para cada classe de compostos, calculados a partir de fórmulas mínimas típicas fornecidas por Henze *et al.* (2002)¹⁹. A DQO das demais substâncias (chamadas em conjunto de “outros”) foi estimada pela diferença entre a DQO total medida e a soma das DQOs estimadas para os três grupos.

Moravia (2007) verificou que cerca de 50 % da DQO era dada por partículas menores que 1 kDa. Quase 70 % desta DQO eram dados pelas proteínas. O grupo “outros”, na qual se encaixam os diversos íons inorgânicos capazes de exercer DQO, respondeu por menos de 20 % da DQO desta fração, ou menos de 10 % da DQO total. A menor participação coube aos carboidratos.

A fração entre 1 e 10 kDa foi responsável por uma parcela da DQO quase tão grande quanto a da fração anterior. Diferentemente, porém, nesta fração houve predomínio do grupo “outros”, com mais de 60 % do total. Em segundo lugar vieram os lipídios. Carboidratos e proteínas apareceram em concentrações muito pequenas.

¹⁹ HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.L.C.; ARVIN, E. **Wastewater treatment**. 3ª ed. Berlin: Springer, 2002.

Compostos acima de 10 kDa revelaram uma participação muito pequena na DQO. As proteínas se destacaram entre os compostos na faixa de 10 e 100 kDa (cerca de 40 %) ao passo que o grupo “outros” é o que predomina na fração acima de 100 kDa (cerca de 50 %).

Cabe ressaltar que a quase totalidade das proteínas estava presente na fração menor que 1 kDa, enquanto a grande maioria do grupo “outros” estava na fração entre 1 e 10 kDa. Comparados aos demais grupos, os carboidratos praticamente não apareceram no lixiviado. Esse último resultado, segundo Moravia (2007), já era esperado, visto que os carboidratos são mais facilmente degradáveis. A predominância de compostos de pequena massa molecular foi considerada por este autor como sendo indicativa do avançado estado de degradação do lixiviado.

Com base nos resultados de Moravia (2007), pode-se imaginar que a biomassa heterotrófica a ser encarregada de um eventual tratamento biológico do lixiviado deva ser especializada no consumo de proteínas ou aminoácidos.

Cabe ressaltar que os resultados de Moravia (2007) se opõem aos de Borges, Silva e Campos (2002). Estes últimos verificaram que a maior parte da DQO era dada pelos compostos com massa acima de 10 kDa. Essa divergência impõe que se façam mais estudos, principalmente no que se refere aos aspectos metodológicos desse tipo de ensaio.

3.1.4.16 Substâncias húmicas

Parte da matéria orgânica depositada no aterro não é degradada ao ponto de ser mineralizada. Uma fração macromolecular permanece. A essas novas substâncias, extremamente recalcitrantes, dá-se o nome genérico de substâncias húmicas (Fleck, 2003).

Os ácidos fúlvicos têm massas moleculares entre 200 e 2 000 Daltons e os ácidos húmicos acima de 2 000 Daltons (Di Bernardo e Dantas, 2005). Os ácidos fúlvicos são ainda mais difíceis de degradar que os húmicos (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

Ácidos húmicos são materiais formados pela agregação de pequenas moléculas resultantes da degradação incompleta (química e biológica) de resíduos vegetais e animais e da atividade de síntese dos microrganismos (Rodrigues Filho, 2007).

Ainda não há consenso quanto à estrutura espacial das substâncias húmicas (Pacheco, 2004), mas se acredita que o ácido húmico é constituído de dois componentes principais: anéis aromáticos derivados de lignina e nitrogênio de proteínas de microrganismos (Rodrigues Filho, 2007). Esses anéis estão ligados entre si, condensados ou não. A capacidade de complexação dos ácidos húmicos indica que os grupos hidroxila e carboxila devem existir em maior quantidade que os grupamentos nitrogenados e sulfonados (Pacheco, 2004). O carbono corresponde a 58 % da massa (Rodrigues Filho, 2007).

A presença de substâncias húmicas no lixiviado foi confirmada por Pacheco e Peralta-Zamora (2004). Esses autores precipitaram ácidos húmicos do efluente das lagoas de tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário da Cachimba, em Curitiba (PR) por acidificação das amostras até pH 1,0. A remoção dos ácidos húmicos foi confirmada pela eliminação dos picos correspondentes a estas substâncias nos espectros de fluorescência, por comparação com uma solução padrão de ácido húmico (os autores não detalham o método). Essa precipitação química removeu em média 3 g de sólidos por litro de lixiviado, o que é um valor bastante significativo. Também houve remoção de grande parte da cor (valor não apresentado), mas apenas de 14 % da DQO. Com isso, Pacheco (2004) pôde sugerir que as substâncias húmicas contribuem pouco para a DQO do sistema.

A grande participação de substâncias húmicas na cor do lixiviado explica o fato desta diminuir com o abaixamento do pH, como verificado por Moraes (2005) e Nóbrega *et al.* (2007).

3.1.4.17 Compostos orgânicos específicos

A avaliação do lixiviado pelas variáveis convencionais da engenharia sanitária (DBO, DQO, NTK, etc...) parece a muitos insuficiente para se conhecer o lixiviado num grau de detalhamento adequado que permita a definição das melhores estratégias de tratamento. Os baixos valores da razão DBO/DQO e a significativa toxicidade levaram muitos autores a investigar a presença de substâncias que poderiam ser responsáveis por essas características recalcitrantes. Alguns autores, como Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2005), afirmam que as análises convencionais da engenharia sanitária não são suficientes sequer para interpretar os resultados dos processos de tratamento. Outros manifestam preocupação com a presença de micropoluentes orgânicos (Santos, 2003) e com os efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos destes (Cunha, 2003). Com isso, a identificação de compostos tóxicos no lixiviado se tornou uma preocupação que vem motivando a pesquisa científica em nível mundial (Beltrão *et al.*, 2005).

Os compostos orgânicos específicos presentes no lixiviado podem ser oriundos diretamente dos próprios resíduos, serem produtos da degradação microbiana ou mesmo de pirólise, quando há queima dos resíduos no aterro.

Alguns resultados presentes na literatura internacional dão suporte à idéia de que há compostos perigosos presentes no lixiviado. Ao mesmo tempo, porém, essa literatura mostra que as concentrações desses compostos são extremamente baixas. Ainda na década de 80, Parker (1983a) citou que concentrações de PCB (bifenilas policloradas) entre 0,01 e

0,05 µg/L foram medidas em dois aterros no País de Gales. McBean, Rovers e Farquhar (1995) apresentam uma tabela com as concentrações de alguns compostos orgânicos específicos encontrados no lixiviado do aterro sanitário de Sarnia, em Ontário, no Canadá. A soma das concentrações de todas essas substâncias não chegou a 7,8 mg/L. Dado que a DQO deste lixiviado variava entre 281 e 2 800 mg/L, as concentrações dos compostos orgânicos específicos são muito baixas quando comparadas à carga orgânica total.

Na literatura nacional, Schueler (2005) concorda que os compostos orgânicos xenobióticos constituem apenas um pequeno percentual do total de carbono orgânico dissolvido no lixiviado. Rodrigues Filho (2007) vai além, dizendo que estas concentrações são da ordem de microgramas por litro.

No Brasil foram feitos alguns estudos visando identificar compostos orgânicos no lixiviado. Esses estudos normalmente lançaram mão da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM, ou GC/MS, em inglês). A vantagem do método está na possibilidade de separar os compostos ainda íntegros em função da massa molecular e de outras características da molécula através da cromatografia. O espectrômetro de massas, então, quebra a molécula em diversos segmentos. Cada segmento resultará num pico do espectro de massas (Silverstein e Webster, 2000). A grande desvantagem do método é que a identificação dos compostos é meramente tentativa, ou seja, dado certo espectro de massas, faz-se uma comparação com bibliotecas de espectros já existentes e se avalia quais compostos apresentam espectros semelhantes. A identificação é feita por “similaridade”, não sendo possível garantir que se trate efetivamente do composto em questão. O resultado disso é que cada grupo de pesquisa encontrou substâncias diferentes, como ficará evidenciado. Outra desvantagem é a impossibilidade de quantificar as substâncias. Mesmo que se faça uso de padrões de concentração, seria preciso garantir que os picos observados efetivamente correspondem à substância de interesse e não a fragmentos de outras moléculas. A CG/EM

também não se presta à determinação de substâncias poliméricas, justamente por seu princípio de funcionamento ser a fragmentação de uma substância em diversos pedaços menores. No caso de polímeros, seriam identificados tão somente os monômeros. Logo, ela não se presta à identificação de macromoléculas biológicas, como proteínas, carboidratos e lipídios.

Neste trabalho de pesquisa foi feita uma compilação dos dados gerados pelos pesquisadores brasileiros neste íterim, e os resultados foram analisados para mostrar a efetiva contribuição da técnica.

As análises de CG/EM podem também ser encaradas de outro ponto de vista. A maior quantidade de picos no cromatograma é um indicativo da diversidade de compostos presentes, e a altura desses picos dá uma idéia de sua concentração. Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2005) analisaram amostras de lixiviado provenientes dos aterros de Gramacho, Bangu e Pirai, todos no estado do Rio de Janeiro. Com base nos picos do cromatograma, observaram que quanto maior o aterro, maior a diversidade de substâncias encontradas. Esses autores também verificaram que os picos do cromatograma diminuía ao longo das etapas do tratamento, o dava idéia de remoção. Entretanto, Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2005) mencionam que outros autores observaram justamente o contrário, acreditando que com o tratamento eram formadas novas substâncias, ausentes do lixiviado original. Como se trata apenas de indicativo qualitativo de remoção (ou acréscimo), cabe questionar se os resultados obtidos com esse uso da cromatografia não poderiam ser conseguidos com técnicas mais simples, como as análises usuais da engenharia sanitária.

3.1.4.18 Microbiologia

O lixiviado, ao menos dos aterros ainda em operação, é rico em microrganismos dos mais diversos grupos. A presença de enzimas, citada em muitos trabalhos, ainda requer confirmação. Pode ser que essas enzimas nada mais sejam que a ação de microrganismos que estão presentes no lixiviado.

3.1.4.18.1 *Bactérias hidrolítico-fermentativas*

Villas Bôas (1990) quantificou a presença de bactérias hidrolítico-fermentativas no lixiviado de um aterro experimental localizado na cidade de São Carlos (SP), preenchido exclusivamente com resíduo urbano não industrial. Por volta de 400 dias de operação, já na fase metanogênica, o lixiviado apresentava concentrações de bactérias hidrolítico-fermentativas entre 2×10^7 e 4×10^7 UFC/mL (unidades formadoras de colônias / mL).

Gomes, Povinelli e Vazoller (1996) constataram a presença de bactérias anaeróbias celulolíticas em concentração de $2,3 \times 10^4$ NMP/mL (número máximo provável / mL) no lixiviado do antigo lixão de São Carlos (SP). Gomes, Povinelli e Vazoller (1999) verificaram que essas culturas degradaram a celulose a açúcares e ácidos orgânicos voláteis, como já descrito para culturas celulolíticas de outras origens.

3.1.4.18.2 *Arqueas metanogênicas*

Clementino *et al.* (2007), a partir de estudos de rRNA 16S (ácido ribonucleico ribossomal) de uma amostra de lixiviado de um aterro sanitário da cidade do Rio de Janeiro (RJ), verificaram que este apresentava uma diversidade de arqueas maior que a observada no lodo anaeróbio de uma estação de tratamento de esgoto. Os clones com mais de 97 % de semelhança foram agrupados em unidades taxonômicas operacionais (OTU – *operational taxonomic units*). Uma OTU pode ser entendida como sendo equivalente a uma espécie. O lixiviado continha 4 OTUs pertencentes ao filo Euryarchaeota e 2 pertencentes ao filo Crenarchaeota. Uma OTU estava intimamente relacionada à linhagem cultivada de *Methanobacterium formicicum*. Duas OTUs, uma de Euryarchaeota e uma de Crenarchaeota, eram filogeneticamente similares a clones não cultivados isolados do lixiviado de um aterro encerrado na China por Huang *et al.* (2003). A análise da curva de saturação, que relaciona o número de OTU identificados com o número de clones seqüenciados mostrou que deve ainda haver outras OTU a serem identificadas no lixiviado (Clementino *et al.*, 2007).

Clementino *et al.* (2007) não usaram seqüências correspondentes a *Methanosarcina* para construir suas árvores filogenéticas. Entretanto, estudos mostram que este deve ser um dos gêneros mais importantes. Baldochi *et al.* (1996) fizeram ensaios de atividade metanogênica específica com o lixiviado de um aterro sanitário com 8 anos de operação. Acetato, butirato, lactato, metanol e butanol foram convertidos a metano, o que muito provavelmente exige a participação de *Methanosarcina*, que é a arquea capaz de utilizar a maior diversidade de substratos. Em exames microbiológicos por microscopia de contraste de fase e fluorescência UV, Gomes, Povinelli e Vazoller (1996), Salgado (2003), Picanço (2004), Carneiro (2005) e Souto (2005) identificaram a presença de sarcinas (ou melhor, pseudosarcinas) fluorescentes, o que é típico deste gênero.

Seqüências correspondentes a *Methanosaeta* foram usadas por Clementino *et al.* (2007), que não encontraram OTU similar a este gênero no lixiviado. Filamentos longos com extremidades retas, não fluorescentes (semelhantes a este gênero), foram relatados apenas por Gomes, Povinelli e Vazoller (1996).

Diversas outras morfologias fluorescentes podem ser vistas no lixiviado (Salgado, 2003; Picanço, 2004; Carneiro, 2005; Souto, 2005), as quais provavelmente correspondem a arqueas metanogênicas hidrogenotróficas.

Em termos quantitativos, Gomes, Povinelli e Vazoller (1996) constataram a presença de arqueas metanogênicas no lixiviado do antigo lixão de São Carlos (SP), em concentração de $1,0 \times 10^5$ NMP/mL.

3.1.4.18.3 O lixiviado como inóculo

O lixiviado é um excelente inóculo para digestão anaeróbia de resíduos sólidos domésticos. Libânio *et al.* (2003) afirmam que isso se dá porque os microrganismos já estão adaptados ao substrato e às demais condições ambientais. O lixiviado do aterro de Jaboticabal (SP), que estava operando na época, foi usado com sucesso na inoculação de reatores para digestão anaeróbia de papel jornal (Mendonça, 2003) e da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (Salgado, 2003; Picanço, 2004; Carneiro, 2005; Souto, 2005). A elevada alcalinidade do lixiviado dispensa a adição de tampão para o controle do pH, o que é necessário no caso de lodos de reator UASB (Mendonça, 2003).

O estudo com papel jornal é particularmente importante porque neste, ao contrário dos resíduos urbanos, não se espera que exista de antemão uma diversidade microbiana significativa. O exame microbiológico inicial feito por Mendonça (2003) revelou a presença de poucos microrganismos, em sua maioria cocos e bacilos sem fluorescência. Porém, após a

degradação do papel jornal, mostrou uma microbiota bastante diversificada, com presença morfologias semelhantes à *Methanosarcina*, bacilos fluorescentes, cocos e bacilos com diversas dimensões e grandes agrupamentos de cocos fluorescentes. Ele se revelou melhor inóculo do que lodos de reator UASB tratando esgoto sanitário e resíduos de indústria avícola e que o lixiviado de um aterro já encerrado, com 11 anos de existência (Mendonça, 2003).

3.1.4.19 Metais e elementos-traço

O tema “metais pesados” é um dos mais controversos no estudo do lixiviado de aterros sanitários. A literatura é contraditória, a começar pela própria definição do que seja um metal pesado. Três diferentes definições foram encontradas na bibliografia. Duas delas se baseiam em propriedades físicas: massa específica maior que 5 g/cm^3 (Santos, 2003) ou número atômico maior que 22 (Monteiro, 2003). A terceira definição é sanitária, considerando metais pesados como sendo aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana (Monteiro, 2003).

A idéia amplamente difundida de que metais pesados são tóxicos aos seres vivos faz com que sejam encarados com temor. Santos (2003) relata desde casos de irritação gastrointestinal por cádmio até dois casos famosos de envenenamentos fatais por mercúrio: no Iraque, em 1956, com 14 mortes, e no Japão, na baía de Minamata, entre os anos de 1953 e 1960, com 41 mortes. O fato de não poderem ser “destruídos” (Soares, 2006) e se concentrarem ao longo da cadeia alimentar (Jucá *et al.*, 2002), aumentando o risco de intoxicação e danos por exposição crônica dos animais situados nos degraus superiores, só colabora para o agravamento das preocupações. Um aterro sanitário, local que recebe “todos os resíduos” do ser humano, seria uma fonte muito importante e perigosa desses materiais. No

entanto, se esquece que efeitos tóxicos, quaisquer que sejam, dependem da dose ingerida²⁰. Por isso, qualquer discussão sobre riscos associados a metais pesados deve partir do conhecimento das cargas envolvidas.

3.1.4.19.1 Classificação dos metais e demais elementos-traço

Em termos de seu papel como nutrientes, os elementos químicos podem ser divididos em quatro categorias:

- a) Macronutrientes: são elementos essenciais à vida necessários em quantidades relativamente grandes. Segundo Lepsch (2002), são seis: N, P, K, Ca, Mg e S;
- b) Micronutrientes ou elementos-traço essenciais: são essenciais à vida, mas requeridos pela maioria dos organismos vivos em quantidades muito pequenas, podendo tornar-se tóxicos quando em excesso: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Zn (Lepsch, 2002);
- c) Elementos benéficos mas não essenciais: Na, Se, Si (Lepsch, 2002);
- d) Microcontaminantes ambientais ou elementos não essenciais: Al, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Ti, W (Soares, 2006).

Não se deve confundir macronutrientes com macrocomponentes. Macrocomponentes são elementos presentes em grande quantidade, mas não necessariamente úteis aos seres vivos.

Se qualquer um dos quinze elementos essenciais estiver ausente, em formas não disponíveis aos organismos ou presente em quantidades ou proporções inadequadas, o

²⁰ Como disse Paracelso: “Alle Ding sind Gift, und nichts ohn Gift; allein die Dosis macht, dass ein Ding kein Gift ist” – Todas as coisas são venenos, e não há nada que não contenha venenos; a dose, sozinha, determina se alguma coisa não é um veneno.

crescimento dos seres vivos será limitado, mesmo que os demais estejam em concentrações adequadas e haja fornecimento apropriado de fontes de carbono, aceptores de elétrons, água, calor e luz (no caso dos organismos fototróficos). Essa limitação do crescimento pelo nutriente existente em menor quantidade foi inicialmente estabelecida para os vegetais e é conhecida atualmente como Lei do Mínimo (Lepsch, 2002). Embora normalmente atribuída a Liebig²¹, que a divulgou no seu livro de 1840²², o conceito original havia sido estabelecido por Sprengel²³.

A função bioquímica dos elementos não-essenciais não é conhecida. São tóxicos se a concentração exceder a tolerância dos organismos vivos. Abaixo do limite de toxicidade, nenhum efeito é observado. Entre os potenciais mecanismos de toxicidade estão a competição em rotas metabólicas fundamentais, substituição de íons essenciais, reações com grupos sulfidril (-SH), danos à membrana celular e reações com o grupo fosfato do difosfato de adenosina (ADP) e trifosfato de adenosina (ATP) (Santos, 2003).

3.1.4.19.2 *Origem dos metais encontrados no lixiviado*

Uma vez que metais pesados não são “criados” por reações químicas, eles só vão aparecer no lixiviado caso tenham sido introduzidos no aterro. Isto levou a uma estratégia de minimizar a concentração de metais no lixiviado através da restrição à disposição de substâncias que sejam fontes significativas destes. Raciocínio semelhante se aplica a compostos xenobióticos. Resíduos perigosos poderiam ser dispostos em aterros especiais, nos quais haveria cuidados redobrados com o lixiviado.

²¹ Justus von Liebig (1803-1873). Químico alemão (Wikipédia).

²² “Chemistry in its application to agriculture and physiology” (Wikipédia).

²³ Karl Philipp Sprengel (1787-1859). Botânico alemão (Wikipédia).

A classificação dos resíduos apresentada na norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004) se baseia neste princípio. Os resíduos perigosos (classe I) devem ser dispostos em aterros especiais, diferentes dos aterros destinados aos resíduos não perigosos (classe II). A subdivisão dos resíduos classe II em não inertes (classe II A) e inertes (classe II B) tem mais o objetivo de incentivar o reaproveitamento destes últimos e evitar o esgotamento precoce dos aterros de não inertes.

Os aterros sanitários são essencialmente aterros para resíduos de classe II A, embora por vezes ocorra alguma codisposição de outros tipos de resíduo. Estes aterros são o objeto de pesquisa deste trabalho. Os aterros de resíduos perigosos são projetados de modo a impedir ao máximo a produção de lixiviado. O processo de tratamento desse lixiviado é em princípio mais dispendioso do que o do tratamento do lixiviado dos aterros sanitários. Entretanto, como os volumes gerados são muito menores e as taxas cobradas para a disposição são mais altas, as unidades se tornam viáveis financeiramente.

Mesmo isolados os resíduos perigosos, ainda se nota a presença de metais no lixiviado. Esses metais não são necessariamente um sintoma de que há resíduos industriais sendo dispostos clandestinamente. Metais estão presentes em todos os materiais, inclusive nos próprios seres vivos. Os resíduos domésticos, ainda mais quando não separados de forma adequada na origem, podem ser uma fonte significativa de metais. Além disso, outra fonte importantíssima de metais, em especial o ferro, é o solo argiloso usado nas camadas de cobertura e nos sistemas de impermeabilização.

Há alguns trabalhos que conseguiram efetivamente traçar um paralelo entre tipos de resíduo aterrado e predominância de certos metais. Um destes foi o de Paschoalato (2000), que será visto mais adiante.

3.1.4.19.2.1 Lixiviação de metais a partir do solo de cobertura

Os principais elementos presentes nas rochas, em termos de massa, são o oxigênio (46,6 %), o silício (28,2 %), o alumínio (8,2 %), o ferro (5,6 %), o cálcio (4,2 %) e outros (Na, K, Mg, Ti, P). (Frasca e Sartori, 1998). Todos esses elementos podem ser lixiviados e vir a fazer parte do chorume. A título de exemplo, a Tabela 5 apresenta as concentrações de diversos metais no solo de cobertura usado no aterro de São Carlos (SP).

Tabela 5 – Concentrações de metais encontradas no solo de cobertura usado no aterro de São Carlos (SP)

Metal	Concentração no solo (mg/kg)
Fe	5 500
Cu	50,0
Zn	32,0
Mn	29,0
Ni	< 0,4
Cd	< 0,3
Cr total	< 0,25
Pb	< 0,1

Fonte: Almeida (2005)

No caso particular do Brasil, o ferro é um elemento de destaque no material de cobertura. Isso acontece porque o Brasil é o país com a maior extensão de latossolos do mundo (300 milhões de cerca de um total de 750 milhões de hectares mundiais), os quais também são o tipo de solo com maior distribuição geográfica no país. Esses solos, conhecidos internacionalmente como ferralsols (classificação da FAO/UNESCO) são formados predominantemente por argilas do tipo caulinita, cujas partículas são revestidas por óxidos de ferro, que lhes conferem uma típica cor avermelhada (Lepsch, 2002)²⁴.

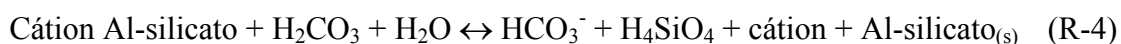
Com esta predominância de latossolos, usados evidentemente como material de cobertura, é de se esperar que o lixiviado dos aterros brasileiros se diferencie dos de outros

²⁴ A denominação “terras roxas” dada a solos vermelhos vem do italiano *rosso* (= vermelho) (Lepsch, 2002).

países em função dos materiais lixiviados dessas camadas de cobertura, principalmente em termos das concentrações de ferro.

Os minerais presentes na argila usada nas camadas de cobertura podem ser degradados pelo ácido carbônico presente na água da chuva, o qual é proveniente do CO₂ atmosférico. Esse processo libera metais que vão infiltrar no aterro junto com a água, podendo ou não vir a fazer parte do lixiviado.

Chen e Bowerman (1974) apresentam, como exemplo, a reação para aluminossilicatos (Reação R-4):



3.1.4.19.2.2 Lixiviação de metais a partir de resíduos especiais

Paschoalato (2000) mediu as concentrações de diversos metais em poços construídos dentro da massa de resíduos do antigo lixão de Serrana, em Ribeirão Preto (SP). A grande vantagem desse lixão para estudos desse tipo é o fato de ser constituído por duas cavas independentes. Resíduos industriais foram depositados no extremo norte de uma das cavas e resíduos de serviços de saúde no extremo sul da outra. Isso permitiu à autora verificar a presença de gradientes de concentração ao longo do comprimento de cada cava, indicando quais metais tinham suas concentrações aumentadas em função da disposição dos resíduos especiais. Esse trabalho foi feito 9 anos após o encerramento do lixão, mas as diferenças entre os poços de amostragem ainda eram bastante claras.

Os resultados obtidos por Paschoalato (2000) mostraram que os resíduos de serviços de saúde provocaram o aumento das concentrações de alumínio, ferro e zinco, enquanto os resíduos industriais elevaram as concentrações de cálcio, cobalto, cromo total, cobre, níquel,

chumbo, zinco e cianeto. Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 6. Quanto ao cálcio, a autora só disse que as concentrações desse eram 3,5 vezes mais altas no local de codisposição, sem citar valores numéricos.

Tabela 6 – Concentrações de metais e cianeto no lixão de Serrana (Ribeirão Preto, SP) em locais com e sem codisposição de resíduos industriais. Dados obtidos em poços de amostragem.

Componente	Concentração (mg/L)	
	Com resíduos industriais	Sem resíduos industriais
Co	2,106	0,242
Cr total	1,824	0,565
Cu	0,507	0,130
Ni	2,681	0,505
Pb	1,65	0,218
Zn	1,950	0,283
CN ⁻	0,044	0,008

Fonte: Paschoalato (2000)

3.1.4.19.3 Comportamento dos metais no aterro sanitário

A saída de metais no lixiviado depende do balanço entre os mecanismos que concorrem para a sua solubilização e os que agem para o seu aprisionamento no interior do maciço. Entre estes mecanismos estão reações de oxidação e redução, precipitação e dissolução, a formação de complexos com substâncias orgânicas e íons inorgânicos, metilação, adsorção e biosorção. Todos esses processos, porém, dependem das condições de equilíbrio químico do meio de reação (Santos, 2003).

A capacidade global do lixo de reter metais foi demonstrada por Ferreira *et al.* (1985). Esses autores fizeram passar soluções concentradas de cromo, níquel e zinco por colunas preenchidas com lixo urbano “*in natura*” e verificaram atenuação significativa dos mesmos.

3.1.4.19.3.1 Oxidação e redução

As formas oxidadas dos metais são geralmente insolúveis, ao passo que as reduzidas são solúveis. O hidróxido ferroso e o carbonato ferroso são bastante solúveis em meio neutro, mas o hidróxido férrico e o óxido férrico são muito insolúveis nas mesmas condições. As condições redutoras do aterro convertem as formas insolúveis de ferro (Fe^{3+}) e manganês (Mn^{4+}) a formas solúveis (Fe^{2+} e Mn^{2+}), que passarão para o lixiviado. A dissolução destes e de outros minerais levará ao aumento da dureza e da alcalinidade (Chen e Bowerman, 1974). Quando o lixiviado contendo ferro sai do aterro, entra em contato com condições mais oxidantes, de modo que o ferro é oxidado a Fe^{3+} , que precipita (McBean, Rovers e Farquhar, 1995). O cromo hexavalente, solúvel, na forma de cromatos e dicromatos, é muito tóxico. Porém, nas condições redutoras do aterro, ele passa para cromo trivalente (Parker, 1983a), que precipita na forma de hidróxido. Segundo Aragão (1985), essa redução acontece em potencial redox abaixo de 250 mV.

3.1.4.19.3.2 Precipitação e dissolução

A formação de sais e hidróxidos insolúveis ou pouco solúveis pode remover metais do lixiviado. Essas reações dependem do elemento e das condições do meio e podem ser previstas a partir dos produtos de solubilidade dos diversos compostos inorgânicos.

No caso dos hidróxidos, em cujas equações de equilíbrio há a participação indireta de íons H^+ , a solubilidade também é influenciada pelo pH do meio. Quanto menor o pH, menor a concentração de íons hidroxila e, portanto, menor a precipitação de hidróxidos.

No caso dos carbonatos, cuja formação se dá por reação análoga à Reação R-5, seria de imaginar que a produção de CO₂ pelos microrganismos iria deslocar o equilíbrio no sentido da formação de carbonatos.



Entretanto, isto não acontece, pois a introdução de CO₂ também tem o efeito de diminuir o pH do meio, mantendo o cálcio em solução. O que se observa, conforme McBean, Rovers e Farquhar (1995), é que a precipitação de carbonato é provocada pela remoção de CO₂, que causa aumento do pH.

Estas são duas das razões pelas quais as concentrações de metais são mais altas no lixiviado da fase ácida do que no lixiviado da fase metanogênica.

Os sulfetos de cromo não são muito insolúveis, de maneira que permanecem dissolvidos (Beal, 2004).

O fato de um determinado sal ser solúvel não quer dizer que se seus componentes forem colocados em contato, os dois irão se solubilizar. O sal é solúvel justamente porque a interação de cada um de seus componentes com a água é mais forte que a interação desses componentes entre si. Ou seja, se eles estiverem inicialmente separados, o fato de um deles ser introduzido no meio não provocará mudança alguma. O que interessa é a possibilidade de formação de sais insolúveis. Esses vão precipitar e remover os metais do lixiviado. É o caso dos sulfetos, fosfatos e carbonatos, que precipitam todos os metais não-alcálicos. O sulfeto adquire especial importância na precipitação de metais por estar presente em quantidades razoáveis no lixiviado (ele é originário da matéria orgânica) e porque seus sais apresentam produtos de solubilidade muito baixos. Com isso, o sulfeto se torna o agente complexante mais importante.

O cálcio pode precipitar na forma de sais orgânicos do tipo CaR_2 (R = radical orgânico) (Eduardo, 2007).

Os produtos de solubilidade variam com a temperatura, de modo que a solubilidade dos metais também depende dela. Esta variação depende do metal. O aumento da temperatura favorece a solubilização de sais de alguns metais, como o chumbo (Pb^{2+}), mas desfavorece a de outros, como a prata (Ag^+) e o mercúrio (Hg^+). Por essa razão, o aumento da temperatura que acontece durante a fase aeróbia pode aumentar as concentrações de chumbo no lixiviado, desde que este esteja presente nos resíduos (Alves *et al.*, 2000).

Quando o lixiviado sai do aterro, a queda de temperatura (o aterro costuma estar mais aquecido que o ar) pode causar a precipitação de alguns metais, como Mg, Ca, Fe e Mn (McBean, Rovers e Farquhar, 1995).

3.1.4.19.3.3 Formação de complexos com substâncias orgânicas

Compostos orgânicos podem complexar com íons metálicos (Sisinno e Moreira, 1996). Dependendo da solubilidade desses compostos, esse fenômeno pode tanto colaborar para o aumento quanto para a diminuição da concentração de metais no lixiviado.

Compostos orgânicos solúveis podem ser um veículo importante de transporte de metais para fora do aterro. Por outro lado, o metal só estará disponível para agir no meio ambiente caso o complexo seja dissociado. Silva (2004) afirma que pouco se conhece a respeito das ligações estabelecidas entre metais pesados e colóides e a respeito da biodisponibilidade e estabilidade dessas associações, especialmente no lixiviado. Entretanto, como os métodos de análise requerem a digestão vigorosa das amostras, a dissociação desses complexos é muito difícil, de modo que esses metais provavelmente não estarão biodisponíveis e, portanto, não causarão impacto ao meio ambiente.

3.1.4.19.3.4 Adsorção

Metais podem ser removidos por adsorção em material suspenso ou coloidal (minerais ou substâncias húmicas). A intensidade de adsorção varia com o metal. Por exemplo, o sódio é muito menos adsorvido que o cálcio, o magnésio e o potássio. Coincidentemente, estes três últimos são macronutrientes essenciais, ao passo que o sódio não o é (Lepsch, 2002).

3.1.4.19.3.5 Biosorção

A biosorção consiste na absorção ou adsorção de metais por seres vivos (Santos, 2003). Os microrganismos também podem converter o mercúrio inorgânico em formas orgânicas que podem ser acumuladas na biota aquática (Durmusoglu e Yilmaz, 2006).

3.1.4.19.3.6 Evaporação

O mercúrio difere dos outros metais porque pode evaporar quando liberado na água (Durmusoglu e Yilmaz, 2006).

3.1.4.19.4 *Efeito tóxico dos metais e mecanismos de defesa dos microrganismos*

O efeito deletério de um elemento (ou substância) não está relacionado à sua simples presença no meio, mas sim à sua concentração e à capacidade dos seres vivos de lidar com

essas concentrações. Esses efeitos negativos tanto podem ocorrer por falta (como estabelecido na Lei do Mínimo) quanto por excesso.

Metais em concentrações excessivas podem inibir processos biológicos e afetar significativamente as taxas de biodegradação. Sampaio, Oliveira e Bocchiglieri (1999) apresentam uma tabela com os valores limites para as concentrações de diversos metais a partir dos quais ocorre inibição do tratamento biológico. Esses valores estão reproduzidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores limites de alguns metais a partir dos quais há inibição de processos biológicos de tratamento. Todas as concentrações são dadas em mg/L.

Metal	Inibição do sistema de lodos ativados	Inibição da digestão anaeróbia
Cd	1	20
Cr	1	110
Cu	1	40
Pb	0,1	340
Zn	0,08	400

Fonte: Sampaio, Oliveira e Bocchiglieri (1999)

Beal (2004) afirma que o cálcio torna-se fortemente tóxico a partir de 8 000 mg/L e é moderadamente tóxico em concentrações entre 2 500 e 4 500 mg/L.

Cumprе ressaltar que somente as frações solúveis dos metais pesados são tóxicas à digestão anaeróbia. Portanto, a precipitação e complexação são maneiras de evitar a inibição do processo (Reichert, 1999).

Os microrganismos desenvolveram mecanismos de proteção contra concentrações elevadas de elementos não essenciais. Esses elementos ou seus íons associados, possuindo carga elétrica, são retidos pela parede celular e pela membrana plasmática. Não entrando em contato com o meio intracelular, não exercem sua toxicidade. Podem ficar acumulados junto à parede ou membrana ou são transformados em espécies menos tóxicas ou voláteis. Essas reações podem ser de oxidação, redução ou metilação e são mediadas por enzimas. A

capacidade de resistência varia conforme a espécie microbiana e as condições ambientais (Santos, 2003).

Há que se considerar também que a biomassa é capaz de adaptar-se a concentrações de agentes tóxicos que não seriam toleradas por indivíduos da mesma espécie em outras condições.

3.1.4.19.5 Efeito de metais sobre processos de tratamento físico-químico

Embora menos citados, determinados metais podem causar prejuízos em unidades de tratamento físico-químico. É o caso da colmatação (*fouling*) de membranas de nanofiltração por carbonato de cálcio (Eduardo, 2007).

3.1.4.19.6 As concentrações de metais no lixiviado

É interessante observar certo padrão recorrente nos trabalhos com lixiviado. Na revisão bibliográfica, os autores mencionam que o lixiviado contém muitos metais. Depois, nos resultados, verificam que as concentrações nas suas amostras são baixas. Então, de forma contraditória, concluem que as baixas eficiências observadas nos processos biológicos por eles testados se devem à inibição pelas altas concentrações de metais. Em trabalhos que não envolvem tratamento, lê-se variadas justificativas que tentam mostrar que o que aconteceu naquele caso particular foi uma exceção à regra, que na verdade as concentrações são altas, quase que pedindo desculpas pelos “maus resultados”. É de se perguntar por que as pessoas não acreditam no seu próprio trabalho, por que não são capazes de desconfiar que a falha talvez esteja na literatura, que os conhecimentos até então sedimentados podem ser errôneos.

Fiúza *et al.* (2000), Giordano *et al.* (2002), Luigi Cardillo (ABLP, 2006) e Strelau (2006) afirmam que o lixiviado dos aterros brasileiros apresenta baixas concentrações de metais pesados, usualmente dentro dos limites exigidos pela legislação ambiental. Fiúza *et al.* (2000) inclusive concluem que altos valores de metais pesados no lixiviado “não passam de mito”. Rodrigues Filho (2007) declara que a comunidade científica hoje aceita que os metais no lixiviado não representam o risco ambiental elevado que anteriormente lhes era atribuído.

Se as concentrações de metais estão efetivamente dentro dos limites da legislação, os custos com o tratamento do lixiviado diminuem, pois não é necessário introduzir uma etapa específica para removê-los (Luigi Cardillo, ABLP, 2006).

3.1.5 Tabelas de características do lixiviado

A caracterização de um efluente é etapa essencial para o adequado projeto de um sistema de tratamento. No caso de esgoto sanitário e águas residuárias industriais normalmente é possível coletar amostras e fazer ensaios de tratabilidade com o líquido que efetivamente será processado. Não é de se esperar que haja mudanças futuras muito significativas na qualidade desses efluentes.

Com aterros sanitários não é possível proceder da mesma forma. As mudanças na qualidade do lixiviado ao longo do tempo fazem com que uma caracterização feita hoje talvez não seja mais válida dentro de alguns meses. Como visto, as características só se estabilizam depois que o aterro entra na fase metanogênica estável, isso se não houver a mistura de lixiviados de células independentes. Nesse momento a fase mais poluente, que é a anaeróbia ácida, já passou e seus efeitos sobre o meio ambiente já se fizeram sentir. Os sistemas de tratamento, ao menos para a fase ácida, devem ser projetados com base em informações prévias provenientes de outros aterros. Não é possível fazer medidas de campo *a priori*.

Mesmo que fosse possível esperar pelo início da operação para medir *in loco* as características do lixiviado real e rapidamente projetar e executar uma estação de tratamento, é preciso levar em conta que a viabilidade econômica do empreendimento também passa pelos custos de instalação e operação desse sistema. É necessário no mínimo fazer estimativas aproximadas desses custos, o que só pode ser feito sabendo quais unidades serão necessárias e quais as suas eficiências. Isso depende, novamente, da disponibilidade de informações sobre as características típicas do lixiviado.

Para superar essa dificuldade os pesquisadores e engenheiros desenvolveram ao longo do tempo uma série de tabelas que apresentam as características típicas do lixiviado de aterros sanitários. Estas tabelas foram construídas com dois objetivos: primeiro, permitir estimativas dos impactos causados por um aterro no meio circundante, em particular as águas subterrâneas; segundo, fornecer subsídios ao projeto de sistemas de tratamento. A ordem de importância é esta, dado que no primeiro momento a preocupação estava voltada para os riscos de poluição das águas subterrâneas pela infiltração do lixiviado.

Embora haja algumas tabelas desenvolvidas especificamente para aterros brasileiros, as mais divulgadas são aquelas presentes na bibliografia internacional, referentes a aterros em regiões de clima temperado. É possível que os lixiviados desses aterros sejam diferentes do lixiviado dos aterros brasileiros, situados em sua maioria em regiões de clima tropical. Se assim for, parte do insucesso verificado no projeto de estações de tratamento de lixiviado poderia ser explicada pelo uso de tais tabelas. Tal hipótese, porém, necessita ser testada. Esse teste foi um dos motivadores da presente pesquisa.

3.1.5.1 Tabelas internacionais

A tabela geral mais antiga encontrada nesta revisão foi a apresentada por Garland e Mosher (1975)²⁵ *apud* Castilhos Júnior (1991), apresentada na Tabela 8. A divisão em fases ainda não estava contemplada.

Tabela 8 - Características do lixiviado de aterros sanitários

Variáveis	Mínimo	Máximo
pH	3,7	8,5
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2 810	16 800
DQO (mg/L)	40	89 500
DBO (mg/L)	40	33 400
ST (mg/L)	0	59 200
Dureza (mg/L de CaCO_3)	0	22 800
Fosfato total (mg/L)	0	130
NAT (mg/L de N)	0	1 100
$\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$ (mg/L)	0,2	10
Ca (mg/L)	50	7 200
Na (mg/L)	0	7 700
K (mg/L)	28	3 770
Mn (mg/L)	0,09	125
Mg (mg/L)	17	15 600
Fe (mg/L)	0	2 800
Zn (mg/L)	0	370
Cu (mg/L)	0	9,9
Cd (mg/L)	< 0,03	17
Pb (mg/L)	< 0,05	2
Cloretos (mg/L)	4,7	2 467
Sulfatos (mg/L)	1,1	1 558

Fonte: Garland e Mosher (1975) *apud* Castilhos Júnior. (1991)

No mesmo ano, Pavoni, Heer e Hagerty (1975), apresentaram uma tabela (apresentada na Tabela 9) que muito provavelmente se refere à lixiviados da fase ácida, embora isto não tenha sido especificado pelos autores. Essa tabela era válida para aterros sem recirculação.

²⁵ GARLAND, G.F.; MOSHER, D.C. Leachate effects of improper land disposal. **Waste Age**, p. 42-48, março, 1975.

Tabela 9 – Características do lixiviado (provavelmente fase ácida)

Variável	Unidades	Mínimo	Máximo
pH	-	5,0	5,5
DBO	mg/L de O ₂	7 500	10 000
Dureza	mg/L de CaCO ₃	1 400	4 000
Nitrogênio	mg/L de N	50	100
Fosfato	mg/L de PO ₄ ³⁻	0,5	1,5
SST	mg/L	400	600
SDT	mg/L	4 000	6 000

Fonte: Pavoni, Heer e Hagerty (1975)

Chian e DeWalle (1976²⁶, 1977²⁷) *apud* Qasim e Chiang (1994) compilaram dados com as características do lixiviado de 30 aterros sanitários. Esses dados foram obtidos de publicações de diversos autores, que investigaram aterros de diferentes idades, profundidades e graus de umidade. Esses dados foram usados para construir uma tabela com as características típicas do lixiviado em diferentes idades do aterro (Tabela 10).

Observando as informações constantes na Tabela 10 vê-se que muito provavelmente foram usados dados de um único aterro para as idades de 5 e 16 anos. Infelizmente não se teve acesso às referências originais para confirmar essa hipótese.

Talvez o primeiro estudo de fôlego da qualidade do lixiviado de aterros sanitários tenha sido o feito por Ehrig (1983). Dezenove aterros no norte da Alemanha Ocidental (entre Düsseldorf e Hannover) e um na Suíça (a sudeste de Bern) foram monitorados semanalmente ao longo de períodos entre 2 e 5 anos. Os aterros tinham entre 0 e 15 anos. A diferença entre o trabalho do grupo de pesquisa de Ehrig para os anteriores é o fato de eles mesmos terem feito o acompanhamento dos aterros, sem se valer de dados de terceiros.

²⁶ CHIAN, E.S.K.; DEWALLE, F.B. Sanitary landfill leachates and their treatment. **Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE**, v. 103, n. EE2, p. 411-431, 1976.

²⁷ CHIAN, E.S.K.; DEWALLE, F.B. **Evaluation of leachate treatment, Vol I**: Characterization of leachate. EPA-600/2-77-186a. Cincinnati, Ohio, EUA: U.S. Environmental Protection Agency, 1977. 226 p.

Tabela 10 – Características do lixiviado de aterros sanitários de diferentes idades.

Variável	Idade do aterro			
	1 ano		5 anos	16 anos
	Mínimo	Máximo		
pH	5,2	6,4	6,3	
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	800	4 000	5 810	2 250
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	3 500	5 000	2 200	540
Condutividade (µS/cm)	600	9 000		
DBO (mg/L de O ₂)	7 500	28 000	4 000	80
DQO (mg/L de O ₂)	10 000	40 000	8 000	400
NAT (mg/L)	56	482		
Nitrato (mg/L*)	0,2	0,8	0,5	1,6
Ortofosfato (mg/L de P)	23	33		
P-total (mg/L)	25	35	12	8
Sulfato (mg/L de SO ₄ ²⁻)	400	650	2	2
SST (mg/L)	100	700		
SDT (mg/L)	10 000	14 000	6 794	1 200
Cl ⁻ (mg/L)	600	800	1 330	70
Na (mg/L)	450	500	810	34
K (mg/L)	295	310	610	39
Mg (mg/L)	160	250	450	90
Ca (mg/L)	900	1 700	308	109
Cd (mg/L)			< 0,05	< 0,05
Cu (mg/L)			< 0,5	< 0,5
Mn (mg/L)	75	125	0,06	0,06
Fe (mg/L)	210	325	6,3	0,6
Zn (mg/L)	10	30	0,4	0,1
Pb (mg/L)			0,5	1,0

Nota: * os autores não esclareceram tratar-se de mg/L de N ou de NO₃⁻

Fonte: modificada de Chian e DeWalle (1976, 1977)²⁸ apud Qasim e Chiang (1994).

Ehrig (1983) concluiu que, embora a amplitude de variação de todas as variáveis medidas fosse muito grande, para a maioria delas era possível encontrar valores médios ou tendências ao longo do tempo.

A qualidade do trabalho de Ehrig (1983) fez com que as tabelas derivadas do mesmo, apresentadas em Ehrig (1989) sejam até hoje citadas e usadas. Essas tabelas estão transcritas na Tabela 11 e Tabela 12.

²⁸ Op. Cit. (página 118)

Tabela 11 – Características do lixiviado que variam com a fase do aterro

Variável	Fase ácida			Fase metanogênica		
	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média	Máximo
pH	4,5	6,1	7,5	7,5	8	9
DBO ^a (mg/L de O ₂)	4 000	13 000	40 000	20	180	550
DQO ^a (mg/L de O ₂)	6 000	22 000	60 000	500	3 000	4 500
DBO/DQO		0,58			0,06	
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	70	500	1 750	10	80	420
Mg (mg/L)	50	470	1 150	40	180	350
Ca (mg/L)	10	1 200	2 500	20	60	600
Sr (mg/L)	0,5	7	15	0,3	1	7
Mn (mg/L)	0,3	25	65	0,03	0,7	45
Fe (mg/L)	20	780	2 100	3	15	280
Zn (mg/L)	0,1	5	120	0,03	0,6	4

^a Válidas para amostras filtradas, nas quais a amplitude de variação foi menor, segundo Ehrig (1983).
Fonte: Ehrig (1989)

Tabela 12 - Características do lixiviado que não variam com a fase do aterro

Variável	Mínimo	Média	Máximo
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	300	6 700	11 500
NAT (mg/L de N)	30	750	3 000
N-org (mg/L de N)	10	600	4 250
N-NO ₂ ⁻ (mg/L de N)	0	0,5	25
N-NO ₃ ⁻ (mg/L de N)	0,1	3	50
N-total (mg/L de N)	50	1 250	5 000
P-total (mg/L de P)	0,1	6	30
CN ⁻ (mg/L)	0,04		90
Fenóis (mg/L)	0,04		44
AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis) (mg/L de Cl)	0,32	2	3,5
Cl ⁻ (mg/L)	100	2 100	5 000
Na (mg/L)	50	1 350	4 000
K (mg/L)	10	1 100	2 500
Cd (mg/L)	0,0005	0,006	0,14
Co (mg/L)	0,004	0,055	0,95
Cr (mg/L)	0,03	0,3	1,6
Cu (mg/L)	0,004	0,08	1,4
Hg (mg/L)	0,0002	0,01	0,05
Ni (mg/L)	0,02	0,2	2,05
Pb (mg/L)	0,008	0,09	1,020
As (mg/L)	0,005	0,16	1,6

Fonte: Ehrig (1989)

Quatro anos depois, Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993), nos Estados Unidos, apresentaram uma tabela construída a partir de diversas referências, entre elas as tabelas de Ehrig (1989). Os dados usados provinham de aterros europeus e norte-americanos. Essa tabela está reproduzida de forma modificada na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição típica do lixiviado de aterros em diferentes idades

Variável	Aterros novos (menos de 2 anos)			Aterros maduros (mais de 10 anos)	
	Mínimo	Típico	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,5	6	7,5	6,6	7,5
Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	1 000	3 000	10 000	200	1 000
Dureza total (mg/L de CaCO ₃)	300	3 500	10 000	200	500
DBO (mg/L de O ₂)	2 000	10 000	30 000	100	200
DQO (mg/L de O ₂)	3 000	18 000	60 000	100	500
COT (mg/L de C)	1 500	6 000	20 000	80	160
NAT (mg/L)	10	200	800	20	40
N-org (mg/L)	10	200	800	80	120
Nitrato (mg/L de NO ₃ ⁻)	5	25	40	5	10
Ortofosfato (mg/L de P)	4	20	80	4	8
P-total (mg/L)	5	30	100	5	10
Sulfato (mg/L de SO ₄ ²⁻)	50	300	1 000	20	50
SST (mg/L)	200	500	2 000	100	400
Cl ⁻ (mg/L)	200	500	3 000	100	400
Na (mg/L)	200	500	2 500	100	200
K (mg/L)	200	300	1 000	50	400
Mg (mg/L)	50	250	1 500	50	200
Ca (mg/L)	200	1 000	3 000	100	400
Fe total (mg/L)	50	60	1 200	20	200

Fonte: Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993)

A tabela de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) causa estranheza pelas baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, que são inclusive menores que as de nitrogênio orgânico nos aterros mais velhos.

Numa revisão relativamente recente, Kjeldsen *et al.* (2002) consideraram as tabelas de Ehrig como as mais confiáveis. Embora não tenham dito isso de forma explícita, é a única tabela apresentada de forma integral no artigo. Os dados de Tchobanoglous, Theisen e Vigil (1993) sequer são citados.

3.1.5.2 Tabelas brasileiras

Tabelas efetivamente brasileiras são raras e normalmente voltadas para casos específicos.

Em 1993, a COMLURB (empresa de limpeza pública do Rio de Janeiro) apresentou uma tabela com características do lixiviado, sem levar em conta a divisão em fases. Essa tabela (Tabela 14) está apresentada em Monteiro e Mansur (2006).

Tabela 14 - Características do lixiviado de aterros brasileiros.

Variável	Mínimo	Máximo
pH	5,9	8,7
NTK	15	3 140
N-NO ₃ ⁻	0,0	5,5
N-NO ₂ ⁻	0,0	0,1
NAT	6,0	2 900
DQO	966	28 000
DBO	480	19 800
Cl ⁻	50	11 000
SO ₄ ²⁻	0,0	1 800
P-total	3,7	14,3
Cu	0,0	1,2
Pb	0,0	2,3
Fe	0,2	6 000
Mn	0,1	26,0
Zn	0,1	35,6
Cd	0,0	0,2
Cr total	0,0	3,9
Coliformes termotolerantes	49,0	4,9 x 10 ⁷
Coliformes totais	230,0	1,7 x 10 ⁸

Todas as unidades são em mg/L, com exceção de pH e coliformes.
Fonte: modificada de Monteiro e Mansur (2006)

Giordano (2003) apresentou uma tabela (Tabela 15) com valores limites para as características de lixiviados da região nordeste do Brasil.

Tabela 15 -Características dos lixiviados de aterros da região Nordeste do Brasil

Variável	Mínimo	Máximo
Alcalinidade Total (mg/L de CaCO ₃)	3325	5015
DBO (mg/L)	275	453
DQO (mg/L)	1230	6027
Cloretos (mg/L)	2499	4204
Condutividade (µS/cm)	8900	10872
Fósforo total (mg/L)	3,81	7342
NAT (mg/L)	526	1787
pH	7,80	8,50
Ca (mg/L)	40	-
Zn (mg/L)	0,5	13,68
Ni (mg/L)	0,22	1,48
Cr (mg/L)	0,21	0,84
Fe (mg/L)	38	46,14

Fonte: Giordano (2003)

O Grupo de Desenvolvimento de Técnicas Avançadas para o Tratamento de Resíduos (TECNOTRATER), do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, apresenta em sua página na Internet (<http://www.quimica.ufpr.br/tecnotrat/>) uma tabela (Tabela 16) que apresenta os valores mínimos e máximos verificados nos diversos trabalhos realizados pelo grupo. Esta tabela também não considera as diferenças resultantes das diversas fases do aterro.

Atualmente, dentro do que se pôde verificar, inexistente uma tabela que apresente as características típicas dos aterros brasileiros que leve em consideração as diferenças, pelo menos, entre as fases ácida e metanogênica. Uma tabela como essa, associada ao conhecimento do tempo médio necessário para a transição entre essas fases, apresenta muito maior utilidade no projeto de estações de tratamento de lixiviado. Além disso, ela também poderia servir para comparar as características dos aterros brasileiros com as dos aterros de países de clima temperado.

Tabela 16 - Características do lixiviado de aterros brasileiros

Variável	Mínimo	Máximo
pH	4,5	9
ST (mg/L)	2 000	60 000
COT (mg/l)	30	29 000
DBO (mg/L)	20	57 000
DQO (mg/L)	140	152 000
DBO / DQO	0,02	0,8
N-org (mg/L)	14	2 500
NAT (mg/L)	50	2 200
P-total (mg/L)	0,1	23
Cl ⁻ (mg/L)	150	4 500
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	8	7 750
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	610	7 320
Na ⁺ (mg/L)	70	7 700
K ⁺ (mg/L)	50	3 700
Ca ²⁺ (mg/L)	10	7 200
Mg ²⁺ (mg/L)	30	15 000
Fe (mg/L)	3	5 500
Mn (mg/L)	0,03	1 400
Sílica	4	70
As	0,01	1
Cd	0,0001	0,4
Cr	0,02	1,5
Co	0,005	1,5
Cu	0,005	10
Pb	0,001	5
Hg	0,00005	0,16

Fonte: www.quimica.ufpr.br/tecnorat

Dada esta necessidade, a construção de uma tabela com as características típicas dos aterros brasileiros foi definida como sendo um dos objetivos deste trabalho.

3.1.6 Biodegradabilidade do lixiviado

Quando se diz que uma substância é degradável, isso normalmente significa que sua estrutura química pode ser quebrada de alguma forma, sendo convertida em outras cujas propriedades sejam significativamente diferentes daquelas da substância original. Para isso, muitas vezes é somente necessário remover uma pequena parte da molécula. A degradação

pode ser levada a efeito por mecanismos físicos, químicos ou biológicos. Quando ela se dá por mecanismos biológicos (ação direta de seres vivos), ela recebe o nome de biodegradação.

Para que uma substância seja degradada por um ser vivo é preciso que ela tenha algum uso para ele, como fonte de matéria ou energia. Então, a biodegradabilidade de um composto depende da existência em maior ou menor quantidade de organismos com enzimas capazes de catalisar sua decomposição (Branco e Hess, 1975).

Os milhões de anos de convivência entre os microrganismos e as diversas substâncias de origem biológica sugerem que para qualquer uma dessas substâncias, mesmo que tóxica, deve haver pelo menos uma espécie capaz de utilizá-la. Do mesmo modo, compostos sintetizados pelo homem dificilmente são biodegradáveis, pois por não existirem na natureza não se desenvolveram espécies com enzimas capazes de degradá-los (Branco e Hess, 1975).

A biodegradabilidade de uma substância ou efluente pode ser avaliada por ensaios de laboratório. Entretanto, esses ensaios podem fornecer resultados subestimados caso as condições do meio não sejam propícias à degradação. Amaral *et al.* (2007a) chamam essa biodegradabilidade aparente de “pseudo-biodegradabilidade”. Esse termo, porém, nos parece inadequado, uma vez que dá a idéia oposta, ou seja, de que o composto parece biodegradável quando não o é. Talvez o melhor seja usar o conceito de “biodegradabilidade inerente”, proposto por Morais (2005), que se refere à biodegradabilidade potencial, aquela que seria verificada sob condições ideais.

De acordo com Morais (2005), pode-se distinguir entre ensaios de biodegradabilidade e ensaios de tratabilidade biológica. Nesses últimos, a biomassa deve ser aclimatada e as condições do ensaio devem ser semelhantes às encontradas em unidades de escala plena.

Há várias razões pelas quais a biodegradabilidade medida pode ser inferior à que seria observada em condições ideais:

a) Microbiota não adaptada

Os microrganismos usados devem estar adaptados ao efluente testado. Do contrário, não se desenvolverão ou levarão muito tempo para isso. Conseqüentemente, o consumo de matéria orgânica será muito pequeno. É o caso dos ensaios de DBO com “semente”, ou seja, usando água de diluição previamente inoculada com uma cultura bacteriana que nem sempre cresceu no substrato em teste (usualmente está adaptada a esgoto sanitário). Conforme Libânio (2002), este também é o caso de ensaios de DBO com efluentes de reatores anaeróbios. Há um grande número inicial de microrganismos, mas que não usam o oxigênio no seu metabolismo. De acordo com este autor, é necessário obter um inóculo específico para o ensaio de DBO nos efluentes de interesse.

b) Inibição do crescimento microbiano

Outra possível razão é a inibição por compostos tóxicos (Cintra *et al.*, 2001) ou por deficiência de algum nutriente essencial, como metais (Beal, 2004) ou fósforo. Mesmo que a matéria orgânica ali presente seja facilmente biodegradável, os microrganismos não terão condições de crescer se lhes faltam nutrientes.

Um resultado importante nesse sentido foi obtido por Moravia (2007). Esse autor mensurou o crescimento de biomassa em termos de SSV (sólidos suspensos voláteis) em recipientes de 1,5 L simulando lagoas. Quatro condições foram testadas, em quadruplicata: apenas lixiviado, lixiviado com lodo de reator de lodos ativados, lixiviado com lodo ativado e solução de nutrientes e, por fim, lixiviado com lodo ativado, solução de nutrientes e glicose. A solução de nutrientes, também usada nos ensaios de DBO, era uma mistura de CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 e tampão fosfato. Somente houve crescimento significativo de biomassa nos sistemas que receberam solução de nutrientes. Sendo assim, um ou mais desses nutrientes é limitante para o crescimento de biomassa, possivelmente o fosfato. Moravia (2007) fala que

também houve crescimento apenas com a adição de lodo, mas isso não está de acordo com os resultados apresentados.

Os resultados de Moravia (2007) permitem concluir pela validade de se fazer os ensaios de DBO usando tampão fosfato – que além de regular o pH serve como fonte de fósforo – e solução de micronutrientes. Com isso se elimina a possibilidade de inibição por deficiência nutricional.

c) Falta de microrganismos

Também pode haver falha quando o ensaio é feito sem inóculo e não há número suficiente de microrganismos para que a degradação se processe numa velocidade apreciável.

d) Condições ambientais inadequadas

É possível que os microrganismos capazes de degradar a substância de interesse se desenvolvam apenas em determinadas condições ambientais, diferentes daquelas encontradas no sistema em estudo. Por exemplo, se o microrganismo for anaeróbio, ele dificilmente vai proliferar num tanque de lodos ativados.

e) Recalcitrância de fato

Sempre é possível que, de fato, os compostos presentes na amostra estudada sejam resistentes à ação microbiana. O termo recalcitrância se aplica a essa condição. As substâncias podem oferecer dificuldade à biodegradação em decorrência de diversos fatores, como (Silva, 2002):

- i. Estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- ii. Ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis pela degradação;

- iii. Complexação ou interação com outros elementos ou compostos químicos, tornando-se pouco acessível às enzimas extracelulares e à posterior metabolização.

3.1.6.1 DQO inerte

Dá-se o nome de DQO inerte ou residual à fração da DQO que não pode ser removida por biodegradação dentro de um período de tempo relativamente curto. Nesse valor estão embutidas não só as substâncias orgânicas efetivamente recalcitrantes (substâncias húmicas e xenobióticas), mas também todos os compostos inorgânicos que podem ser oxidados pelo dicromato de potássio. Para que se possa conhecer a real proporção de compostos recalcitrantes é preciso descontar a DQO devido às substâncias inorgânicas.

Conforme muito bem colocado por Amaral *et al.* (2007b), um sistema de tratamento que apresente baixa eficiência de remoção de DQO não é necessariamente um sistema ineficiente ou fora de controle. Caso a proporção de DQO inerte seja alta, o sistema aparentará ter uma baixa eficiência mesmo que os microrganismos consumam toda a matéria orgânica degradável.

Deve-se lembrar que a DQO residual obtida ao final de um tratamento biológico é igual à soma dos compostos inertes presentes originalmente no lixiviado com os compostos inertes produzidos pelos microrganismos (Chae *et al.*, 2000).

3.1.6.1.1 Efeito do cloreto sobre a DQO

O cloreto, por causar uma série de interferências nos métodos analíticos e por estar presente em grandes quantidades no lixiviado, deve sempre ser levado em consideração ao se planejar um experimento, investigação ou projeto de pesquisa.

APHA, AWWA e WEF (2005) afirmam que o cloreto é o interferente mais comum na DQO. Ele pode tanto aumentar o valor da DQO ao ser oxidado pelo dicromato, quanto diminuir, ao reagir com a prata do catalisador e precipitar cloreto de prata, diminuindo a capacidade oxidativa do reagente. Segundo APHA, AWWA e WEF (2005), não se deve usar o método convencional para medir a DQO de amostras com mais de 2 000 mg/L de cloreto. As dificuldades causadas pelo cloreto podem ser minimizadas, mas não eliminadas, pela complexação com sulfato de mercúrio.

Kylefors, Ecke e Lagerkvist (2003) afirmam não ter encontrado influência significativa do cloreto e da amônia na DQO de lixiviados da fase metanogênica. Por outro lado, estes autores concluíram que até um terço da DQO pode ser devido a substâncias inorgânicas, especialmente sulfetos e íons ferrosos (Fe^{2+}).

Aquino, Silva e Chernicharo (2006) observaram uma possível contribuição da amônia na medida de DQO. Isto aconteceria na presença de cloretos em concentrações acima de 1 g/L. Durante o período de reação poderia haver a formação de cloraminas, as quais poderiam ser oxidadas pelo dicromato.

Abreu, Santos e Vasconcelos (2007) testaram a influência das concentrações de cloreto na determinação da DQO de resíduos de suinocultura. As autoras mediram a DQO de amostras de resíduos às quais foram adicionadas quantidades conhecidas de cloretos na forma de KCl. Até a concentração de 400 mg/L de Cl^- , a DQO diminuiu. Depois, aumentou.

Santos, Abreu e Vasconcelos (2007) estudaram a influência da adição ou não de sulfato de mercúrio na determinação da DQO de lixiviado e de esgoto sanitário. A DQO do lixiviado medida sem a adição de HgSO_4 foi cerca de 50 % maior do que aquela medida com a adição desse sal. Para o esgoto sanitário, ao contrário, não se verificou tal influência. As autoras fazem questão de destacar que, devido à diluição, a concentração de cloretos nas amostras de lixiviado ficou dentro da faixa recomendada por APHA, AWWA e WEF (2005), abaixo de 2 000 mg/L. A concentração de cloreto das amostras brutas era superior a 2 600 mg/L. As autoras concluem que o sulfato de mercúrio deve participar em outras reações que não apenas a complexação com o cloreto em matrizes complexas como o lixiviado. Segundo elas, o esgoto sanitário é uma matriz muito mais simples.

O risco de haver influência significativa do cloreto sobre as medidas de DQO do lixiviado motivou que se fizessem testes específicos sobre o assunto.

3.1.6.2 Razão DBO/DQO

A razão DBO/DQO muitas vezes é usada como um indicativo da biodegradabilidade do lixiviado. Isto, porém, é uma abordagem simplista. Quando o valor desta razão é alto, significa que a maior parte da matéria oxidável pode sê-lo por ação microbiana. Ou seja, razões DBO/DQO altas são de fato sinônimos de elevada biodegradabilidade do efluente em questão. Por outro lado, uma razão DBO/DQO baixa não necessariamente significa que os compostos ali presentes são pouco biodegradáveis, mas apenas que os microrganismos que atuaram no ensaio não foram capazes de consumi-los, pelas razões vistas anteriormente. Dentro desse quadro, é importante que sejam feitas análises complementares quando um efluente apresenta baixas razões DBO/DQO.

3.1.6.3 Razão STV/ST

Baixas razões STV/ST não são indicativas de dificuldade de biodegradação. Uma vez que a matéria orgânica corresponde exatamente aos sólidos voláteis, a biodegradabilidade corresponde à fração dos sólidos voláteis que é consumida, independentemente da concentração de sólidos fixos. Além disso, não há necessariamente relação direta entre sólidos voláteis, DQO e DBO. A DBO será alta se os sólidos voláteis forem facilmente biodegradáveis, mas será baixa se eles forem recalcitrantes. Se não houver substâncias inorgânicas que conferem DQO, como metais reduzidos e cloretos, o valor da DQO estará ligado quase que unicamente aos sólidos voláteis e sua remoção implicará na remoção quase total da DQO.

3.1.6.4 Razão SSV/SST

Alguns autores usam a razão SSV/SST como estimativa do potencial de degradação biológica de um efluente. Esta idéia está baseada em um conceito advindo dos sistemas de lodos ativados, em que os flocos (biológicos) são suficientemente grandes para entrar na categoria de sólidos suspensos, ao passo que o material a ser degradado está predominantemente na forma dissolvida. Nesse caso, a medida de sólidos suspensos voláteis serve como uma boa estimativa da biomassa presente no reator. Já quando se faz a caracterização de um efluente isto não é adequado. Como (em tese) ele ainda não passou por nenhum processo ou operação de tratamento, ele pode conter matéria orgânica na forma suspensa que não corresponde à biomassa. Caso haja microrganismos, eles dificilmente estarão agregados em flocos ou grânulos, pois não tiveram condições para tal. Estarão, na

prática, numa condição de crescimento disperso. Quando o crescimento é disperso, as bactérias não são quantificadas como sólidos suspensos. Para reter bactérias é preciso usar membranas de 0,22 μm (APHA, AWWA e WEF, 2005). Segundo esta mesma obra, a membrana para sólidos suspensos deve ter poros com abertura inferior a 2 μm . Na prática se usa membranas com aberturas de 0,45 ou 1,2 μm , que permitem a passagem das bactérias. Assim sendo, não é correto estimar a biomassa presente no lixiviado com o uso da análise de sólidos suspensos.

3.1.6.5 Biodegradabilidade em condições aeróbias

Cintra *et al.* (2001) montaram um experimento que visava testar o efeito de um inóculo aeróbio previamente adaptado ao lixiviado no ensaio de DBO. Foram usados três reatores de 2 litros, dois deles com misturas de lixiviado e esgoto bruto em diferentes proporções. O terceiro reator recebeu apenas lixiviado. Os autores alegam que houve adaptação da biomassa em todos os reatores porque a razão DQO filtrada / SSV diminuiu ao longo do tempo. Entretanto, isso só foi verificado depois que os reatores passaram a ser operados com a retirada periódica apenas do sobrenadante. Esse procedimento faz com que, necessariamente, aumente a concentração de sólidos, tanto fixos quanto voláteis, no interior do reator. Por outro lado, a DQO alterou-se muito pouco na maior parte do tempo, com exceção de um período por volta dos 100 dias de operação, em que ela subiu de 1 500 mg/L para cerca de 4 000 mg/L em todos os reatores, retornando aos valores iniciais também ao mesmo tempo em todos os reatores. Como os autores não apresentaram os resultados da análise do lixiviado bruto, não é possível descartar a hipótese de que esse aumento tenha sido simplesmente causado por variações na qualidade do afluente.

De acordo com Cintra *et al.* (2001), o reator que recebeu somente lixiviado se comportou do mesmo modo que aqueles que receberam as misturas de lixiviado e esgoto sanitário. Isso mostra que a presença de microrganismos do esgoto não melhorou nem piorou o desempenho dos microrganismos aeróbios provenientes do próprio lixiviado, de modo que é possível obter-se um inóculo aeróbio usando-se apenas lixiviado. Por outro lado, pode também ter acontecido que os reatores se comportaram do mesmo modo porque não houve qualquer desenvolvimento ou adaptação de biomassa em nenhum deles. Os autores não relataram terem feito exames microbiológicos para avaliar a biomassa presente nos reatores.

Santos (2003) testou a biodegradabilidade aeróbia do lixiviado do aterro da Muribeca (PE) em reatores com e sem inoculação prévia. O ensaio sem inoculação objetivou avaliar o potencial dos microrganismos presentes no próprio lixiviado e sua adaptação gradativa em meio contendo oxigênio abundante. O outro ensaio usou como inóculo lodo de um reator de lodos ativados, para avaliar a interferência de microrganismos originalmente adaptados a outros efluentes. Um terço do volume do reator foi preenchido com este lodo. Em ambos os testes o lixiviado foi previamente neutralizado (pH 7,0). O monitoramento desses reatores foi feito medindo a DQO de amostras filtradas. No experimento sem inoculação foram necessárias cerca de 230 horas para degradar 50 % da DQO original, com injeção contínua de ar e agitação intensa. A velocidade de degradação diminuiu muito a partir da 300ª hora, havendo uma degradação máxima de 65 % da DQO após 600 horas. A inoculação propiciou uma redução significativa desse tempo. 50 % da DQO inicial do lixiviado foram removidos nas primeiras 40 horas, sendo a remoção máxima de 87 % em 200 horas. O sistema inoculado havia removido 65 % da cor do lixiviado ao fim do experimento, ao passo que o sistema não inoculado teve uma remoção de cor de cerca de 30 %. No experimento inoculado houve uma formação abundante de espuma nas primeiras horas do experimento. No experimento não inoculado a formação de espuma foi moderada. A formação intensa de espuma provocava a

expulsão de um volume de lodo e lixiviado de cerca de 150 mL em cerca de 5 horas de operação do reator. Esse volume foi retornado ao reator. Depois, continuou a haver formação de espuma, mas em menor intensidade.

Morais (2005) aplicou o teste de Zahn Wellens para mensurar a biodegradabilidade aeróbia do lixiviado de células de aterro com 14 anos de operação. A redução máxima de carbono orgânico dissolvido (COD) foi de 26 % após 22 dias. A partir do 8º dia praticamente não houve diminuição do COD. A autora adicionou glicose e nutrientes no 23º dia, mas a biomassa não foi capaz de consumir o COD, o que indica que o inóculo havia perdido a atividade. Cabe notar que a autora usou como inóculo lodo de reator de lodos ativados sem adaptação prévia. Morais (2005) destaca que o teste não permite diferenciar a degradação microbiana da remoção físico-química por adsorção na biomassa, pois o método se baseia em medidas de DQO ou COD.

Amaral *et al.* (2007b) aplicaram o método de Orhon (Orhon *et al.*, 1989²⁹ *apud* Amaral *et al.*, 2007b) para avaliar a biodegradabilidade do lixiviado do aterro de Belo Horizonte sob condições aeróbias e anaeróbias. Os resultados mostraram que 45 % da DQO inicial é inerte sob condições aeróbias e que 40 % é inerte sob condições anaeróbias. A fração de inertes é, assim, elevada e não se deve esperar eficiências acima de 60 % em processos biológicos de tratamento desse lixiviado.

Moravia (2007) fez ensaio de DQO solúvel inerte em condições aeróbias, obtendo como resultado que esta correspondia a 53 % da DQO inicial. Entretanto, o autor descontou a DQO inerte correspondente ao inóculo apenas do valor da DQO final, não fazendo o mesmo para a DQO inicial. Corrigindo este fato, a DQO inerte obtida sobe para 60 %. A estabilização foi atingida em 10 dias de operação.

²⁹ ORHON, M.; ARTAN, N.; CIMSIST, Y. The concept of soluble residual product formation in the modelling of activated sludge. **Water Science and Technology**, v. 21, n. 4-5, p. 339-350, 1989.

Moravia (2007) relata estudos prévios do grupo de pesquisa ao qual estava vinculado que mostraram que a DBO última (máxima) do lixiviado era alcançada aos 20 dias de ensaio. Este autor verificou que os valores desta DBO_{20} eram o dobro dos valores da DBO_5 . Há que se considerar, porém, como bem destaca Fleck (2003), que a DBO_{20} inclui a demanda nitrogenada, o que faz com que possa até ser maior que a DQO.

Experimentos avaliando a biodegradabilidade aeróbia de lixiviados novos somente foram encontrados na literatura internacional.

Chae *et al.* (2000), na Coréia do Sul, fizeram ensaios em batelada em reatores de 2 L com aeração por oxigênio puro. O lixiviado usado tinha características de lixiviado novo, com pH de 6,92 e razão DBO/DQO de 0,72. Após 120 horas de aeração, um reator que tinha uma DQO inicial de 500 mg/L estabilizou-se em 58 mg/L, ao passo que o reator que iniciou com 1 000 mg/L estabilizou em 92 mg/L. Portanto, a fração de DQO inerte correspondia a 10 % da DQO inicial.

Çeçen, Erdinçler e Kiliç (2003), na Turquia, fizeram experimentos com reatores aerados de 2 L em batelada, tratando misturas de esgoto doméstico com lixiviado em proporções variadas. Os reatores foram inoculados com lodo de tratamento de esgoto. Em todos os casos, observou-se a permanência de uma fração residual de DQO dissolvida (10 a 15 %) após 70 horas de aeração. Esta fração foi consideravelmente diminuída com a adição de carvão ativado em pó. Num reator tratando exclusivamente lixiviado, com DQO dissolvida inicial de 2 100 mg/L, a DQO dissolvida residual após 70 horas de aeração foi de aproximadamente 200 mg/L (10 %). Esse era um lixiviado novo, com razão DBO/DQO ligeiramente superior a 0,5.

3.1.6.6 Biodegradabilidade em condições anaeróbias

Santos (2003) testou a biodegradabilidade anaeróbia do lixiviado do aterro da Muribeca. Para isso usou reatores de um litro, preenchidos com inóculo anaeróbio e lixiviado. Como inóculo foi usado lodo de indústria alimentícia (3,72 g/de SSV por litro de meio reacional, com 8,3 % de SSV) e lodo de usina de açúcar (4,7 g de SSV por litro de meio reacional, com 8,9 % de SSV). A massa de inóculo usada foi de 29 g de lodo para 1 kg de meio reacional. Não foram observadas diferenças no decaimento da DQO entre os reatores inoculados com um ou outro lodo. 45 % da DQO foi removida nas primeiras 50 horas e a remoção máxima foi de 60 % em até 200 horas. O decaimento mais intenso ocorreu nas primeiras 24 horas, sendo que depois de 72 horas a velocidade de degradação foi muito pequena. Cabe notar que a razão DBO/DQO desse lixiviado era de 0,24, o que mostra, mais uma vez, que esta relação não é um bom indicativo da biodegradabilidade do lixiviado.

Amaral *et al.* (2007a) avaliaram a biodegradabilidade anaeróbia do lixiviado determinando a produção acumulada de metano em frascos reatores inoculados com lodo de reator UASB. Obteve-se como resposta o consumo de 20 % da matéria orgânica (medida como DQO) aos 5 dias, 40 % aos 10 dias, 67 % aos 20 dias e 88 % aos 30 dias. Os autores consideram que este último valor esteja superestimado e se deva ao decaimento endógeno do lodo. O valor de 67 % é coerente com a fração de DQO inerte de 40 % determinada em outro estudo (Amaral *et al.*, 2007b).

Amaral *et al.* (2007a), comparando os resultados de biodegradabilidade por produção acumulada de metano e de DQO inerte (Amaral *et al.*, 2007b) chegaram à conclusão que os compostos refratários não estariam exercendo toxicidade sobre os microrganismos. Essa conclusão adveio do fato de que a DQO não inerte foi totalmente consumida no ensaio de biodegradabilidade. Seguindo a linha de raciocínio dos autores, isso significaria que não

foram apenas os compostos orgânicos refratários que não exerceram toxicidade, mas sim que o lixiviado como um todo não se mostrou tóxico. Porém, toxicidade não se reflete apenas na inibição da degradação, mas também na diminuição de sua velocidade. Isso pode ter ocorrido, uma vez que o total da biodegradabilidade só foi obtido após 20 dias de incubação.

Não é possível estabelecer se a matéria orgânica do lixiviado é mais facilmente degradada em sistemas aeróbios ou anaeróbios. Santos, Kato e Florêncio (2004) concluíram pela maior efetividade dos reatores aeróbios, ao passo que Amaral *et al.* (2007a) verificaram pequena vantagem a favor da degradação anaeróbia.

Duas conclusões são possíveis, independentemente do tipo de sistema. Em primeiro lugar, a biodegradabilidade do lixiviado é muito superior à estimada pela razão DBO/DQO. Por outro lado, para que essa biodegradação aconteça as unidades de tratamento biológico deverão ter tempos de detenção hidráulica muito maiores que os utilizados para esgoto doméstico.

3.1.7 Riscos ambientais do lixiviado

O lixiviado é a principal fonte poluidora para águas subterrâneas e superficiais na proximidade de locais de disposição de lixo (Sisinno, 2002). Os problemas associados a ele foram primeiramente identificados na década de 50. O “líquido negro” que escorria dos aterros, além de provocar mau cheiro, contaminava os rios próximos, matando peixes e outros animais que se serviam das águas poluídas (Lima, 1988).

O impacto produzido pelo lixiviado sobre o meio ambiente está diretamente relacionado com a sua fase de decomposição (Sá, 2008). Os principais efeitos potenciais do lançamento do lixiviado em corpos hídricos estão associados à diminuição das concentrações

de oxigênio dissolvido, à toxicidade causada pela amônia (Kjeldsen *et al.*, 2002) e a eutrofização, devido às elevadas concentrações de nitrogênio (Fleck, 2003).

Hossaka, Fernandes e Silva (2007) consideram que um efluente que apresente alta DQO mas ao mesmo tempo baixa DBO (no seu caso particular, respectivamente 3 600 e 25 mg/L) talvez não provoque impacto imediato no corpo receptor, dado que haverá pequena demanda por oxigênio dissolvido. Porém, enfatizam que essa é uma questão que merece ser mais bem estudada.

Silva, Dezotti e Sant'anna Júnior (2004) obtiveram resultados bastante interessantes ao testar a redução na toxicidade do lixiviado obtida após diversos tratamentos em série. Coagulação-floculação e ozonização conduziram a uma pequena diminuição da toxicidade. A ultrafiltração, em membranas de 50, 20 e 5 kDa diminuiu a toxicidade para alguns organismos mas aumentou para outros. Os melhores resultados foram obtidos com o arraste da amônia (*ammonia stripping*) após a coagulação-floculação. A toxicidade verificada foi muito menor que a encontrada para os outros sistemas, sendo que para *Artemia salina* o efluente do arraste de amônia não se mostrou tóxico.

Danio rerio e *Daphnia similis* foram os organismos mais sensíveis à toxicidade, talvez por se tratar de organismos de água doce, embora suportem salinidades mais elevadas (ambiente estuarino). Entretanto, novos testes feitos com correção da salinidade, usando *D. similis*, não resultaram diferentes dos primeiros, de modo que a salinidade não deve ser a principal responsável pela toxicidade (Silva, 2002).

Moravia (2007) fez estudos de biodegradabilidade em condições aeróbias de amostras de lixiviado que haviam sido submetidas previamente à remoção de amônia por arraste, sem correção de pH. Foram estudadas, em duplicata, amostras com 100 %, 40 % e 15 % da concentração original de amônia. Todos os reatores foram inoculados com lodo de esgoto obtido de um reator de lodos ativados, aerados com aeradores de aquário e tiveram seu pH

mantido próximo a 8,0 pela adição de solução de ácido fosfórico com concentração de 50 %. Os resultados mostraram comportamentos equivalentes tanto da DQO como do pH ao longo do tempo para os três tratamentos, o que indica que a concentração de amônia não foi determinante para a ação dos microrganismos. Se houve ou não inibição, esta não foi causada pela amônia. Ou, se foi, mostra que a remoção de 85 % da amônia, correspondendo a uma concentração final de 270 mg/L, em pH 8,1, não foi suficiente para diminuir o efeito tóxico. Nesta pesquisa se verificou que concentrações de nitrogênio amoniacal acima de 50 mg/L inibiram a nitrificação (vide item 5.7.3).

Os dados até hoje disponíveis, bem como os resultados de modelos, indicam que, na maioria dos casos, metais e compostos xenobióticos não constituem problema a longo prazo. Por outro lado, os estudos mostram que a amônia deve ser a principal responsável pela toxicidade aguda do lixiviado. Isso leva à conclusão que a amônia é o principal poluente a longo prazo, devendo ser a principal preocupação dos operadores (Kjeldsen *et al.*, 2002). Essa opinião é compartilhada por diversos autores brasileiros (Giordano *et al.*, 2002; Silva, 2002; Lopes *et al.*, 2003).

3.1.8 Riscos à saúde pública

Ao lado da preocupação com o meio ambiente, há a preocupação com os possíveis efeitos sobre a saúde humana da poluição causada pelo lixiviado. Produtos tóxicos e resíduos de serviços de saúde poderiam contaminar o lixiviado com substâncias cancerígenas e microrganismos patogênicos. Machado (2004) lembra que mesmo que não haja disposição de resíduos de serviços de saúde propriamente ditos, os aterros recebem muitos materiais contaminados, como papéis e absorventes higiênicos, preservativos e fraldas descartáveis.

Sisinno (2002) argumenta que se o lixiviado atingir corpos d'água superficiais ou subterrâneos, o uso dessas fontes poderá ficar comprometido, com risco de intoxicação de um grande número de pessoas. A autora teme principalmente as infecções por patógenos e os efeitos crônicos causados pela ingestão contínua de pequenas doses de poluentes pelas populações que usam fontes de água superficiais e subterrâneas localizadas nas proximidades das áreas de despejo. Os danos à saúde também poderiam ocorrer de forma indireta, pelo consumo de vegetais irrigados com água contaminada. No caso particular da contaminação de aquíferos, além do risco de que a poluição atinja populações residentes longe das áreas de disposição, há o problema do longo tempo e dos elevados custos para a descontaminação.

Os riscos, segundo Sisinno (2002), são agravados porque as populações afetadas normalmente são carentes de saneamento básico, moram em habitações precárias, não dispõem de atendimento médico adequado, possuem baixo nível cultural e educacional – o que contribui para que medidas de proteção e higiene não sejam adotadas - e têm sua saúde debilitada por carências nutricionais, vícios (álcool e tabaco) e doenças crônicas.

Além da população em geral, Sisinno (2002) inclui como grupos de risco os profissionais que trabalham na operação do aterro e os catadores de lixo.

Por outro lado, não se encontraram, na bibliografia consultada, evidências dos efeitos descritos por Sisinno (2002) nas comunidades que vivem próximas aos aterros sanitários.

Heller e Catapreta (2003) estudaram a possibilidade de associação de doenças respiratórias, doenças de pele e diarreia com a distância entre o aterro sanitário de Belo Horizonte e as moradias das pessoas afetadas. Não foram encontradas evidências consistentes de que houvesse alguma associação. Leves tendências foram encontradas no caso de doenças respiratórias, mas os autores enfatizam que há necessidade de mais estudos para que se possa efetivamente relacionar as emissões gasosas do aterro com efeitos na saúde. Nada foi mencionado que pudesse indicar alguma associação com o lixiviado.

Azevedo (2004) aplicou questionários à população que vive no entorno do Aterro Bandeirantes (São Paulo, SP) nos quais, entre outras perguntas, indagava-se se os moradores tinham problemas com o chorume do aterro sanitário. Em todos os locais onde foram citados problemas com o chorume havia presença de esgoto a céu aberto. A autora concluiu que as pessoas provavelmente faziam confusão entre o esgoto e o chorume. Embora haja pontos onde o lixiviado pode escapar, particularmente em duas células que não receberam impermeabilização da base (Azevedo, 2004), deve-se notar que a maior parte do lixiviado do aterro Bandeirantes é armazenado em lagoas e depois transportado para tratamento em ETE. O aterro não lança o lixiviado diretamente num corpo receptor.

Apesar dos resultados negativos dos estudos epidemiológicos gerais, a presença de microrganismos patogênicos nos resíduos sólidos dispostos nos aterros gera receio de que eles possam estar sendo liberados e assim contaminar os corpos receptores. Com isso, diversos estudos têm sido feitos para demonstrar a presença ou não de patógenos no lixiviado.

O texto a seguir detalhará esses estudos, mas dois pontos precisam ficar claros antes do início da discussão. Em primeiro lugar, a presença de um microrganismo no lixiviado é uma condição necessária, mas não suficiente para que um ser humano seja infectado (Souza, 2003). É preciso que haja uma via de transmissão, que o microrganismo permaneça viável por tempo suficiente, que chegue ao hospedeiro em uma dose suficiente para causar a infecção e que este hospedeiro esteja suscetível à infecção (Torga, 2005). Do contrário, não há risco. Segundo Souza (2003), os patógenos – com algumas exceções - não resistem às condições ambientais fora do corpo de seus hospedeiros. Com isso, os resíduos infectantes tendem a perder este caráter dentro de horas a algumas semanas, dependendo do microrganismo envolvido.

3.1.8.1 Coliformes

A maior parte dos estudos sobre riscos sanitários do lixiviado faz uso de microrganismos indicadores, como os coliformes. Os coliformes são indicadores de poluição fecal, pois estão presentes nas fezes dos animais de sangue quente, entre eles o homem. Os coliformes termotolerantes ingressam no aterro graças à disposição de papéis higiênicos, fraldas descartáveis, carcaças de animais mortos e algumas peças anatômicas humanas (Fleck, 2003). Sendo assim, sua identificação numa amostra seria um indício da possível presença de patógenos que habitam o intestino humano. A validade das contagens de coliformes tem sido questionada, mas, como dito por Alcântara (2007), a simplicidade e o baixo custo fazem com que este método continue sendo usado.

Um ponto chave no uso de coliformes como indicadores da presença de patógenos é a consideração de que o tempo de sobrevivência no meio líquido é semelhante para uns e outros. Preferencialmente, os coliformes deveriam sobreviver mais que os patógenos para que houvesse uma margem de segurança. Nesse aspecto, há autores que consideram que pode haver crescimento de organismos do grupo coliforme no interior da massa de resíduo. Jucá *et al.* (2002) acreditam que pode haver reprodução dos coliformes totais desde que haja condições adequadas de matéria orgânica, pH e umidade, entre outros. Alcântara (2007) chega a afirmar que estes microrganismos podem mesmo representar um papel importante no processo de degradação da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos.

Sendo isto correto, os coliformes não podem ser usados como indicadores de patogenicidade do lixiviado.

3.1.8.2 Microrganismos específicos

Souza (2003) testou a capacidade de sobrevivência de microrganismos no lixiviado após sua saída do aterro. Para isso, a autora esterilizou em autoclave amostras de lixiviado e então procedeu à sua inoculação com cepas definidas, em concentrações conhecidas. Essas cepas foram adquiridas da ATCC (American Type Culture Collection).

Foram testados três valores de pH (5, 7 e 9) em triplicata. O lixiviado tinha características de chorume velho, com pH de 9,0. A acidificação nos reatores com pH 5 e pH 7 foi feita com ácido acético. A autora justificou a escolha por ser o ácido volátil encontrado em maior quantidade no lixiviado. Desse modo, conseguiu-se fazer uma simulação, *grosso modo*, de um lixiviado novo. As cepas usadas foram *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Nenhuma destas usa o ácido acético como fonte de carbono.

A Tabela 17 sumariza os resultados de Souza (2003). As diferenças em relação aos valores originais do trabalho se devem ao fato de que a autora calculou a média aritmética das triplicatas. Isso não é indicado para resultados provenientes de ensaios de NMP, devendo-se preferir a média geométrica ou a mediana (APHA, AWWA e WEF, 2005). Então, os dados brutos foram retrabalhados para se chegar aos valores aqui apresentados.

Souza (2003) concluiu que o pH 9 era excessivamente alto para a sobrevivência de *E. coli* e *P. aeruginosa*. Apenas *S. aureus* foi capaz de sobreviver nesse pH. Mesmo assim, ao contrário do que diz a autora, ela não foi capaz de crescer nessas condições.

Eduardo (2007) verificou que, apesar do lixiviado apresentar grandes concentrações de microrganismos, essas concentrações são inferiores às normalmente encontradas no esgoto sanitário.

Tabela 17 – Sobrevivência de microrganismos no lixiviado.

Cepa	pH	Pico de concentração (NMP/100 mL)	Tempo até o pico (h)	Tempo de sobrevivência (d)
<i>E. coli</i> ^a	5	$2,0 \times 10^{10}$	216	22
	7	$3,7 \times 10^7$	72	22
	9	Sem crescimento	NA	Inviáveis
<i>P. aeruginosa</i> ^b	5	Sem crescimento	NA	7*
	7	$3,3 \times 10^{13}$	120	10
	9	Sem crescimento	NA	Inviáveis
<i>S. aureus</i> ^c	5	Sem crescimento	NA	4
	7	$6,0 \times 10^{10}$	96	13
	9	Sem crescimento	NA	8

^aInoculado com $2,0 \times 10^5$ NMP/100 mL; ^bInoculado com $3,0 \times 10^5$ NMP/100 mL; ^cInoculado com $1,23 \times 10^{15}$ NMP/100 mL. *Duas das réplicas readquiriram viabilidade após 13 dias; NA – não se aplica; Inviáveis – células inviáveis desde a primeira contagem.

Fonte: Souza (2003)

Uma ressalva precisa ser feita quanto a *Pseudomonas aeruginosa*. Esta bactéria tem sido motivo de interesse por ser a grande causadora de infecções hospitalares (Melo, 2003). Entretanto, ela ocorre nos mais diversos ambientes (solo, água, plantas e animais), incluindo o próprio ser humano (pele e flora intestinal normal). Só causa infecções de caráter oportunista, isto é, somente em condições especiais, quando o organismo humano está debilitado por algum motivo, como, por exemplo, processos cirúrgicos e queimaduras. Ela é essencialmente um patógeno nosocomial³⁰ (Jawetz *et al.*, 1991). Identificar a presença de *P. aeruginosa* não é, pois, um indicativo de contaminação por resíduos de serviços de saúde, e muito menos indica risco de infecção. Há que se considerar também que as cepas que causam infecção hospitalar se encontram nos hospitais, onde já desenvolveram características genéticas que lhes possibilitam a defesa contra diversos antibióticos.

É interessante notar que Eduardo (2007) observou a presença de *P. aeruginosa* no lixiviado tratado da estação de tratamento de lixiviado (ETL) do aterro de Gramacho (RJ), mas não no lixiviado bruto. Isso talvez aconteça porque o pH do lixiviado bruto variava entre 8 e 8,2, ao passo que o tratado tinha pH entre 6,8 e 7,8, faixa em que Souza (2003) observou o

³⁰ Nosocomial é um termo que se refere às infecções hospitalares.

crescimento desse microrganismo. É possível que ele tenha sido inoculado posteriormente, já que ocorre em todos os lugares.

O fato de *P. aeruginosa* ser um bacilo Gram-negativo (não forma esporos) e aeróbio (Eduardo, 2007) põe ainda mais dúvidas sobre sua capacidade de sobrevivência no aterro.

3.1.8.3 Efeito da codisposição

Souza (2003) testou o efeito da codisposição de resíduos sólidos urbanos com resíduos de serviços de saúde. Foram construídas seis células experimentais, com 70 m³ cada. A proporção de RSS em cada célula variou entre 0 e 100 %. Não houve diferenças significativas nas concentrações de coliformes totais, coliformes termotolerantes, mesófilos hemolíticos e clostrídios sulfito-redutores entre as diversas células, ao longo do tempo. Além disso, segundo a autora, as concentrações de microrganismos indicadores estiveram sempre abaixo dos padrões exigidos no polimento de esgoto doméstico.

Outro resultado interessante de Souza (2003) foi que os microrganismos indicadores foram encontrados somente durante as fases aeróbia e ácida, tendo desaparecido durante a fase metanogênica. Comportamento semelhante foi observado por Fleck *et al.* (1998)³¹ *apud* Fleck (2003). Já Lima (2006) observou uma grande variabilidade das concentrações de coliformes totais e termotolerantes no lixiviado do aterro de Betim (MG), não sendo notada nenhuma tendência ao longo do tempo.

Lange e Cussiol (2006) fizeram um experimento de laboratório comparando o lixiviado de reatores que receberam apenas resíduos sólidos urbanos, reatores em que foi feita co-disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) com resíduos de serviços de saúde (RSS) na

³¹ FLECK, E.; SILVA, A.A.; DE SOUZA, P.A.P.; GARIBOTTI, V. **Relatório de monitoramento 01/1998 – Aterro Sanitário Extrema**. Porto Alegre: Departamento Municipal de Limpeza Urbana, 1998. Não publicado.

proporção de 99:1 e reatores que receberam apenas RSS. Os microrganismos avaliados foram: coliformes termotolerantes, enterococos, bactérias Gram-positivas totais, bactérias Gram-positivas aeróbias, bactérias Gram-negativas totais, bactérias Gram-negativas anaeróbias, *C. perfringens*, *P. aeruginosa*, fungos aeróbios e fungos anaeróbios.

Lange e Cussiol (2006) não observaram diferenças estatisticamente significativas entre as concentrações dos diversos microrganismos avaliados, num nível de significância de 95 %. Cepas de *P. aeruginosa* resistentes a antimicrobianos foram encontradas somente no lixiviado dos reatores onde houve disposição exclusiva de RSS. *S. aureus* não foi encontrado em nenhuma amostra de lixiviado. É interessante notar que esta bactéria estava originalmente presente nos RSU usados, mas não nos RSS. Também não foi encontrada *E. coli* nem bactérias mesofílicas hemolíticas em nenhuma amostra de lixiviado. Esses autores também concluíram que os RSU de origem domiciliar contribuem com uma quantidade de resíduos biologicamente contaminados muito maior que os RSS.

Em outra etapa de seu estudo, Lange e Cussiol (2006) compararam a presença de microrganismos indicativos de contaminação fecal e patogênicos no lixiviado de duas células reais de aterro. Uma delas recebeu apenas resíduos urbanos e na outra houve co-disposição de resíduos urbanos com resíduos de serviços de saúde na proporção de 99:1 em massa. As concentrações de enterococos foram sempre superiores às de coliformes totais e termotolerantes, talvez devido à maior resistência daqueles a condições ambientais adversas. *P. aeruginosa* foi o microrganismo encontrado em maiores concentrações (máximo NMP de $2,0 \times 10^6$ / 100 mL) e o único detectado em todas as amostragens. Na célula exclusivamente preenchida com RSU foram isoladas 105 cepas de *P. aeruginosa*, das quais apenas 7,6 % eram resistentes a antibióticos. Já na célula em que houve codisposição, das 87 cepas isoladas 20,7 % se revelaram resistentes. *S. aureus* não foi encontrado no lixiviado de nenhuma das células. Sua ausência não pode ser explicada por deficiência nutricional do meio, pois ele é

capaz de crescer no lixiviado, como demonstrado por Souza (2003). Lange e Cussiol (2006) atribuem sua ausência à competição com os demais microrganismos.

Os resultados de Souza (2003) e Lange e Cussiol (2006) deixam claro que a codisposição de resíduos de serviços de saúde não altera o risco de patogenicidade, pelo menos do ponto de vista dos microrganismos indicadores. Duas hipóteses podem explicar o fenômeno. Primeiro, é possível que, no caso do lixiviado, não haja qualquer correlação entre as concentrações de patógenos e as de indicadores. Ou seja, eles não se prestam para estimar a patogenicidade do lixiviado. Segundo, é possível que a patogenicidade dos lixiviados de valas sépticas seja a mesma dos aterros sanitários sem codisposição. Se esta última hipótese for correta, isto significa que a codisposição de RSU e RSS é segura do ponto de vista da contaminação microbiológica do lixiviado, não havendo qualquer necessidade do uso de procedimentos específicos para a destinação final dos resíduos infectantes.

Quanto ao aumento da proporção de cepas resistentes a antibióticos, os resultados do laboratório não estão de acordo com os resultados de campo, o que sugere a necessidade de mais estudos.

3.1.9 Modelagem de aterros sanitários

Um modelo tem normalmente o objetivo de possibilitar estimativas sobre o comportamento futuro de um sistema. Essas estimativas permitem desde o dimensionamento seguro de pequenas obras de engenharia até a previsão dos efeitos das mudanças climáticas. No caso dos aterros há interesse em quatro previsões: a quantidade e a qualidade do lixiviado ao longo tempo, para o dimensionamento das estações de tratamento; a produção de gás, para o seu aproveitamento energético ou venda de créditos de carbono; e a estabilidade geotécnica,

tanto para garantir a estabilidade dos taludes quanto para estimar possíveis ganhos de vida útil graças aos recalques do maciço.

Dentro do escopo deste trabalho, o interesse está na previsão da qualidade do lixiviado, ou seja, da variação de suas características físico-químicas e microbiológicas ao longo do tempo. Felizmente, dentro de certos limites, esta é a mais fácil das tarefas citadas. Essa facilidade reside no fato de, como foi visto anteriormente, o lixiviado de uma célula de aterro ser o efluente das camadas mais antigas.

Independentemente do estágio de decomposição de cada fração de resíduo, uma vez atingida a fase metanogênica estável o lixiviado mostrará características aproximadamente constantes. Então, o problema se resume a conhecer as características típicas do lixiviado em cada fase e o tempo necessário para que a fase metanogênica seja atingida. No caso de aterros que operam com diversas células, o problema recai exclusivamente na previsão das vazões emitidas por cada célula, pois o lixiviado que chega à estação de tratamento é a composição dos diversos lixiviados produzidos em cada célula.

Evidentemente que, caso se deseje uma previsão mais acurada das características do lixiviado, uma abordagem analítica mais detalhada pode vir a ser necessária. Entretanto, dado o quadro atual, sugere-se que os esforços de modelagem sejam voltados para a previsão das vazões, problema que até hoje está em aberto.

Na literatura há alguns modelos para previsão das características do lixiviado, mas eles falham justamente por não considerar o efeito de tratamento das camadas mais antigas e do sistema de drenagem.

O modelo de Farquhar e Rovers (1973), em que se parte de um aterro (ou lisímetro) cheio e se observa variações na saída levou Ehrig (1983) a afirmar que um aterro poderia, dentro de certos limites, ser considerado como um reator em batelada e, portanto, modelado como tal. Infelizmente, como apontado por Lima (1988), embora o processo de decomposição

do lixo em aterros se assemelhe ao que ocorre com a matéria orgânica num reator convencional, ele apresenta particularidades que devem ser levadas em consideração.

As grandes diferenças entre aterros e reatores convencionais residem nas grandes dimensões daqueles e no fato de que o meio de reação é predominantemente sólido. Com isso, não há possibilidade de instalação de um sistema de agitação. Há poucas possibilidades de controlar as variáveis do processo, que como um todo é bastante lento.

Modelos construídos dentro dos princípios propostos por Ehrig poderiam ser chamados de “modelos de célula única”. Considerar-se-ia que o aterro seria preenchido instantaneamente com resíduo novo. Os resíduos passariam pelas diversas fases aproximadamente ao mesmo tempo, de forma homogênea. A modelagem ficaria simplificada, porém não consideraria o fato de que nos aterros reais resíduos novos coexistem com resíduos depositados por vezes há décadas.

Autores brasileiros tentaram contornar esse problema supondo que o aterro seria formado por um grande número de pequenos volumes de resíduo, incluindo assim a variabilidade do resíduo. Cada volume funcionaria como um reator independente, gerando lixiviado e gás de acordo com o estágio de decomposição em que aqueles resíduos específicos estariam. Modelos desse gênero foram propostos por Hamada (1997) e Hamada, Giacheti e Iwai (2007). Esses modelos são falhos justamente por considerar que o lixiviado é a média ponderada dos lixiviados produzidos nos diversos volumes de resíduos, não considerando a ação dos microrganismos presentes nas zonas mais antigas sobre o lixiviado produzido pelos resíduos mais recentes. É mister, porém, destacar que os próprios autores já haviam deixado bem claras as limitações desses modelos.

Ao longo da revisão bibliográfica chamou à atenção a ausência de um modelo didático que permitisse uma melhor visualização da dinâmica interna do aterro por parte dos estudantes que se iniciam nesta área. Os gráficos de evolução temporal das variáveis são

bastante úteis, mas não deixam claro se representam uma batelada propriamente dita ou um processo de enchimento contínuo, como é o que ocorre nos aterros. Tendo em vista preencher essa lacuna, será proposto nessa tese um modelo didático do funcionamento de um aterro sanitário. Este modelo está apresentado no capítulo de resultados.

3.2 Amônia no meio ambiente

Dado que a amônia é, muito provavelmente, o principal poluente associado ao lixiviado, optou-se por fazer uma revisão detalhada do seu comportamento no meio ambiente, tanto nos corpos d'água quanto na atmosfera. O estudo da amônia na atmosfera é importante porque a alternativa de tratamento estudada, o arraste com ar, implica na sua liberação na forma gasosa.

3.2.1 Características gerais

A amônia, substância com fórmula molecular NH_3 , está registrada no Chemical Abstracts Service Registry Numbers (CASRN) sob o número 7664-41-7 (CAS, 2008). Sua composição foi determinada em 1785 por C.L. Berthollet³² (Wikipédia).

A amônia é uma molécula polar, devido ao arranjo assimétrico dos seus átomos, na forma de uma pirâmide trigonal. Isto provoca um acúmulo de carga elétrica junto ao átomo de nitrogênio, o que torna negativa esta extremidade da molécula. Os átomos de hidrogênio constituem a extremidade positiva (Russell, 1994). A Figura 9 apresenta um modelo tridimensional da molécula da amônia não ionizada:

³² Claude Louis Berthollet (1748-1822). Químico francês (Wikipédia).

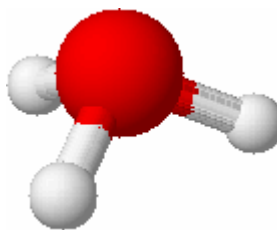


Figura 9 – Modelo tridimensional da amônia não ionizada. O átomo de nitrogênio está em vermelho e os átomos de hidrogênio em branco.

Seu caráter polar é a principal razão para sua grande solubilidade em água. Dissolvida na água, a amônia pode se ionizar, recebendo um íon hidrogênio e se convertendo no íon amônio (NH_4^+). Por ter carga, o íon amônio contribui para a condutividade do meio onde está.

A amônia não permanece muito tempo no ambiente. Por ser reciclada naturalmente, a natureza tem inúmeros mecanismos para incorporar e transformar a amônia (ATSDR, 2004). Por ser um produto natural de excreção que tem uma via própria de metabolismo, não se acumula nos organismos (CCOHS, 2007).

3.2.2 Usos da amônia

A quantidade de amônia produzida anualmente pelo homem é quase igual à produzida pela natureza no mesmo intervalo de tempo (ATSDR, 2004). 80 % da amônia produzida pelo homem é usada na fabricação de fertilizantes. Ela também é usada como gás refrigerante e na fabricação de plásticos, explosivos, pesticidas e outros produtos químicos. É usada como inibidor de corrosão, no tratamento de águas, em produtos de limpeza doméstica, nas indústrias de papel e celulose, metalurgia, borracha, alimentos e bebidas, têxteis e couros e na fabricação de medicamentos (ATSDR, 2007).

Entre os fertilizantes, pode-se citar a amônia propriamente dita, a uréia, o nitrato de amônio, o fosfato de amônio e o sulfato de amônio (USEPA, 1995), além de soluções de fertilizantes nitrogenados (CCOHS, 2007).

O nitrato de amônio (NH_4NO_2) é produzido misturando-se amônia com ácido nítrico à pressão atmosférica e temperaturas entre 130 e 185 °C. Para a fabricação de fosfato de amônio o líquido de absorção é o ácido fosfórico com 20 a 30 % de P_2O_5 (USEPA, 1995).

3.2.3 A amônia nos corpos d'água

Em corpos d'água não impactados pelo ser humano, as concentrações de amônia variam entre 0,0085 e 0,043 mg/L. Em rios e baías a concentração normalmente fica abaixo de 6 mg/L. Em cursos d'água contaminados, as concentrações podem chegar a 16 mg/L. A partir da água, a amônia pode volatilizar para a atmosfera, ser removida por processos microbianos ou adsorver a sedimentos e matéria orgânica suspensa (ATSDR, 2004).

3.2.4 A amônia no lixiviado de aterros sanitários

Os aterros sanitários, por serem ambientes predominantemente anaeróbios, produzem efluentes com baixíssimas concentrações de nitritos e nitratos. Por outro lado, a grande atividade biológica presente tanto na massa de resíduo quanto no sistema de drenagem faz com que a quase totalidade do nitrogênio orgânico seja convertida em nitrogênio amoniacal dentro do próprio aterro. Desse modo, há elevadas concentrações de amônia e muito pouco nitrogênio orgânico no lixiviado. Segundo Giordano *et al.* (2002), a amônia é um importante traçador da contaminação do lixiviado nos corpos hídricos.

A quase totalidade da amônia presente no lixiviado é oriunda da degradação da matéria orgânica. Os principais compostos orgânicos nitrogenados que servem como fonte de amônia são as proteínas. As proteínas são macromoléculas orgânicas formadas pela união de um grande número de aminoácidos. Na decomposição biológica, as proteínas são primeiro quebradas nos seus aminoácidos, os quais sofrem então desaminação (remoção do grupo amino, segundo Painter, 1970). Parte da amônia produzida é incorporada no crescimento celular e o seu excesso é liberado na forma de íon amônio (NH_4^+) (Barnes e Bliss, 1983).

3.2.5 Reações da amônia em meio aquoso

3.2.5.1 Ionização

Em meio aquoso a amônia sofre ionização, dando origem ao íon amônio, de acordo com a Reação R-6 (USEPA, 1975):



A forma NH_3 é chamada de amônia livre, amônia molecular ou amônia não ionizada. Já a forma NH_4^+ é chamada de íon amônio ou amônia ionizada (Silva e Jardim, 2007).

Essas duas formas da amônia (NH_3 e NH_4^+) estão em equilíbrio, sendo que a proporção entre elas depende do pH do meio (USEPA, 1975). A equação de equilíbrio entre elas é:

$$K_{bN} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (3)$$

Onde K_{bN} é a constante de ionização da amônia.

No laboratório, as concentrações de nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH_3) e nitrogênio na forma de íon amônio (N-NH_4^+) são determinadas em conjunto, não havendo uma metodologia que permita a sua separação para fins de análise. O valor medido, que corresponde à soma das concentrações das duas formas, recebe o nome de nitrogênio amoniacal ou nitrogênio amoniacal total. A determinação do percentual de nitrogênio amoniacal que corresponde a cada uma dessas formas é feita com base no pH do meio.

Cabe aqui uma pequena discussão sobre a nomenclatura a ser empregada para essas diferentes medidas da concentração de nitrogênio. A expressão “nitrogênio amoniacal total”, embora freqüente na literatura tanto nacional (Jordão e Pessoa, 2005) quanto internacional (Metcalf & Eddy, 2003), é intrinsecamente redundante, visto que não há diferença de significado entre ela e a denominação “nitrogênio amoniacal”. APHA, AWWA e WEF (2005), referência internacional em métodos de análise, se refere simplesmente ao “nitrogênio amoniacal” (*ammonia nitrogen*). Há uma forte razão, porém, que justifica a manutenção do seu uso no linguajar da engenharia sanitária e ambiental.

Quando se deseja apresentar separadamente as concentrações de nitrogênio na forma de amônia livre e nitrogênio na forma de íon amônio, podem-se usar, sem risco de ambigüidade ou mal-entendido, as abreviaturas N-NH_3 e N-NH_4^+ , respectivamente. Esse tipo de abreviatura também é usado para outras medidas, como nitrogênio na forma de nitrito (N-NO_2^-) e nitrogênio na forma de nitrato (N-NO_3^-). Essa distinção entre as duas formas de nitrogênio amoniacal é muitas vezes importante, entre outros motivos pelo fato da amônia livre ser muito mais tóxica que o íon amônio, além de ser a única forma que pode ser removida por arraste, por ser volátil.

Outras vezes, porém, se deseja expressar a quantidade de nitrogênio amoniacal como um todo (esta simples idéia já clama pelo uso do termo “total”). Usar a abreviatura N-NH_3 obviamente gera ambigüidade com relação à concentração de amônia livre. Escrever

“nitrogênio amoniacal” por extenso anula a economia de espaço que se ganharia com o uso das outras abreviaturas numa tabela. A sigla NA (Nitrogênio Amoniacal) se confunde com a usada quando se quer dizer que uma determinada informação não se aplica ou não está disponível (do inglês *Not Available*) Uma saída seria escrever N-(NH₃ + NH₄⁺), mas nesse caso perde-se novamente a vantagem do espaço. A solução parece mesmo ser o uso da sigla “NAT”, que abrevia “nitrogênio amoniacal total” Desse modo, o que inicialmente era redundante passa a ser a maneira mais simples de evitar uma ambigüidade severa.

Outra razão para o uso da expressão “nitrogênio amoniacal total” é o fato de a mesma ter sido adotada na legislação brasileira, em particular na Resolução 357/05 do CONAMA (CONAMA, 2005).

Assim sendo, neste texto serão usadas indiferentemente, quando escritas por extenso, as expressões “nitrogênio amoniacal” e “nitrogênio amoniacal total”, visto que não carregam em si nenhuma ambigüidade. Porém, quando houver a necessidade de abreviar, será usada a sigla NAT.

A Reação R-6 também pode ser escrita como (Barnes e Bliss, 1983):



A equação de equilíbrio da Reação R-7 é:

$$K_{a\text{N}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4)$$

Onde: K_{aN} é a constante de dissociação do íon amônio.

O valor de K_{aN} depende da temperatura do líquido. Valores medidos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Variação das constantes de dissociação do íon amônio e da amônia não ionizada com a temperatura

T (°C)	K_{aN}	pK_{aN}^c	K_{bN}^b	pK_{bN}^b
0	$8,299 \times 10^{-11}^a$	10,083	$1,374 \times 10^{-5}$	4,862
5	$1,250 \times 10^{-10}^d$	9,903	$1,479 \times 10^{-5}$	4,830
10	$1,862 \times 10^{-10}^a$	9,730	$1,570 \times 10^{-5}$	4,804
15	$2,729 \times 10^{-10}^a$	9,562	$1,652 \times 10^{-5}$	4,782
20	$3,972 \times 10^{-10}^a$	9,401	$1,710 \times 10^{-5}$	4,767
25	$5,675 \times 10^{-10}^a$	9,245	$1,774 \times 10^{-5}$	4,751
30	$8,056 \times 10^{-10}^d$	9,094	$1,820 \times 10^{-5}$	4,740
35	$1,128 \times 10^{-09}^d$	8,948	$1,849 \times 10^{-5}$	4,733
40	$1,562 \times 10^{-09}^d$	8,806	$1,862 \times 10^{-5}$	4,730
45	$2,141 \times 10^{-09}^d$	8,669	$1,879 \times 10^{-5}$	4,726
50	$2,906 \times 10^{-09}^d$	8,537	$1,892 \times 10^{-5}$	4,723

Fonte: a) Bates e Pinching (1949)³³ apud Reis e Mendonça (1997); b) Bates e Pinching (1950); c) calculados pela Equação 5; d) calculados a partir do pK_{aN} .

Emerson *et al.* (1975)³⁴ apud USEPA (1999) descreveram a relação entre o pK_{aN} (= - log K_{aN}) e a temperatura através da Equação 5:

$$pK_{aN} = 0,09018 + \frac{2729,92}{273,2 + T} \quad (5)$$

Onde T é a temperatura em °C.

Outra equação para a variação de K_{aN} com a temperatura foi obtida por Reis e Mendonça (1997):

$$pK_{aN} = 10,0733 - 0,0335 \cdot T \quad (6)$$

Onde T é a temperatura em °C.

³³ BATES, R.G.; PINCHING, G.D. Acidic dissociation constant of ammonium ion at 0-degrees to 50-degrees-C, and the base strength of ammonia. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 42, n. 5, p. 419-430, 1949.

³⁴ EMERSON, K.; RUSSO, R.C.; LUND, R.E.; THURSTON, R.V. Aqueous ammonia equilibrium calculations - effect of pH and temperature. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 32, n. 12, p. 2379-2383, 1975.

Comparando as equações de Emerson (Equação 5) e a de Reis e Mendonça (Equação 6) vê-se que os resultados fornecidos pela equação de Emerson são mais próximos dos medidos por Bates e Pinching. Essa comparação é simples e direta e não será apresentada aqui. A equação de Emerson também é reforçada por ter a forma da equação de Van't Hoff, a qual dá a variação da constante de equilíbrio em função da temperatura. Portanto, sugere-se o uso da Equação 5 para a determinação de pK_{aN} .

A Figura 10 apresenta a variação de K_{aN} e pK_{aN} com a temperatura, de acordo com a Equação 5.

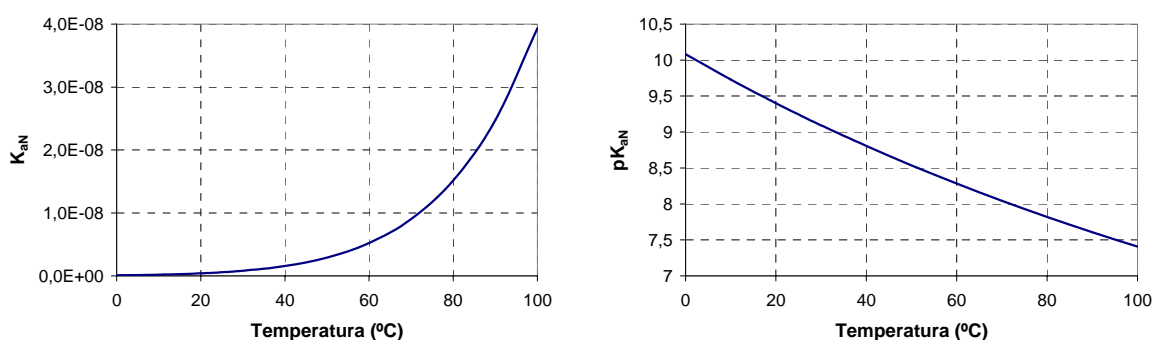


Figura 10 – Variação de K_{aN} e pK_{aN} com a temperatura, conforme a Equação 5.

A Figura 11 apresenta a proporção entre as duas formas de nitrogênio amoniacal, em função do pH do meio.

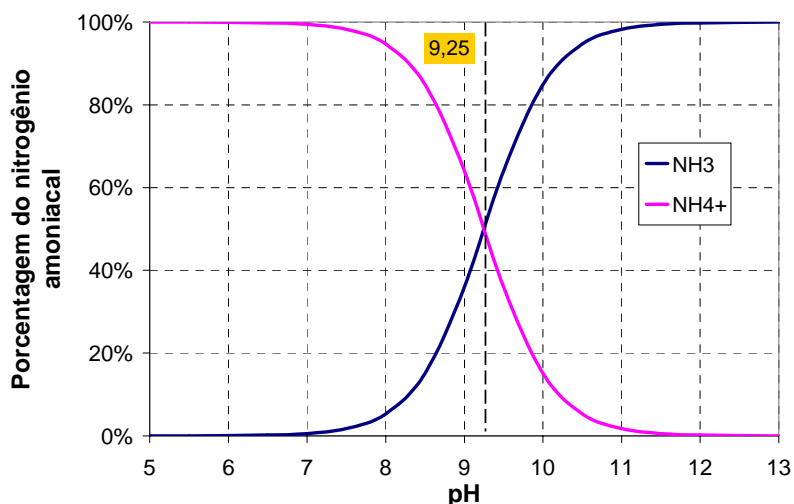


Figura 11 – Proporção entre a amônia gasosa e o íon amônio em função do pH do meio, a uma temperatura de 25 °C. Gráfico construído a partir das equações de equilíbrio da amônia, considerando $pK_{aN} = 9,25$.

Entretanto, segundo Lide (2007), os valores de pK_{aN} também dependem da força iônica da solução. Em particular, o valor de 9,25 para a amônia a 25 °C fornecido por este manual só é válido quando a força iônica for igual a zero.

Nota-se que o pH no qual as duas formas estão na mesma concentração é igual ao pK_{aN} correspondente à temperatura em questão. Também cabe observar que, a esta temperatura, em pH abaixo de 7,0 praticamente todo o nitrogênio amoniacal se encontra na forma de íon amônio, ao passo que em pH acima de 12,0 praticamente só se encontra amônia livre.

A Figura 12 mostra claramente o efeito da temperatura sobre o equilíbrio químico entre amônia livre e íon amônio. Para um mesmo valor de pH, a proporção de amônia livre será tanto maior quanto maior for a temperatura do meio líquido. Essa diferença pode chegar a 68 % entre as curvas de 10 e 25 °C e até cerca de 87 % entre as curvas de 0 e 25 °C. Isto é importante ao se analisar a toxicidade de um efluente que contenha nitrogênio amoniacal. O aumento da temperatura provoca aumento da toxicidade por amônia, pois desloca o equilíbrio no sentido de favorecer a presença desta última.

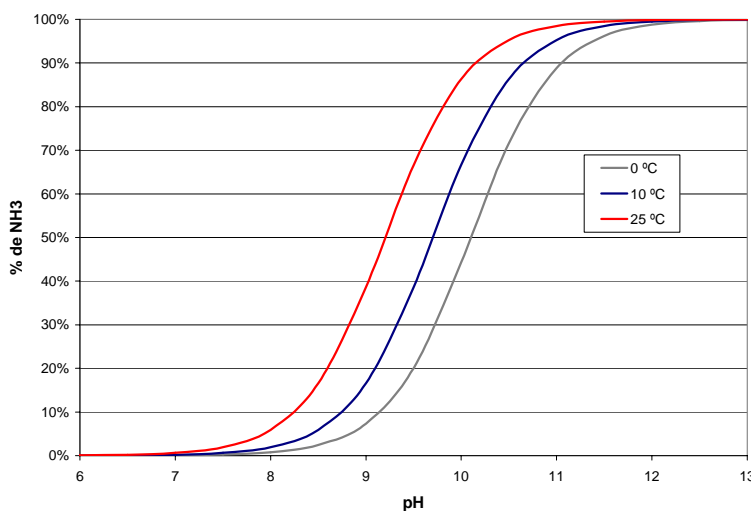


Figura 12 – Porcentagem correspondente à amônia livre no nitrogênio amoniacal, em função do pH e da temperatura. Gráfico construído a partir da Equação 5 e da Tabela 18. Embora seja difícil encontrar uma temperatura de zero grau Celsius, ela ocorre em determinadas regiões do sul do Brasil.

Em termos práticos, supondo uma concentração de nitrogênio amoniacal de 1 800 mg/L, a 25 °C, a concentração de amônia livre será de 10 mg/L em pH 7,0 e de 180 mg/L em pH 8,3. Isto mostra que a toxicidade por amônia certamente contribui para a toxicidade do lixiviado como um todo.

3.2.5.2 Formação de dímeros

Sadlej e Lapinski (1986) relatam que a amônia líquida provavelmente forma agregados (em inglês, *clusters*) formados por duas (dímeros) ou mais (multímeros) moléculas de amônia que interagem diretamente entre si e permanecem unidas, mesmo que temporariamente. No caso dos dímeros, representados pela fórmula $(\text{NH}_3)_2$, acredita-se que as duas moléculas sejam unidas através do nitrogênio de uma e um dos hidrogênios da outra, mas não há certeza sobre isso (Olthof, Avoird e Wormer, 1994, Langlet, Caillet e Caffarel, 1995). A reação de formação de dímeros pode ser representada por (Leo, Hansch e Elkins, 1971):



Dissolvida na água, a amônia também pode formar dímeros. Porém, como as pontes de hidrogênio entre NH_3 e H_2O são mais fortes que as que se formam entre duas moléculas de amônia ou duas de água (Shinohara *et al.*, 1985), observa-se muito pouca formação de dímeros na prática (Rzepakowska *et al.*, 2002).

Choo, Shinohara e Nishi (1983) estudaram a frequência de associações amônia-amônia em soluções contendo exclusivamente água e amônia. Esses autores verificaram a predominância de associações amônia-água na maior parte das concentrações estudadas. Entretanto, quando a razão amônia/água atingiu o valor de 10 foi observado um aumento na

proporção de associações amônia-amônia. Ainda segundo esses autores é provável que, em agrupamentos grandes de moléculas de água e amônia, o núcleo central seja formado por dímeros ou multímeros de amônia.

Também foram indubitavelmente identificados dímeros ionizados do tipo $(\text{NH}_3)_2^+$ e outros multímeros carregados em amostras aquosas por Shinohara, Nishi e Washida (1984). Nestes casos o que ocorre é a reação de um íon amônio com uma molécula de amônia não ionizada:



Sob o ponto de vista da remoção de amônia, o efeito da presença de dímeros ou multímeros seria o de diminuir a proporção de amônia livre, a única forma volátil. Felizmente, como visto, a formação destes só é significativa em concentrações muito elevadas de amônia, o que não é o caso do lixiviado.

3.2.5.3 Reações com outros íons

Os sais de amônio, quaisquer que sejam (cloretos, nitratos, sulfatos, etc...) se dissociam fortemente na água, de modo que o íon amônio se encontra quase sempre livre em meio aquoso. Assim sendo, mudanças no pH normalmente não vão resultar na formação de precipitados de amônio (ATSDR, 2004). Os demais íons afetam o equilíbrio entre amônia livre e íon amônio apenas de forma indireta, no momento em que influenciam o pH ou a força iônica do meio.

3.2.5.4 Ligação a compostos orgânicos presentes na água

Em lagos alcalinos com elevadas concentrações de matéria húmica dissolvida, a amônia encontra-se fortemente adsorvida à matéria particulada e aos colóides (Wetzel, 1993). Isto pode ser o caso do lixiviado, devido à presença de grande quantidade de substâncias húmicas. Entretanto, em condições anaeróbias e anóxicas a capacidade de adsorção de amônia diminui muito, havendo a liberação desta pelo sedimento (Kamiyama *et al.*, 1977³⁵ *apud* Wetzel, 1993).

Infelizmente é difícil estimar a quantidade de amônia que permanece adsorvida à matéria orgânica. Indícios dessa quantidade, porém, foram verificados num interessante estudo feito por Martinen *et al.* (2002). Submetendo lixiviado velho de dois aterros à nanofiltração em membrana polimérica capaz de filtrar moléculas na faixa dos 200 a 300 Da, esses autores obtiveram uma remoção de nitrogênio amoniacal de 27 % para um lixiviado que tinha 220 mg/L de NAT e de 50 % para um lixiviado com 74 mg/L de NAT. Isso é muito acima do esperado quando se leva em conta o tamanho do íon amônio (17 Da). Segundo os autores, isso é um indicativo de que parte dos íons amônio se encontra aprisionada na forma de sais suficientemente grandes para serem retidos na membrana. Em pH entre 7 e 8 e a 25 °C, 98 % da amônia está na forma de íon amônio, possibilitando reações com os vários agentes complexantes presentes no lixiviado. Essa hipótese é corroborada por um artigo de Awadalla *et al.* (1994)³⁶ citado por Martinen *et al.* (2002), em que 98 % de sulfato ferroso amoniacal foram removidos na nanofiltração, porém apenas 55 % do sulfato de amônio foi removido. A pequena remoção de condutividades (12 % para o primeiro lixiviado e

³⁵ KAMIYAMA, K.; OKUDA, S.; KAWAI, A. Studies on the release of ammonium nitrogen from the bottom sediments in freshwater regions. II. Ammonium nitrogen in dissolved and absorbed form in the sediments. **Japan. J. Limnol.**, v. 38, p. 100-106, 1977.

³⁶ AWADALLA, F.T.; STRIEZ, C.; LAMB, K. Removal of ammonium and nitrate ions from mine effluents by membrane technology. **Sep. Sci. Technol.**, v. 29, n. 4, p. 483-495, 1994.

praticamente zero para o segundo) indica que a maior parte dos íons solúveis de fato atravessa a membrana. Marttinen e colaboradores falam de complexação em sais inorgânicos. Porém, pode tratar-se de complexação com matéria orgânica.

3.2.5.5 Adsorção em solo e sedimento

O íon amônio adsorve a partículas de solo e a argilas e não é facilmente lixiviado, o que faz com que sua concentração seja geralmente baixa nas águas subterrâneas (APHA, AWWA e WEF, 2005). O NH_4^+ é adsorvido pela vermiculita por um mecanismo de troca iônica (Rowe, 2001).

3.2.6 Efeitos deletérios da amônia nos corpos d'água

O despejo de efluentes contendo quantidades significativas de nitrogênio num corpo receptor pode causar eutrofização, diminuição na concentração de oxigênio dissolvido e toxicidade.

3.2.6.1 Eutrofização

A eutrofização de corpos d'água é um fenômeno causado pela disponibilidade excessiva de nutrientes para organismos fotossintetizantes (USEPA, 1975). Ao contrário do que se poderia imaginar num primeiro momento, o excessivo crescimento de cianobactérias, algas e outras plantas aquáticas leva a uma diminuição da concentração de oxigênio

dissolvido, principalmente durante a noite, quando a fotossíntese não acontece. Durante o dia, a produção de oxigênio, pelo menos nas camadas superiores, também é exagerada, conduzindo a grandes variações diárias nas concentrações de O₂ dissolvido. Estas flutuações prejudicam a maioria dos outros organismos. Em casos extremos, pode ocorrer completa depleção do oxigênio dissolvido e estabelecimento de condições de anaerobiose, matando a quase totalidade da biota e dando origem a mau cheiro. Além de tudo, o crescimento excessivo de algas e cianobactérias é, por si só, antiestético (Barnes e Bliss, 1983). A produção exagerada de cianobactérias e seus produtos nocivos ao ser humano aumenta muito os custos para o tratamento da água de abastecimento (Reynolds, 1984) e pode chegar a inviabilizar o aproveitamento de um manancial. Note-se que não só a amônia, mas todas as formas do nitrogênio contribuem para a eutrofização (Eckenfelder e Argaman, 1991).

A maior parte das bactérias (com exceção das cianobactérias) usa o nitrogênio orgânico como fonte de nitrogênio. Um menor número é capaz de usar diretamente a amônia. Muito poucas são capazes de assimilar diretamente o nitrato. Já as algas e cianobactérias costumam crescer melhor em amônia do que em nitrato, pois a amônia pode ser usada diretamente para a síntese de matéria orgânica, ao passo que o nitrato deve primeiro ser reduzido a amônia (Painter, 1970).

Ward e Wetzel (1980)³⁷ *apud* Wetzel (1993) estudaram a velocidade de crescimento de duas espécies de cianobactérias tendo como fonte de nitrogênio amônia, nitrato e nitrogênio molecular. Os resultados mostraram que o crescimento era mais rápido em meio com amônia, seguido pelo nitrato e depois pelo N₂. Os autores afirmam que esses resultados são consistentes em relação ao dispêndio esperado de energia para assimilar cada uma destas fontes. A amônia requer menos energia para ser assimilada que o nitrato, e este menos que o nitrogênio gasoso.

³⁷ WARD, A.K.; WETZEL, R.G. Interactions of light and nitrogen source among planktonic blue-green algae. *Arch. Hydrobiol.*, v. 90, p. 1-25, 1980.

Muitas algas preferem assimilar amônia a nitrato, sendo que há espécies de águas hipereutróficas que não utilizam nitrato (Reynolds, 1984). Segundo Liao e Lean (1978)³⁸ *apud* Wetzel (1993), o nitrogênio amoniacal é a fonte mais significativa de nitrogênio para o plâncton de muitos lagos.

Van den Hoek, Mann e Jahns (1995) afirmam que a produção de heterocistos (estruturas capazes de fixar nitrogênio atmosférico) nas cianobactérias é muito estimulada quando há deficiência de nitrogênio no meio, particularmente na forma de NH_4^+ . Isto é mais um indicativo de que a forma de nitrogênio preferida para assimilação pelas algas é a amônia e não o nitrato.

Painter (1970), por outro lado, cita trabalhos em que se mostrou que determinadas espécies preferem o nitrato à amônia. Segundo Wetzel (1993), porém, estes resultados podem estar prejudicados em função do aumento da fração de amônia livre (tóxica) que acontece quando o pH do meio aumenta. O aumento do pH ocorre tanto em culturas quanto em meios naturais durante os períodos de elevada fotossíntese diurna em lagos muito eutróficos. A assimilação da amônia pelo fitoplâncton é inibida em altas concentrações de NAT (mas o autor não diz quanto).

A formação de novos compostos de nitrogênio orgânico a partir de nitrogênio inorgânico, seja por mecanismos de assimilação ou de fixação, necessariamente envolve a amônia como composto intermediário. Ela é sempre o último composto inorgânico de nitrogênio antes da conversão em nitrogênio orgânico. A amônia é convertida em nitrogênio orgânico por reação com o piruvato ou o α -cetogluturato (cetoácidos), formando respectivamente os aminoácidos alanina e ácido glutâmico. Os demais aminoácidos são formados a partir destes através de reações de transaminase (Painter, 1970).

³⁸ LIAO, C.F.-H.; LEAN, D.R.S. Nitrogen transformations within the trophogenic zone of lakes. **J. Fish. Res. Bd. Can.**, v. 35, p. 1102-1108, 1978.

Como o nitrato tem que ser reduzido a amônia antes de poder ser assimilado pelos organismos produtores, a amônia é efetivamente uma fonte de nitrogênio para as plantas (Wetzel, 1993).

Uma vez assimilado ou fixado, o nitrogênio entra na cadeia alimentar, podendo agora ser aproveitado pelos organismos que não têm a capacidade de usar diretamente as formas inorgânicas do nitrogênio.

Nas regiões tropicais, é preciso que se diga, o nutriente limitante e, portanto, mais importante para a ocorrência de eutrofização é o fósforo, não o nitrogênio (Von Sperling, 1996). A ausência inicial de nitrogênio pode ser compensada pelo crescimento de cianobactérias fixadoras de nitrogênio, anulando o efeito da remoção deste último na estação de tratamento (Barnes e Bliss, 1983).

3.2.6.2 Diminuição da concentração de oxigênio dissolvido

Uma vez que a grande maioria dos processos de oxidação da amônia a nitrito e nitrato depende do consumo de oxigênio, o lançamento de grandes quantidades de nitrogênio amoniacal num corpo d'água pode causar queda acentuada das concentrações de oxigênio dissolvido. Isto pode causar sérios prejuízos ao ambiente aquático.

É preciso destacar, porém, que nem toda a amônia será oxidada a nitrito e nitrato. Parte será removida por assimilação pelas algas e alguns microrganismos sem que haja consumo de oxigênio (Campos, 1989).

3.2.6.3 Toxicidade

A maior toxicidade da amônia não ionizada foi inicialmente observada nos trabalhos de Chipman (1934)³⁹ e Wuhrmann e Woker (1948)⁴⁰, ambos citados em USEPA (1999). Nesses trabalhos viu-se que o aumento do pH fazia com que o nitrogênio amoniacal parecesse ser muito mais tóxico.

A amônia livre (NH_3) é altamente tóxica para muitos organismos aquáticos, principalmente os peixes (Trussel, 1972⁴¹ *apud* Wetzel, 1993), mesmo em baixas concentrações (Barnes e Bliss, 1983). A amônia não ionizada é muito mais tóxica porque é uma molécula neutra, o que a torna capaz de se difundir através do epitélio de organismos aquáticos muito mais rapidamente que o íon amônio, carregado positivamente (USEPA, 1999).

É possível que o íon amônio não apresente toxicidade simplesmente porque, sendo uma partícula carregada, não consegue atravessar a membrana plasmática. A membrana plasmática é impermeável a partículas carregadas, como o íon amônio, mas a amônia livre, polar mas não carregada, consegue atravessar a membrana e com isso atuar diretamente no citoplasma da célula.

Os organismos aquáticos que excretam amônia o fazem na maior parte das vezes por difusão passiva da amônia não ionizada através das brânquias. Elevadas concentrações externas de amônia não ionizada diminuem ou mesmo reverterem os gradientes de

³⁹ CHIPMAN JUNIOR, W.A. **The role of pH in determining the toxicity of ammonium compounds**. 153 p. Tese de doutorado. University of Missouri, Columbia, MO, 1934.

⁴⁰ WUHRMANN, K; WOKER, H. Beitrage zur Toxikologie der Fische. II. Experimentelle Untersuchungen über die Ammoniak- und Blausäurevergiftung. **Schweiz. Z. Hydrol.**, v. 11, p. 210-244, 1948.

⁴¹ TRUSSELL, R.P. The percent un-ionized ammonia in aqueous ammonia solutions at different pH levels and temperatures. **J. Fish. Res. Bd. Can.**, v. 29, p. 1505-1507, 1972.

concentração, provocando acúmulo de amônia nos tecidos das brânquias e no sangue (USEPA, 1999).

Como a forma NH_3 predomina em pH alto, a toxicidade por amônia será tão mais severa quanto mais alto for o pH do líquido em questão, para uma mesma concentração de nitrogênio amoniacal. Sempre que houver elevado consumo de alcalinidade (bicarbonato), seja pelo lançamento de efluentes alcalinos (pH elevado), seja por grande atividade autotrófica aquática (fotossíntese ou nitrificação), o pH pode aumentar e com isso intensificar a toxicidade por amônia (USEPA, 1975). O aumento da temperatura também aumenta a toxicidade da amônia (Silva e Jardim, 2007), devido ao deslocamento do equilíbrio químico a favor da amônia não ionizada.

3.2.7 A amônia na fase gasosa

A amônia é um gás incolor à temperatura ambiente e é consideravelmente mais leve que o ar, tendo uma densidade de 0,5963 (Felix e Cardoso, 2004). Isto faz com que ele eleve-se no ar seco (OSHA, 2007). Esta característica faz com que ele não se acumule nas áreas mais baixas (ATSDR, 2007) e no entorno dos sistemas de remoção de amônia por arraste, minimizando os riscos aos trabalhadores. Outra vantagem é a de garantir uma maior área de dispersão para a amônia liberada. Porém, segundo a OSHA (2007), por ter grande afinidade com a água ela se incorpora imediatamente na umidade do ar. Com isso, ela pode permanecer próximo ao solo.

A amônia é o principal gás alcalino presente na atmosfera. Ela ocorre naturalmente no ar em concentrações entre 1 e 5 ppb. Essas concentrações são normalmente mais altas próximo a áreas agrícolas ou industriais (10,3 a 89 ppb). Próximo a criações de animais, como porcos, as concentrações podem ficar entre 280 e 88 000 ppb (ATSDR, 2004). A Organização

Mundial da Saúde (OMS, 2003) afirma que nas áreas urbanas as concentrações de amônia podem chegar a 29 ppb.

O homem libera amônia para a atmosfera das mais variadas formas. No Canadá, no ano de 2005, foram lançadas na atmosfera 559 623 toneladas de amônia, das quais 61 % vieram da pecuária e 29 % da aplicação de pesticidas e fertilizantes (Environment Canada, 2007). A participação dos sistemas de tratamento de efluentes é muito pequena.

A amônia é comumente encontrada na água de chuva. As concentrações de amônia são geralmente mais elevadas na primavera e no verão (ATSDR, 2004), embora essa afirmativa possa ser válida apenas para os EUA.

Ao ser incorporada nas gotas de chuva, a amônia atmosférica age no sentido de neutralizar a acidez destas. A chuva não contaminada pela ação do homem é levemente ácida devido à dissolução do CO₂ atmosférico. Quando o pH fica abaixo de 5,6, considera-se internacionalmente que se trate de chuva ácida, resultante de contaminação atmosférica (De Luca e Vásquez, 2000). A amônia seria capaz de diminuir esse efeito.

A remoção da amônia atmosférica ocorre por uma série de processos físicos e químicos (Felix e Cardoso, 2004). A melhor estimativa da meia-vida da amônia na atmosfera é de uns poucos dias (ATSDR, 2004), o que resulta num tempo médio de residência entre uma e duas semanas (Felix e Cardoso, 2004).

O NH₃ gasoso rapidamente reage com outras espécies presentes na atmosfera, como os produtos de oxidação do SO₂ e NO_x, levando à formação de aerossóis que contém NH₄ (Singles, Sutton e Weston, 1998). Os aerossóis de amônio podem sedimentar (*deposition*) por vias secas e úmidas (ATSDR, 2004).

O SO₂, ou mais provavelmente o H₂SO₄, reage com a amônia para formar um aerossol de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) (Burkhardt *et al.*, 1998). As partículas desse aerossol estão na forma de gotículas ou parcialmente cristalizadas (Forster *et al.*, 2007), o que pode acelerar

a deposição seca de amônia. O excesso de amônia também tende a reduzir as concentrações de SO_2 (Burkhardt *et al.*, 1998)

Após o consumo de todo o sulfato disponível, a amônia em excesso reage com o NO_x formando um aerossol de nitrato de amônio (NH_4NO_3) (Forster *et al.*, 2007). Esse aerossol é formado por partículas com diâmetro médio inferior a $2,5 \mu\text{m}$ (Environment Canada, 2007). Essa faixa de tamanho de partículas é denominada de $\text{PM}_{2,5}$. Para que uma partícula consiga penetrar profundamente nos pulmões, ela deve ter um diâmetro entre $0,1$ e $2,5 \mu\text{m}$ (Mihelcic, Honrath Junior e Urban, 1999). Essas partículas têm efeitos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente (Environment Canada, 2007). Os aerossóis de NH_4NO_3 e NH_4Cl estão em equilíbrio com as formas gasosas NH_3 , HNO_3 e HCl (Burkhardt *et al.*, 1998).

A matéria particulada fina do aerossol de amônia é chamada de matéria particulada fina secundária porque resulta de reações químicas e processos físicos envolvendo gases que até então não se configuravam como partículas propriamente ditas. (Environment Canada, 2007).

Os aerossóis de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) são estáveis uma vez formados, mas os de NH_4NO_3 são instáveis, podendo se decompor em função das condições ambientais. O aumento da temperatura favorece a desestabilização do aerossol, enquanto o aumento da umidade favorece a sua formação e estabilidade (Barthelmie e Pryor, 1998).

A velocidade de deposição dos aerossóis de amônio é muito inferior à do gás amoníaco propriamente dito, de modo que são transportados por distâncias muito maiores (Singles, Sutton e Weston, 1998).

3.2.7.1 Efeitos da amônia gasosa sobre o meio ambiente

NO_x e NH_x junto ao solo estimulam o crescimento da biomassa quando em baixas concentrações e o inibem quando em concentrações altas. Porém, o limite em que passa a ocorrer inibição é muito mais alto para a NH_x do que para o NO_x . Isto indica que a liberação de amônia para a atmosfera é menos prejudicial que a liberação de NO_x , sob o ponto de vista dos efeitos sobre a vegetação (Van der Eerden, de Vries e Van Dobben, 1998). Segundo esses autores, as propriedades fertilizantes dos poluentes atmosféricos que contêm nitrogênio são óbvias, embora por vezes outros efeitos pareçam ser dominantes.

Na Holanda, Van der Eerden, de Vries e Van Dobben (1998) verificaram que as árvores mostraram maior crescimento porém maior sensibilidade ao stress quando sujeitas a uma deposição maior de nitrogênio atmosférico. Mudanças mais intensas foram observadas no sub-bosque. Gramíneas passaram a dominar em locais onde antes predominavam líquens e musgos. Os autores atribuem isso a uma “eutrofização” das florestas, pois as gramíneas preferem concentrações mais elevadas de nitrogênio. Entretanto, destacam que uma maior disponibilidade de água também aumenta a disponibilidade de nitrogênio, para uma mesma carga de nitrogênio disposta no solo. O efeito global foi considerado positivo.

Burkhardt *et al.* (1998) relatam que as concentrações de amônia medidas na atmosfera da Escócia dificilmente ultrapassam os limites previstos na legislação britânica; porém, a taxa de deposição no solo usualmente ultrapassa os limites legais. Isto é um indicativo de que antes que as concentrações de amônia na atmosfera comecem a produzir danos significativos, os efeitos sobre o solo serão bastante claros.

Tsuji, Nakano e Okuno (1990) mediram as concentrações de amônia no ar nas proximidades de um valo de oxidação que tratava o efluente de uma criação de porcos. A 5 cm da superfície a concentração de amônia era de 0,8 ppm, enquanto que a 1,5 m da superfície já tinha diminuído para 0,060 ppm (menos de um décimo da concentração original). Isso é um indicativo de que a amônia se dispersa rapidamente na atmosfera.

Os trabalhos acima conduzem à conclusão que do ponto de vista do meio ambiente não há necessidade de maior preocupação com a poluição atmosférica causada pela amônia.

3.2.7.2 Efeitos da amônia gasosa sobre o ser humano

Os efeitos da amônia no organismo humano são essencialmente devidos ao intenso aumento do pH que acontece quando a amônia gasosa se dissolve na umidade da pele e, principalmente, das mucosas (CCOHS, 2007). A solução alcalina de hidróxido de amônio reage com os lipídios das membranas celulares numa reação de saponificação, o que leva à lise celular. Esse efeito de liquefação do tecido faz com que as queimaduras de álcalis penetrem mais profundamente que as queimaduras de ácidos. Paralelamente, a solução alcalina retira água das células e inicia uma resposta inflamatória, que causa danos nos tecidos adjacentes. As queimaduras de álcalis podem ser suficientemente graves para requerer enxerto de pele (ATSDR, 2004).

Efeitos crônicos, advindos de exposições a longo prazo, não foram detectados. A exposição à amônia, mesmo continuada, não leva ao aparecimento de câncer. Não há nenhuma informação confiável que indique que a amônia apresenta efeito ou potencial cancerígeno (USEPA-IRIS, 2007, CCOHS, 2007 e ATSDR, 2007). Pessoas repetidamente expostas à amônia podem, isso sim, desenvolver tolerância aos efeitos irritantes após algumas

semanas. Isto é, passam a ser necessárias exposições maiores para produzir esses mesmos efeitos (CCOHS, 2007).

A USEPA-IRIS (2007) estabeleceu uma concentração de referência (RfC – *reference concentration*) de 0,1 mg/m³ (mg de amônia por m³ de ar). Esse valor é uma estimativa da exposição diária por inalação, ao longo de uma vida inteira, que não apresenta risco significativo de efeitos deletérios à saúde, inclusive para grupos mais sensíveis (crianças e doentes, por exemplo). O grau de confiabilidade das fontes que conduziram a esse valor é considerado médio pela USEPA.

Para efeitos de proteção ao trabalhador, o NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, dos EUA) sugere um limite de exposição de 25 ppm por oito horas e de 35 ppm por 15 minutos. O limite legal, porém, nos EUA é de 50 ppm por oito horas (OSHA, 2007). No Brasil, o Anexo 11 da Norma Regulamentadora nº 15 (NR-15) estabelece um limite de tolerância de 20 ppm, constantes ao longo de uma jornada de trabalho de até 48 horas semanais. O CCOHS (2007) afirma que a União Européia só considera perigosas concentrações acima de 0,5 %, o que corresponde a 5 000 ppm. Isto deve estar falho, mas não foi possível encontrar a referência original.

Cabe ressaltar que a última revisão significativa sobre os riscos da amônia feita nos EUA data de 05/01/1991 (USEPA-IRIS). Ou seja, aparentemente não houve mais qualquer interesse em estudar os efeitos tóxicos da amônia. Talvez isso se deva ao fato de que ela apresenta muito menor risco aos seres humanos do que a multiplicidade de compostos xenobióticos que têm sido liberados na natureza.

3.2.8 Equilíbrio químico da amônia entre a fase líquida e a fase gasosa

Metcalf & Eddy (2003) afirmam que a amônia é apenas “*marginally strippable*”. Isto pode ser correto se a amônia for comparada a compostos facilmente arrastáveis, como benzeno, tolueno e cloreto de vinila, os quais têm constantes de Henry acima de 500 atm (fornecidas por estes mesmos autores). Porém, vista de forma isolada, essa é uma afirmação que leva à descrença na possibilidade de remoção da amônia por arraste. Este trabalho de pesquisa mostra que provavelmente o erro é pensar desta maneira.

3.2.8.1 Efeito da temperatura sobre a constante de Henry

A constante de Henry (H), como qualquer outra constante de equilíbrio, varia com a temperatura de acordo com a equação de Van't Hoff (Chagas, 1999), a qual pode ser escrita na forma simplificada:

$$\log H = -\frac{A}{T} + B \quad (7)$$

Onde: H é a constante de Henry;

T é a temperatura [K];

A e B são coeficientes empíricos de ajuste.

A Figura 13 apresenta a variação do valor da constante de Henry da amônia em função da temperatura. A curva foi construída a partir da Equação 7, considerando $A = 1\ 887,12$ e $B = 6,315$ (Metcalf & Eddy, 2003). Note-se que o efeito de uma mudança na temperatura é mais pronunciado quando o sistema opera em temperaturas mais altas.

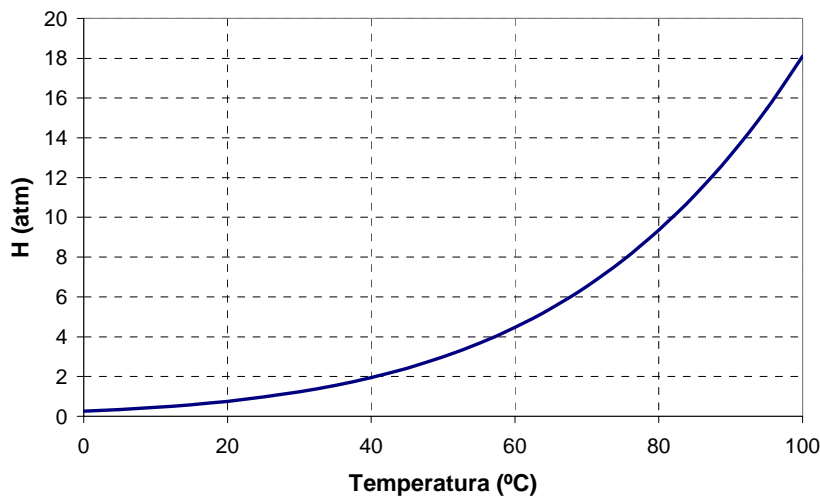


Figura 13 – Variação do valor da constante de Henry para a amônia em função da temperatura.

À medida que a temperatura aumenta, a amônia vai se tornando mais volátil. Esse efeito é tão pronunciado que, segundo Felix e Cardoso (2004), a amônia pode ser facilmente removida da água levando-se esta à fervura.

Infelizmente esse procedimento não é tão simples no lixiviado. Experimentos em que o lixiviado era aquecido até a fervura foram realizados durante essa pesquisa. Amostras foram colocadas em copos de Béquer (100 e 300 mL) e aquecidas sob agitação em um aquecedor/agitador magnético. O aquecimento até a fervura provoca intensa formação de espuma que acaba saindo do recipiente e carregando consigo boa parte do líquido. Deixando amostras de 300 mL em banho-maria fervente, após 30 minutos apenas 30 % do nitrogênio amoniacal havia sido removido.

3.2.8.2 Influência de gases e outras substâncias dissolvidas

O fato de que os demais gases presentes no ar são relativamente insolúveis (com exceção do gás carbônico) faz com que as concentrações deles na água sejam tão pequenas que não influenciam na solubilidade da amônia. Isso permite o uso de valores tabelados para condições em que só há amônia na atmosfera sobre a fase líquida. Na presença de outros gases muito solúveis que não fazem solução ideal com a água, como a metilamina, esta simplificação não é mais válida (Treybal, 1980).

Por outro lado, a solubilidade da amônia na água é influenciada pela presença de solutos não voláteis, como sais (Treybal, 1980). O carbono inorgânico atua tanto como gás (CO_2) quanto como sólidos dissolvidos (carbonato e bicarbonato). Entretanto, como sua concentração no ar é pequena, a forma gasosa acaba por não influenciar na solubilidade da amônia. A grande influência é exercida pelos carbonatos e bicarbonatos.

3.2.9 Resumo das reações da amônia no sistema lixiviado-ar

Levando em consideração o que foi exposto na seção anterior, os equilíbrios químicos a que a amônia está sujeita no sistema lixiviado-ar podem ser resumidos na Figura 14, modificada de Leo, Hansch e Elkins (1971).

Entretanto, uma vez que nas concentrações de amônia presentes no lixiviado a formação de dímeros é certamente desprezível, os equilíbrios químicos mostrados na Figura 14 podem ser reduzidos aos apresentados na Figura 15.

No restante do texto, salvo quando especificado em contrário, as reações da amônia se resumirão às apresentadas na Figura 15.

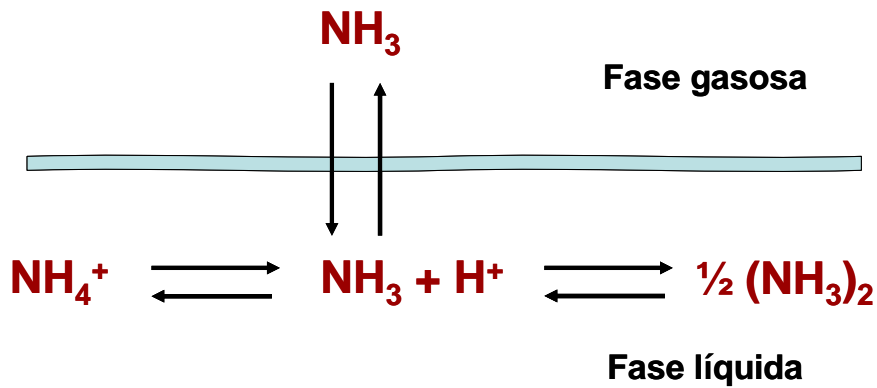


Figura 14 – Equilíbrios químicos da amônia em meio líquido exposto à atmosfera, na ausência de outras substâncias e reações químicas. Modificada de Leo, Hansch e Elkins (1971).

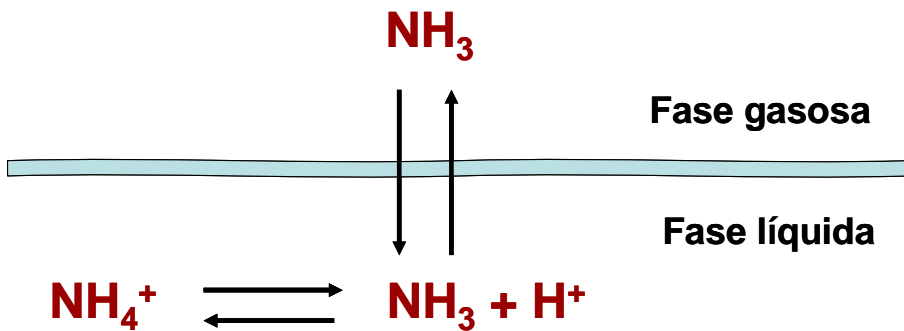


Figura 15 – Equilíbrios químicos significativos da amônia nas concentrações presentes no lixiviado.

3.2.10 Legislação sobre emissão de amônia

Não há, no Brasil, normas específicas para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários e sua disposição em corpos receptores. Sendo assim, aplicam-se os padrões de emissão para efluentes em geral.

Não é correto usar padrões de qualidade de águas, quer superficiais, quer subterrâneas, para avaliar a qualidade do lixiviado. O uso de tais padrões implica no conhecimento da interação do lixiviado com o corpo receptor, devendo-se no mínimo considerar o efeito de diluição. Menos correto ainda é usar padrões de qualidade para água potável, em particular a Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde, que são válidos apenas para água tratada.

Em termos de emissões atmosféricas, na legislação federal só há restrições em termos de saúde ocupacional. Até o presente momento o CONAMA não havia publicado nenhuma resolução que fizesse referência à poluição atmosférica causada pela amônia ou impusesse limites ao seu lançamento na atmosfera. Em particular, as resoluções CONAMA 003/90 e 008/90, que estabelecem padrões de qualidade do ar, em nenhum momento se referem à amônia.

3.3 ARRASTE DE AMÔNIA

Conhecidos os efeitos danosos da amônia ao meio ambiente, buscou-se nesse trabalho encontrar uma técnica que possibilitasse sua remoção de forma eficiente e com custos reduzidos. As diversas alternativas de tratamento do lixiviado descritas na bibliografia têm em comum o fato de serem pouco eficientes na remoção dos compostos a que se propõem. Ensaio preliminares comprovaram a pouca efetividade de diversas técnicas. Entretanto, resultados promissores de remoção de amônia foram obtidos com testes usando filtros biológicos percoladores. Inicialmente pensou-se que o nitrogênio amoniacal estava sendo removido por nitrificação. Medidas de nitrito e nitrato, porém, não comprovaram esta hipótese. A remoção, provavelmente, era feita principalmente por arraste (*stripping*). Sendo assim, o trabalho de pesquisa focou na verificação desta hipótese e no estudo das melhores condições para otimizar o processo.

3.3.1 Conceito de arraste (*stripping*)

Na bibliografia há diversas conceituações do que seja “arraste com gás”, “arraste por gás”, “arraste com ar” e “arraste por ar” (em inglês, *gas stripping* e *air stripping*).

LaGrega *et al.* (2001) afirmam que arraste com ar (*air stripping*) é um processo de transferência de massa que acelera a volatilização de compostos de uma fase líquida (normalmente a água) para uma fase gasosa (normalmente o ar) fazendo-se passar ativamente o ar através da água. Metcalf & Eddy (2003) apresentam uma definição semelhante, porém generalizam para qualquer gás (chamando de *gas stripping*) e enfatizam que esse gás não deve conter o composto a ser removido.

Neste trabalho propõe-se uma definição mais geral: arraste com gás seria qualquer processo de transferência de massa em que a passagem de um determinado composto de uma fase líquida para uma fase gasosa seja acelerada forçando-se o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover ou que, se o contiver, este esteja em concentrações suficientemente baixas para que o processo de transferência não seja significativamente prejudicado.

3.3.2 Aplicações do arraste com ar

O arraste com ar pode ser usado para a remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) e de gases dissolvidos na água (Hand, Hokanson e Crittenden, 1999). Preferiu-se manter a sigla VOC ao invés da sigla em português COV, pois esta é normalmente usada na literatura de engenharia sanitária como abreviação de

carga orgânica volumétrica. Qasim e Chiang (1994) afirmam que essa técnica também oferece uma eficiência moderada (*fair*) na remoção de *priority pollutants*. Caso o arraste seja feito em equipamentos fechados, é possível recuperar os voláteis da fase gasosa (Alves *et al.*, 2000).

Dentre os gases que podem ser removidos por arraste, merecem destaque alguns que sofrem ionização em meio aquoso: amônia (NH_3), gás carbônico (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S). Somente a forma não ionizada pode ser removida por arraste, pois é gasosa e pode ser volatilizada (Metcalf & Eddy, 2003). As formas ionizadas desses compostos são totalmente solúveis e não podem ser removidas por arraste.

No caso da amônia o processo recebe o nome de “arraste de amônia com ar” (*air stripping of ammonia*), podendo ser chamado resumidamente de “arraste de amônia”. A forma em inglês “*ammonia stripping*”, porém, é incorreta, pois literalmente significa que a amônia está sendo usada como gás de arraste. Se esse fosse o caso, estar-se-ia aumentando a concentração de amônia na fase líquida.

O arraste de amônia pode remover entre 60 e 95 % do nitrogênio amoniacal, não tendo qualquer efeito sobre as outras formas de nitrogênio (Metcalf & Eddy, 1991). Esses autores apontam como vantagens do arraste de amônia o fato de não ser sensível a substâncias tóxicas (é um processo físico-químico), permitir o controle da quantidade de amônia que se deseja remover e ser capaz de fornecer um efluente que atenda os limites impostos pela legislação ambiental. Porém, apresenta elevados custos de operação e manutenção, necessita de produtos químicos para o controle do pH (usualmente cal) e pode apresentar problemas de ruído e estética.

Qasim e Chiang (1994) afirmam que o arraste de amônia é um processo confiável, que ocupa pouca área e tem uma capacidade razoável de se adaptar a variações de vazão e qualidade do afluente. Sua operação e manutenção são relativamente fáceis, além de não apresentar riscos aos operadores. Porém, é extremamente dependente das condições

climáticas e pode causar poluição atmosférica pela emissão de compostos orgânicos voláteis e de amônia. Se a amônia for recolhida em algum líquido, este também deverá ser tratado.

3.3.3 Princípios do arraste com ar

A dissolução da amônia livre na água depende da pressão parcial do gás amoníaco na atmosfera adjacente. Se essa pressão parcial for reduzida, a amônia tenderá a sair da água. Então, é possível remover amônia colocando gotículas do efluente em questão em contato com ar livre de amônia (USEPA, 1975). Nessas condições a amônia sairá da fase líquida numa tentativa de restabelecer o equilíbrio (Princípio de Le Châtelier^{42,43}). Caso o gás de arraste escoe continuamente, em tese chegará um momento em que todo o composto indesejado será removido da fase líquida.

A transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa recebe o nome técnico de dessorção (USEPA, 1975), embora o termo mais usado na engenharia sanitária e ambiental seja mesmo arraste (*stripping*) (Metcalf & Eddy, 2003).

3.3.4 Sistemas de arraste

Os sistemas de arraste com ar podem ser divididos em dois grandes grupos: sistemas nos quais a fase líquida é contínua, havendo a dispersão da fase gasosa, e sistemas nos quais a fase gasosa é contínua, havendo a dispersão da fase líquida.

⁴² Henry Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico e metalurgista francês (Wikipédia).

⁴³ Este princípio, estabelecido independentemente por Le Châtelier e Karl Ferdinand Braun, diz que se um sistema em equilíbrio sofre alguma mudança de concentração, temperatura, volume ou pressão, o equilíbrio muda de modo a compensar parcialmente esta alteração (Wikipédia).

Os sistemas em que a fase líquida é contínua recebem o nome de tanques de arraste. Os tanques de arraste consistem em reservatórios dotados de aeradores. O borbulhamento de ar difuso ou a ação de agitadores mecânicos aumentam a superfície de contato gás/líquido e com isso aumentam a transferência de massa através dessa interface (LaGrega *et al.*, 2001).

Os sistemas em que a fase gasosa é contínua recebem o nome de torres de arraste. Nas torres de arraste o aumento da superfície de contato é conseguido fazendo-se com que a água escorra na forma de um filme fino sobre a superfície de algum material de recheio, ao mesmo tempo em que se faz passar uma corrente de ar através desse recheio, normalmente em sentido contrário ao do escoamento líquido (LaGrega *et al.*, 2001).

Há três tipos de torres de arraste: as torres com recheio (*packed towers*), as torres com pratos (*trayed towers*) e as torres de nebulização (*sprayed towers*) (LaGrega *et al.*, 2001). As torres recheadas são as mais usadas na engenharia sanitária e ambiental, principalmente para a remoção de NH_3 , CO_2 , H_2S e VOCs (Hand, Hokanson e Crittenden, 1999).

Com relação à direção e ao sentido dos escoamentos de ar e de líquido, os sistemas de arraste podem ser divididos em três categorias: escoamento em contracorrente, escoamento co-corrente e escoamento cruzado (Figura 16). O mais comum na prática é o escoamento em contracorrente (Hand, Hokanson e Crittenden, 1999). O termo “co-corrente” como tradução de “*co-current*” é adotado por Caldas *et al.* (2007).

Os melhores resultados práticos de remoção de amônia são conseguidos com o uso de torres com recheio e escoamentos de líquido e de ar em contracorrente. O custo por kg de amônia removido é tanto menor quanto maior for a concentração de amônia (Costa, 2003).

Os requisitos de aeração das torres de arraste são inferiores aos dos tanques de arraste, mesmo levando-se em consideração que o escoamento de ar não se dê exatamente em contracorrente com o escoamento de líquido. O escoamento em regime pistonado e o aumento da interface ar/líquido pela formação de gotas de água aumentam a eficiência do sistema. Os

requisitos de energia são baixos porque a perda de carga do escoamento de ar ao longo da torre é pequena. Entretanto, eventuais névoas geradas pelas torres podem causar incômodos no entorno das unidades e o tratamento é bastante dificultado quando a temperatura do ar fica abaixo do ponto de congelamento da água (LaGrega *et al.*, 2001).

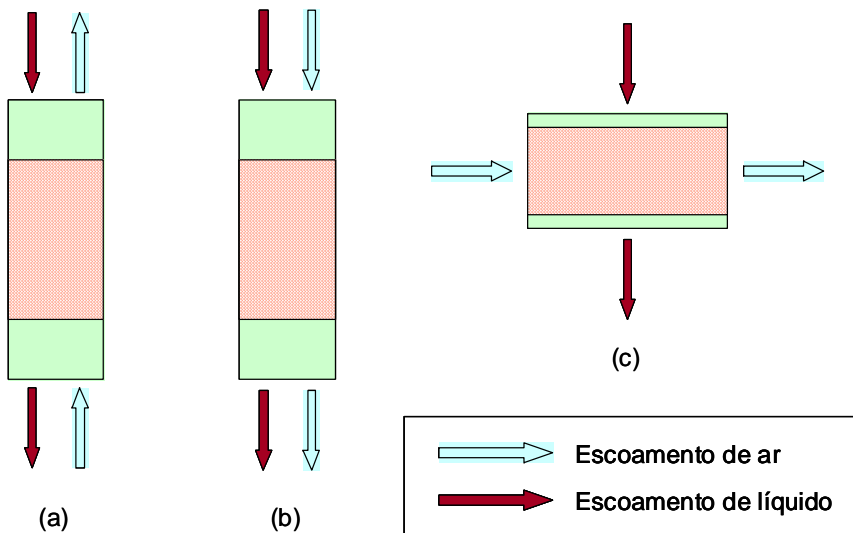


Figura 16 – Classificação dos sistemas de arraste com base nas características dos escoamentos das fases líquida e gasosa: (a) escoamento em contracorrente; (b) escoamento co-corrente; (c) escoamento cruzado. Adaptada de Metcalf & Eddy (2003).

3.3.5 Aplicação do arraste de amônia ao tratamento de lixiviado

3.3.5.1 Resultados experimentais

Serão apresentados aqui apenas os resultados de experimentos efetuados com o lixiviado bruto, sem qualquer tratamento prévio além da simples correção de pH. Com exceção dos experimentos feitos por Luigi Cardillo e colaboradores (ABLP, 2006), todos os resultados se referem a ensaios feitos em sistemas em que a fase líquida era contínua e a fase gasosa, dispersa (tanques de arraste).

Cheung, Chu e Wong (1997) testaram a eficiência do arraste de amônia em recipientes com 3 L de lixiviado, submetidos ou não à aeração, com pH ajustado para 11. Sem aeração, a

remoção de amônia foi de 70 %, em média, após 24 horas. Com vazão de ar de 5 L/min, a remoção aumentou para 90 % no mesmo período. O tanque controle, não aerado e não acidificado, mostrou uma remoção desprezível de amônia.

Marttinen *et al.* (2002) testaram a remoção de amônia por arraste em colunas recheadas com 40 cm de altura e volume útil de 1,1 L, em regime de batelada, com vazão de recirculação de 10 L/h. O ar foi borbulhado com vazão entre 2 e 10 L/h. Foram feitos testes com e sem elevação do pH para 11. Eficiências de remoção de até 89 % foram atingidas nas bateladas alcalinizadas, ao passo que nas sem controle de pH o máximo obtido foi de 44 %, sempre após 24 horas de operação. Nas bateladas sem ajuste de pH, este aumentou de 7,3 para 9,2 durante as primeiras 6 horas de operação. Antes de o pH atingir esse valor, não se observou remoção de amônia.

Ozturk *et al.* (2003) estudaram o arraste de amônia em copos de béquer de 1 L de capacidade, com pH ajustado para 10, 11 e 12 com diferentes dosagens de cal hidratada. Em parte dos testes borbulhou-se ar com aeradores de aquário, ao passo que em outros o líquido foi mantido em movimento com uso de agitadores magnéticos, mas sem aeração. Os resultados mostraram que, após 2 horas, 72 % da amônia havia sido removida nos frascos com aeração e pH corrigido para 12. A partir desse momento, porém, a remoção cessou, mesmo prolongando-se a aeração por 24 horas. Nos frascos com pH 10 e 11 a remoção foi de apenas 20 % no mesmo período. Remoções de até 95 % de amônia após 24 horas foram conseguidas no frasco com pH 12 que recebeu apenas agitação mecânica.

Cardillo e colaboradores (ABLP, 2006) testaram o arraste de amônia em uma torre com recheio de anéis tipo Pall. Essa torre tinha 5 metros de altura e 150 mm de diâmetro. O lixiviado não foi alcalinizado e a temperatura foi variada entre 40 e 60 °C. Os autores obtiveram eficiência de remoção de 80 % com tempo de detenção de 4 horas.

Campos *et al.* (2007b), obtiveram remoção de 96 % do nitrogênio amoniacal após 7 horas de operação, em reatores de 2 L, a uma temperatura de 65 °C, sem correção de pH. A aeração foi feita com compressores de ar de aquário. Durante o experimento, o pH aumentou espontaneamente de 7,8 para 9,15. Com a elevação do pH a 11, a remoção caiu para 87 %, nas mesmas condições. Os autores concluíram que a alcalinização talvez não seja necessária.

Leite *et al.* (2007) estudaram o arraste de amônia em torres recheadas com brita, em batelada, com 2 L de lixiviado e volume de ar aplicado de 3,15 m³ por torre. Os autores conseguiram obter eficiências de remoção de cerca de 90 % após 1,5 horas de aeração. A concentração inicial de nitrogênio amoniacal era de 1 020 mg/L e não houve correção prévia de pH.

Moravia (2007) estudou o arraste de amônia em amostras de 1 L de lixiviado, com e sem ajuste de pH para 11,5, submetidas à aeração ou agitação por até 48 h em equipamento de jarreste. Os resultados revelaram não haver diferença de eficiência de remoção de amônia entre as amostras que foram submetidas à agitação e as que foram submetidas à aeração. A diferença esteve entre os tratamentos sem correção de pH (eficiência média de 78 %) e com correção de pH (eficiência média de 98 %).

Silva, S. *et al.* (2007) testaram a remoção de amônia em um recipiente com 15 L de lixiviado, o qual era mantido em constante movimento mas sem aeração forçada. Os autores obtiveram eficiência de remoção de 80 % após 20 dias de operação. Não houve mudança de pH ao longo do tempo.

Os resultados dos diversos experimentos mostram que a remoção de amônia do lixiviado por arraste com ar é viável. Porém, ainda há muita divergência quanto às melhores condições de operação.

3.3.5.2 Sistemas reais

Informações referentes à aplicação do arraste de amônia em estações de tratamento de lixo em escala plena somente foram encontradas acerca do aterro de Tullytown, na Pensilvânia, EUA (Qasim e Chiang, 1994). Neste aterro a etapa de arraste de amônia se localizava no início do sistema de tratamento, com o objetivo de controlar o efeito tóxico desta. O líquido era coletado e encaminhado a uma lagoa de equalização com volume de 950 m³. Daí passava para um sedimentador com 35,8 m³, no qual era adicionada cal para a elevação do pH e precipitação de metais e outros materiais. O efluente decantado do sedimentador era encaminhado para uma “lagoa de amônia” de 950 m³, onde se fazia o arraste. Os autores não detalham o processo, mas muito provavelmente tratava-se de ar disperso. Na saída da lagoa adicionava-se ácido sulfúrico e ácido fosfórico para abaixar o pH e aumentar as concentrações de nutrientes antes da entrada no processo de lodos ativados. Os autores indicam a eficiência de remoção da amônia pelo processo como um todo (90,1 %), porém não especificam a eficiência da lagoa de arraste.

3.3.5.3 Propostas de aplicação

Qasim e Chiang (1994) sugerem a adoção de uma torre de arraste para a remoção da amônia de “chorumes velhos”, sendo ela a última etapa do processo. O ajuste do pH do efluente da torre seria feito por recarbonatação. Embora não afirmem textualmente, é muito provável que imaginem uma etapa de alcalinização do afluente à torre.

3.3.6 Torres de arraste

Uma torre de arraste com recheio é essencialmente um cilindro preenchido com um material que oferece uma elevada superfície específica. A fase líquida é distribuída sobre o recheio, e passa através dele num processo de gotejamento (em inglês, *trickling*), maximizando a área de contato com o escoamento de gás e a turbulência no interior da fase líquida.

A Figura 17 apresenta um esquema de uma torre de arraste com escoamento em contracorrente. São elementos importantes as placas de apoio (“fundo falso”) para o recheio, o sistema de distribuição do afluente, os dispositivos para evitar o escoamento preferencial pelas paredes, o sistema de injeção de ar e os pontos de saída do ar e do efluente.

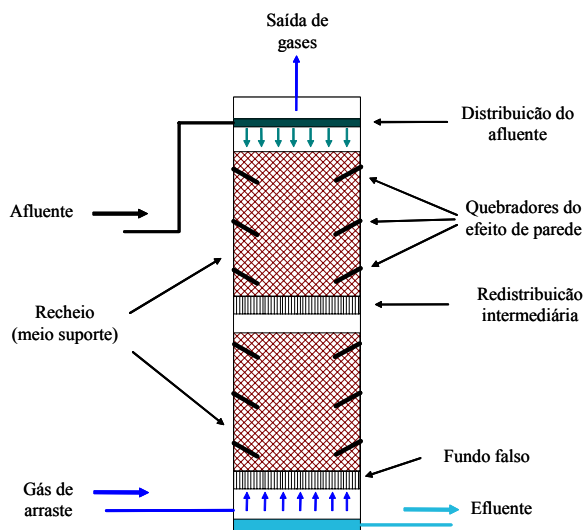


Figura 17 – Esquema de uma torre de arraste genérica (adaptado de LaGrega *et al.*, 2001 e de Metcalf & Eddy, 2003)

O afluente é distribuído uniformemente no topo da torre sobre o material de recheio, ao mesmo tempo em que se injeta ar pela parte inferior da torre. O material de recheio pode ser composto de peças individuais distribuídas de maneira aleatória ou de materiais estruturados. Independentemente do tipo de recheio, ele deve possuir uma elevada superfície específica, ser capaz de prover uma grande área de contato entre o ar e o líquido e de

distribuir o escoamento de maneira homogênea na seção transversal da torre (LaGrega *et al.*, 2001).

A área da interface ar/líquido pode ser aumentada com o uso de distribuidores de vazão que formem “*sprays*” (LaGrega *et al.*, 2001).

A Figura 18 apresenta um fluxograma idealizado para uma instalação de arraste de amônia com recuperação de cal e da própria amônia:

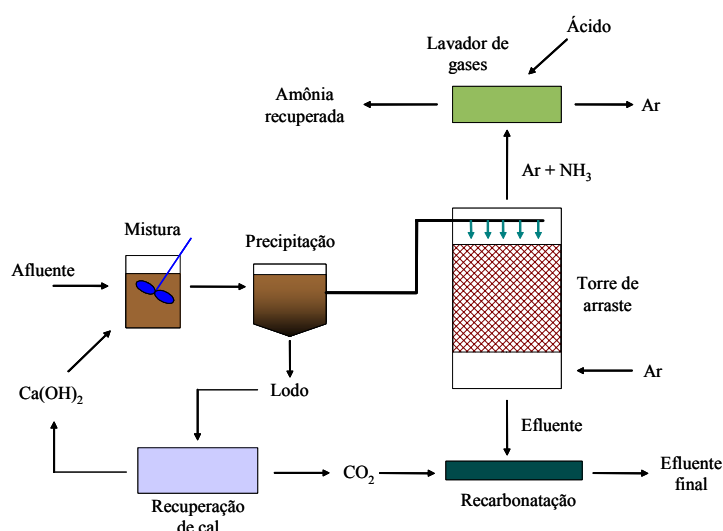


Figura 18 – Fluxograma idealizado de uma instalação de arraste de amônia. A etapa de recarbonatação é opcional. Adaptada de Metcalf & Eddy (1979).

3.3.6.1 Distribuição do afluente

Treybal (1980) usa uma figura análoga à Figura 19 para mostrar a importância de uma distribuição adequada do fluido no topo do recheio.

As zonas do recheio que não são molhadas evidentemente não participam da transferência de massa e com isso o volume útil da torre é reduzido (Treybal, 1980).

Para o caso de torres pequenas, Treybal (1980) sugere um distribuidor simétrico com cinco orifícios ou então um anel feito de tubo perfurado. Torres em escala plena devem ser dotadas de sistemas de distribuição mais elaborados. Para diâmetros superiores a 1,2 m,

Treybal (1980) sugere que haja pelo menos 5 pontos de introdução de líquido para cada $0,1 \text{ m}^2$ de seção transversal. Para diâmetros menores, a sugestão é de um maior número de pontos para a mesma área.

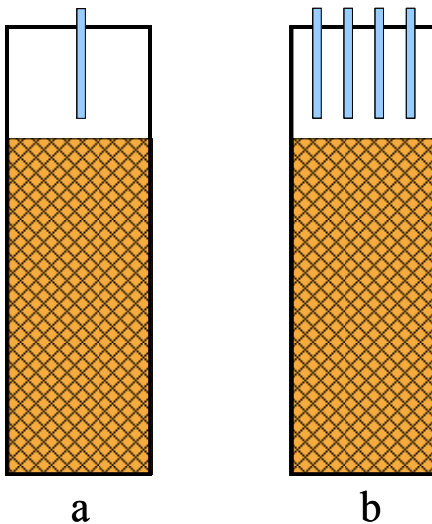


Figura 19 – Efeito da distribuição do afluente. a) distribuição inadequada; b) distribuição adequada. Modificada de Treybal (1980).

3.3.6.2 Materiais de recheio

O material de recheio deve apresentar as seguintes características (Treybal, 1980):

- Possuir uma grande área para a interface gás/líquido;
- Apresentar um elevado volume de vazios;
- Exercer uma baixa perda de carga para o escoamento de ar;
- Ser quimicamente inerte;
- Ter suficiente resistência mecânica aliada à leveza;
- Ter baixo custo.

A área da interface gás/líquido é sempre menor que a superfície específica do material de recheio. Esta última normalmente inclui a área correspondente aos poros, dentro dos quais não se forma a interface (Treybal, 1980). Assim sendo, ao se fazer a escolha do material de recheio é preciso descontar a área dos poros do valor da superfície específica fornecido pelo fabricante.

Um elevado volume de vazios é importante para permitir a passagem de grandes vazões de líquido e gás através de seções transversais pequenas. Se esse requisito não for obedecido, pode acontecer a inundação do leito (Treybal, 1980).

No que toca à perda de carga do escoamento de gás, o material de recheio deve ser tal que a maior parte dessa perda de carga seja devida ao atrito com a sua superfície, e não devido a forças de arraste. O atrito com a superfície é mais efetivo na promoção de elevados coeficientes de transferência de massa do que a turbulência gerada pelas forças de arraste (Treybal, 1980).

Os recheios feitos de plástico usualmente atendem ao requisito de serem quimicamente inertes (Eckenfelder, 1989).

3.3.6.3 Suporte do recheio (fundo falso)

O fundo falso deve ter a maior área livre possível, minimizando a resistência aos escoamentos de gás e líquido. Ao mesmo tempo, deve ter a resistência mecânica suficiente para segurar o recheio. Caso o material de recheio seja muito leve e a vazão de gás muito alta, pode ser necessário colocar um suporte no topo do recheio para evitar que o mesmo seja arrastado para fora da torre (Treybal, 1980).

3.3.6.4 Efeito de parede

Quando se usa recheios com empacotamento ao acaso, a densidade do empacotamento, ou seja, o número de peças por unidade de volume é usualmente menor junto às paredes, o que leva a uma tendência do líquido a escorrer preferencialmente junto às mesmas, enquanto o escoamento de gás tende ao centro da torre. Essa tendência é muito menos pronunciada quando o diâmetro das peças individuais é menor que 1/8 do diâmetro da torre, mas é recomendado que, se possível, essa relação seja de 1/15. Mesmo assim é usual se providenciar redistribuição do líquido em intervalos variando de 3 a 10 vezes o diâmetro da torre, mas pelo menos a cada 6 ou 7 metros (Treybal, 1980). LaGrega *et al.* (2001) falam em redistribuição a cada 5 diâmetros.

3.3.6.5 Alcalinização como técnica para acelerar o processo

No passado existia a idéia de que para que o processo fosse eficiente era necessário que a maior parte do nitrogênio amoniacal estivesse na forma de amônia livre (NH_3), pois esta é a única removida por arraste. O pH deveria ser elevado acima de 10 ou 11, o que requer a adição de produtos químicos (USEPA, 1975; Qasim e Chiang, 1994). Entretanto, isto não é totalmente correto, pois a remoção da amônia livre desloca o equilíbrio entre esta e o íon amônio no sentido da formação de mais NH_3 , formando mais amônia gasosa que também pode ser removida.

Embora não seja estritamente necessária, a alcalinização pode ser usada como um complemento do tratamento - para remover metais, por exemplo. Então, merece algum aprofundamento teórico.

A elevação do pH normalmente é conseguida com a adição de cal hidratada (Ca(OH)_2), o que aumenta os custos do tratamento e os problemas de manutenção relacionados ao uso da cal (Metcalf & Eddy, 1991). Por outro lado, a adição de cal tem a vantagem de propiciar alguma remoção de metais (Metcalf & Eddy, 2003).

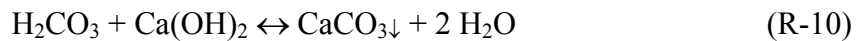
O pH elevado na saída do sistema pode ser prejudicial a uma eventual etapa biológica localizada a jusante. Nesse caso, é preciso prever um modo de diminuir esse pH, o que normalmente envolve a adição de produtos químicos (ácidos), o que encarece ainda mais o processo.

A aplicação de dosagens muito elevadas de cal para forçar o pH a valores muito elevados pode não ser a melhor alternativa. Segundo Bischoff (1981)⁴⁴ *apud* Costa (2003), para valores de pH acima de 10 a eficiência de remoção de amônia por arraste é grandemente influenciada por outros fatores que afetam a transferência de massa, bem como pela temperatura. Por outro lado, como será mostrado no capítulo de resultados, uma vez rompido o tamponamento da amônia, que ocorre em torno de 9,25, a subida do pH é muito rápida. O custo de um controle preciso de dosagem para evitar o desperdício de cal pode ser maior do que o custo do excesso de cal. Dado que o preço da cal hidratada não é muito elevado, a melhor opção deve ser o controle menos estrito.

O controle da dosagem é ainda dificultado pela variabilidade das características físico-químicas do lixiviado, entre as quais se encontra a alcalinidade. Não é possível calcular de antemão o consumo de cal; a dosagem necessária deve ser determinada experimentalmente durante a operação (Metcalf & Eddy, 2003).

⁴⁴BISCHOFF, M. **Ammonia stripping**. Trabalho de conclusão de curso. Fachhochschule Aalen, 1981.

Em condições de alcalinidade elevada, típicas do lixiviado, a correção do pH requer dosagens grandes de cal hidratada porque esta reage com o carbono inorgânico formando e precipitando carbonato de cálcio. Esta reação possibilita o aumento do pH pelo consumo dos íons hidrogênio, não pela liberação dos íons hidroxila. As reações do hidróxido de cálcio com a alcalinidade são as seguintes (Metcalf & Eddy, 2003):



O ácido carbônico e o bicarbonato de cálcio são solúveis, enquanto a cal hidratada e o carbonato de cálcio são pouco solúveis (Metcalf & Eddy, 2003).

Quando o pH fica acima de 10, os íons cálcio em excesso vão reagir com o fosfato, precipitando na forma de hidroxilapatita (Metcalf & Eddy, 2003):



A fórmula química da hidroxilapatita foi obtida no Mineralogy Database (2007).

Isto significa que dosagens de cal em excesso podem remover o pouco fosfato existente, prejudicando mais uma vez eventuais processos biológicos a jusante.

A cal pode ser recuperada por recalcinação. Para isto é necessário submeter o lodo a uma temperatura de 980 °C, a qual converte o carbonato de cálcio em cal virgem (CaO). O processo libera gás carbônico, que pode ser usado para recarbonatar o efluente e com isso diminuir seu pH (Metcalf & Eddy, 2003). Segundo esses autores, a recalcinação só é economicamente viável em ETEs grandes.

3.3.6.6 Problemas operacionais

3.3.6.6.1 Mudanças de temperatura

A temperatura influi fortemente na eficiência do arraste da amônia. Em tempo frio, a eficiência do sistema cai significativamente. Temperaturas menores podem exigir vazões de ar muito maiores. Em climas frios também pode ocorrer a formação de névoas (Metcalf & Eddy, 1991).

Um eventual congelamento do líquido no interior da torre, embora não seja problema para a quase totalidade dos municípios brasileiros, pode acontecer em alguns locais da região Sul. Caso isso ocorra, a geometria do contato ar/líquido é alterada e a eficiência do sistema diminui. Se essa for uma possibilidade real, recomenda-se instalar a torre em um recinto fechado (Metcalf & Eddy, 2003).

3.3.6.6.2 Incrustação

Pode ocorrer incrustação nas tubulações e no material de recheio das torres devido à precipitação de ferro e carbonato de cálcio. A quantidade e as características dessa precipitação dependem das características do afluente (pH e composição química), da orientação do escoamento de ar, da recirculação de lodo (USEPA, 1975) e das condições ambientais locais, não podendo ser previstas a priori. Entretanto, a tendência à precipitação de carbonato de cálcio pode ser prevista pelos índices de Langelier e de Ryzner (Metcalf & Eddy, 2003).

O cálcio provém da cal eventualmente empregada para a elevação do pH (USEPA, 1975). O pH elevado faz com que haja absorção de gás carbônico do ar, aumentando a disponibilidade de carbonatos na água residuária (Metcalf & Eddy, 1991). Entretanto, a elevada alcalinidade já presente no lixiviado talvez evite essa absorção de CO₂, dado que o sistema já se encontra saturado.

3.3.6.6.3 Crescimento microbiano

LaGrega *et al.* (2001) afirmam que pode haver crescimento de algas, bactérias e fungos nas torres, o que levaria ao entupimento das mesmas.

3.3.6.6.4 Solução geral

Segundo Metcalf & Eddy (2003), caso a remoção de amônia seja insatisfatória, é possível minimizar o problema com o simples aumento da vazão de ar.

3.3.7 Prevenção de problemas ambientais do arraste de amônia

Embora o arraste de gases transfira o problema para a atmosfera (Costa, 2003), a poluição atmosférica em si pode não ter maiores conseqüências. O grande problema está na fase líquida. O tratamento dos gases de saída só faz sentido quando eles representam de fato um risco à saúde humana (LaGrega *et al.*, 2001). Por outro lado, a amônia atmosférica é vista na Europa como um contribuinte significativo para a eutrofização de mananciais

(Environment Canada, 2007). O risco é sério caso a amônia seja liberada próximo a grandes corpos d'água (Metcalf & Eddy, 1979). Por isso, antes de se pensar em qualquer tratamento, é preciso que se demonstre haver um risco real. Caso isso se confirme, algumas alternativas podem ser usadas.

3.3.7.1 Lavadores de gases

A USEPA (1995) publicou um guia com diversas opções técnicas bem-sucedidas para o controle de emissões gasosas de amônia. Entre estas soluções, os lavadores de gases, mais especificamente aqueles que consistem em torres recheadas com escoamento em contracorrente (*wet packed tower scrubbers*) são os mais bem-sucedidos, alcançando eficiências de até 99 % usando apenas água para recolher a amônia. Em alguns casos são usados condensadores de amônia, que produzem soluções altamente concentradas, mas com eficiência inferior. Os lavadores também permitem o controle de material particulado.

Os lavadores conseguem reduzir as concentrações de amônia nos gases de saída para cerca de 20 ppm_v, embora não se indique qual a concentração de entrada. Para garantir a eficiência, a temperatura máxima do ar de entrada deve ser de 30 °C (USEPA, 1995).

Os lavadores de gases que trabalham com amônia apresentam um elevado potencial de corrosão, devendo por isso ser construídos em material resistente à corrosão, como aço inoxidável (USEPA, 1995).

Algumas indústrias reagem a amônia com ácido sulfúrico (USEPA, 1995). O sulfato de amônio resultante ((NH₄)₂SO₄) pode ser vendido como fertilizante (Metcalf & Eddy, 1979). Instalações mais modernas fazem o arraste com vapor em alta pressão (USEPA, 1995).

Lavadores de gases com hipoclorito de sódio são capazes de remover amônia do ar com 98 % de eficiência (Metcalf & Eddy, 2003)

Segundo a USEPA (1995), o projeto de lavadores de gases para remoção de amônia é bastante simples para eficiências de até 90 %. É extremamente difícil, porém, atingir eficiências superiores a 99 %.

A USEPA (1995) fez uma avaliação dos custos de implantação dos lavadores de gases para a indústria norte-americana. O custo de instalação é função principalmente da vazão de gás a ser tratada. Para uma vazão de gás de 470 L/s, os sistemas custavam entre 5 000 e 70 000 dólares. Para uma vazão de 24 m³/s, os sistemas custavam entre 35 000 e 175 000 dólares. Os custos de operação dependem da potência das bombas e sopradores, dos compostos químicos adicionados e do suprimento de água, o que deve ser avaliado caso a caso.

3.3.7.2 Adsorção

Costa (2003) acredita que o uso de carvão ativado para tratar o gás de um sistema de arraste de amônia pode ser mais econômico que tratar todo o efluente com carvão. Na ausência de outros compostos que podem ser adsorvidos, a vida útil do carvão ativado é prolongada. Esta opinião é compartilhada por LaGrega *et al.* (2001). A USEPA (1995) cita um caso de adsorção da amônia em um filtro de zeólita (“*clinoptilolite*”), cujas eficiências foram pequenas: 45 % no início, e apenas 15 % após 18 dias.

Sistemas de adsorção em solo permitem elevadas eficiências (até 99 %), requerendo áreas de 0,5 a 0,9 m² para cada 1 L/s de vazão de ar. O solo deve ser “moderadamente fino”

(não foi especificado o quanto), possuir suficiente umidade e um pH controlado entre 7 e 8,5 (USEPA, 1995).

3.4 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NO LIXIVIADO

Na fase de escolha da alternativa de tratamento que seria aprofundada no decorrer deste trabalho de pesquisa foram feitos ensaios preliminares com diversas técnicas citadas na literatura. Entre estas, mereceram destaque os resultados obtidos nos ensaios com coagulação-floculação-flotação. As remoções de cor e turbidez foram muito pequenas mesmo usando dosagens de cloreto férrico da ordem de gramas por litro. Os resultados citados na bibliografia consultada são essencialmente semelhantes.

O processo de coagulação-floculação seguido de flotação é bem conhecido. Excelentes resultados têm sido obtidos para os mais diversos efluentes, e o Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da USP detém ampla experiência no assunto. Entretanto, isso não foi suficiente para garantir bons resultados com o lixiviado. Tal fato nos motivou a procurar uma explicação para um comportamento tão diferenciado.

Essa explicação foi encontrada na alta força iônica do lixiviado. Letterman, Amirtharajah e O'Melia (1999) afirmam que em sistemas com elevada força iônica, a barreira de energia que mantém as partículas coloidais separadas deixa de existir e as forças de atração predominam independentemente da distância entre as partículas. Infelizmente, os autores não especificaram o valor numérico dessa força iônica. Se a força iônica do lixiviado for suficientemente elevada, os colóides já estariam desestabilizados, o que tornaria inútil qualquer tentativa de adição de coagulantes. A floculação poderia já haver ocorrido no interior do aterro.

Uma possível solução seria então a coagulação por varredura, usando dosagens elevadas de coagulante (Di Bernardo e Dantas, 2005). Infelizmente, os resultados obtidos por diversos pesquisadores mostram que são necessárias dosagens muito acima do usual para obter apenas remoções moderadas de DQO. Coelho *et al.* (2002a) necessitaram de dosagens de 4 500 mg/L de cloreto férrico ou sulfato de alumínio para obter eficiência de 50 % de remoção de DQO. 99 % da turbidez foi removida. Hamada *et al.* (2002) conseguiram 50 % de remoção de DQO com dosagem de 3 500 mg/L de sulfato de alumínio ou 4 000 mg de cloreto férrico. Auxiliares de floculação não promoveram melhoras significativas. Máximo (2007) conseguiu bons resultados de remoção de cor e turbidez (70 e 90 %, respectivamente) com a aplicação de 1 200 mg/L de cloreto férrico, mas pouca remoção de DQO, com uma eficiência máxima de 40 % com aplicação de 2 000 mg/L de tanino. Polieletrólitos não foram capazes de melhorar os resultados. A compilação de resultados apresentados na literatura internacional feita por Renou *et al.* (2008) mostrou que a eficiência máxima de remoção de DQO normalmente não ultrapassa os 50 %, tanto com o uso de cloreto férrico como com sulfato de alumínio, mesmo na presença de auxiliares de floculação. Essas baixas eficiências também podem ser devidas ao efeito da força iônica, como será mostrado no capítulo de resultados.

A força iônica é um conceito pouco trabalhado dentro da engenharia sanitária, talvez porque na maioria dos casos ela seja suficientemente pequena para que seus efeitos possam ser desconsiderados. Entretanto, não é o que acontece com o lixiviado. Sendo assim, decidiu-se fazer uma revisão aprofundada sobre o assunto, de modo a fundamentar a avaliação que será apresentada junto com os demais resultados da pesquisa.

3.4.1 A evolução histórica

Em publicações nos anos de 1864 e 1867, os pesquisadores noruegueses C.M. Guldberg⁴⁵ e P. Waage⁴⁶ propuseram a Lei da Ação das Massas para relacionar as concentrações das diversas substâncias químicas participantes de uma reação quando esta alcança o ponto de equilíbrio.

No primeiro trabalho, em 1864⁴⁷, esses autores mostraram que o equilíbrio químico não é uma condição estática, na qual a reação “cessa”, mas sim um estado dinâmico, no qual as reações de formação de produtos e de reagentes (reações direta e inversa) continuam a ocorrer, porém com velocidades iguais. Cada substância envolvida é consumida e formada na mesma velocidade, de modo que sua concentração permanece constante ao longo do tempo. É bom destacar que Guldberg e Waage não falaram em “velocidade da reação”, mas sim em “afinidade química” ou “força de reação”. A verificação experimental dessa hipótese foi feita no segundo trabalho de 1864⁴⁸ (Wikipédia).

A expressão da Lei da Ação das Massas como hoje é conhecida apareceu somente no trabalho de 1879⁴⁹. Esse trabalho foi uma tradução para o alemão dos trabalhos originais, acrescida de diversos melhoramentos. Por terem sido escritos em norueguês, não chegaram ao conhecimento da comunidade científica internacional. Em 1877⁵⁰, Van't Hoff⁵¹ chegou às mesmas conclusões, sem saber dos resultados de Guldberg e Waage. Com isso, eles se viram

⁴⁵ Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Matemático e químico norueguês (Wikipédia).

⁴⁶ Peter Waage (1833-1900). Químico norueguês (Wikipédia).

⁴⁷ GULDBERG, C.M.; WAAGE, P. Studies concerning affinity (em norueguês). **Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania**, 35, 1864. (Wikipédia).

⁴⁸ WAAGE, P. Experiments for determining the affinity law (em norueguês). **Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania**, 92, 1864. (Wikipédia).

⁴⁹ GULDBERG, C.M.; WAAGE, P. Concerning chemical affinity. **Erdmann's Journal für Praktische Chemie**, v. 127, p. 69-114, 1879. (Wikipédia).

⁵⁰ VAN'T HOFF, J.H. **Berichte der Berliner Chemischen Gesellschaft**, 10, 1877. (Wikipédia).

⁵¹ Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911). Químico holandês, vencedor do Nobel de química de 1901.

pressionados a publicar em alemão para garantir sua prioridade, a qual foi então reconhecida por Van't Hoff (Wikipédia).

Uma reação química genérica envolvendo m reagentes e n produtos pode ser representada por:



A expressão da Lei da Ação das Massas no equilíbrio, segundo Guldberg e Waage, para a Reação R-13 é:

$$K_{emp} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \cdot [N]^n} \quad (8)$$

Onde: K_{emp} é a constante de equilíbrio empírica da reação;

$[A]$, $[B]$, ... são as concentrações molares das diversas espécies químicas;

a , b , ... são os coeficientes estequiométricos das diversas substâncias.

A constante de equilíbrio é chamada de empírica porque é determinada experimentalmente, a partir das concentrações das diversas substâncias medidas após ser atingido o estado de equilíbrio (Chagas, 1999).

A prática mostra que, para as mesmas condições do meio de reação e mesma temperatura, o valor de K_{emp} é o mesmo independentemente das proporções iniciais entre reagentes e produtos. Entretanto, com o aumento das concentrações das diversas substâncias o valor de K_{emp} muda, mesmo que a temperatura permaneça constante (variações com a temperatura são, obviamente, esperadas). Algo ainda estava faltando.

No trabalho de 1879 Guldberg e Waage observam que as concentrações molares usadas na Equação 8 não são propriamente as concentrações totais, mas sim as “massas ativas” dessas substâncias, aquelas que de fato participavam da reação.

A solução para compensar os desvios observados com o aumento das concentrações no meio de reação foi encontrada por G.N. Lewis⁵². Esse pesquisador introduziu o conceito de fugacidade para corrigir os desvios observados no comportamento de gases (Lewis, 1901) e, a partir deste, o conceito de atividade para corrigir os desvios observados no comportamento das soluções (Lewis, 1907).

Os fenômenos químicos são usualmente estudados em meios simples, onde existem poucas substâncias, cujas concentrações são conhecidas. É a partir desses estudos que se formulam as equações usadas na química. Ao se comparar essas equações ou modelos com os resultados experimentais, muitas vezes são encontradas diferenças. Essas diferenças não necessariamente significam que a equação está errada, mas sim que pode estar havendo a influência de outros fenômenos químicos. Diante desse contexto, há duas soluções possíveis: elaborar um novo conjunto de equações ou adaptar de alguma maneira o já existente.

Lewis, como boa parte dos químicos, optou pela segunda alternativa. As equações obtidas para condições ideais normalmente facilitam bastante a compreensão do mecanismo dos fenômenos, de modo que se torna conveniente encontrar alguma forma de aplicar um fator de correção que seja capaz de compensar os desvios causados pela não idealidade (Atkins, 1999). A atividade preenche essa lacuna, pois além de servir como artifício matemático, pode ser medida experimentalmente. As equações originais não mudam; apenas há a substituição das concentrações ou frações molares pela atividade.

A atividade, conforme definida por Lewis, pode ser grosseiramente entendida como uma medida da “vontade” da substância em alterar a sua condição atual. A participação de uma substância numa reação seria assim função da sua atividade, não da sua concentração.

Lewis (1907) partiu do pressuposto de que quanto mais diluída uma solução é, mais ela se aproxima de uma solução ideal. Com isso, definiu que a atividade de um soluto numa

⁵² Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico norte-americano. Fez pós-doutorado sob supervisão de Wilhelm Ostwald (Wikipédia).

solução ideal, com pressão e temperatura constantes, é proporcional à concentração molar desse soluto. Para Lewis, a atividade era uma grandeza que tinha as mesmas unidades da concentração molar (mol/L).

Lewis (1907) afirmou que a Lei da Ação das Massas, conforme apresentada na Equação 8, só conduz a resultados corretos quando as concentrações das diversas substâncias envolvidas tendem a zero (diluição infinita). Então, propôs uma nova expressão da Lei da Ação das Massas, em termos de atividades, válida para qualquer sistema em equilíbrio, a uma dada temperatura:

$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d \cdot \dots \cdot \{M\}^m}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b \cdot \dots \cdot \{N\}^n} \quad (9)$$

Onde: K é a constante de equilíbrio;

{A}, {B}, ... são as atividades das diversas espécies químicas [mol/L].

Lewis (1907) também forneceu o embasamento matemático que permitiu a determinação experimental das atividades de uma série de substâncias em uma diversidade de soluções nos anos subseqüentes. Esses resultados experimentais serviriam mais tarde para validar os modelos matemáticos que permitem estimar a atividade em condições genéricas e complexas.

Alguns anos depois, Noyes⁵³ e Bray (1911) introduziram o conceito de coeficiente de atividade, definido por eles como:

$$\gamma_A = \frac{\{A\}}{[A]} \quad (10)$$

Onde: γ_A é o coeficiente de atividade da espécie química A [adimensional];

{A} é a atividade de A [mol/L];

[A] é a concentração molar de A [mol/L].

⁵³ Arthur Amos Noyes (1866-1936). Químico norte-americano. Aluno de doutorado de Wilhelm Ostwald (Wikipédia).

Noyes e Bray (1911) afirmam que, à medida que a concentração de A vai diminuindo, o coeficiente de atividade tende a um valor constante. Então, por uma questão de conveniência, consideraram que, em solução aquosa, o coeficiente de atividade poderia ser considerado como igual a 1 quando a diluição tende ao infinito. Ou seja: quando a diluição tende ao infinito, a atividade tende a ser igual à concentração molar. Cabe lembrar que Lewis (1907) havia dito que a atividade era proporcional à concentração molar em soluções ideais (diluição infinita), mas não estabeleceu o valor da constante de proporcionalidade. Posteriormente, Lewis e Randall⁵⁴ (1921a) aceitaram a consideração de que o coeficiente de atividade é igual a 1 quando a diluição é infinita.

No começo da década de 20, Brønsted⁵⁵ (1920) notou que o uso da concentração molar medida em laboratório para o cálculo do coeficiente de atividade conforme dado pela Equação 10 causava problemas de imprecisão nos resultados devido a erros de medida. Esse autor propôs, então, que o coeficiente de atividade fosse definido como:

$$\gamma_A = \frac{\{A\}}{x_A} \quad (11)$$

Onde: γ_A é o coeficiente de atividade de A [adimensional];

$\{A\}$ é a atividade de A [adimensional];

x_A é a fração molar de A na solução [adimensional].

Com isso, a atividade, que até então era considerada como tendo unidades de mol/L, passa a ser adimensional.

Segundo Brønsted (1920), com a definição da Equação 11 o coeficiente de atividade passa a ser também uma grandeza termodinâmica.

⁵⁴ Merle Randall (1888-1950). Químico americano, famoso por ter passado 25 anos medindo energias de Gibbs de um grande número de substâncias juntamente com G.N. Lewis (Wikipédia).

⁵⁵ Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico dinamarquês. Mais conhecido pela teoria de ácidos e bases que leva seu nome e o do inglês Thomas Martin Lowry (Teoria de Brønsted-Lowry). (Wikipédia).

Estranhamente, Lewis e Randall (1921b) afirmam que Brønsted (1920) teria definido o coeficiente de atividade como sendo:

$$\gamma_A = \frac{\{A\}}{\mathcal{M}_A} \quad (12)$$

Onde: \mathcal{M}_A é a molalidade do soluto [mol/kg].

Mais uma vez a atividade aparece com unidades, desta vez mol/kg.

Essa relação com a molalidade, que não aparece no trabalho de Brønsted (1920), foi usada por Lewis e Randall (1921b) para construir o conceito de força iônica, que será visto mais adiante.

3.4.2 A abordagem atual

Atualmente a atividade é deduzida a partir do conceito de potencial químico. O potencial químico (μ) é uma grandeza extremamente útil para a explicação de uma série de fenômenos, tendo sido introduzido por Gibbs. Ele não será definido aqui. Para os efeitos deste trabalho, apenas se deixará indicado onde o potencial químico entra nas equações do cálculo de atividades.

A IUPAC (2008) define uma grandeza chamada de atividade absoluta:

$$\lambda_A = \exp\left(\frac{\mu_A}{R \cdot T}\right) \quad (13)$$

Onde: λ_A é a atividade absoluta da substância A;

μ_A é o potencial químico absoluto da substância A;

R é a constante universal dos gases [J/K.mol];

T é a temperatura absoluta [K].

A Equação 13 mostra que a atividade e o potencial químico estão diretamente relacionados, podendo ser considerados equivalentes um ao outro (Chagas, 1999).

Isolando o potencial químico, a Equação 13 se torna:

$$\mu_A = R \cdot T \cdot \ln \lambda_A \quad (14)$$

Pode parecer estranho que uma equação que envolve uma constante associada a gases seja válida também para fases líquidas. Essa é uma questão que foi resolvida no final do século XIX. Estudos experimentais mostraram a continuidade entre os estados líquido e gasoso. Com base nisso, Lewis (1899) afirmou que se deveria considerá-los essencialmente idênticos e que qualquer fórmula que fosse universalmente válida para um estado também deveria obrigatoriamente sê-lo para o outro.

É possível visualizar isso pensando nos diagramas de fase. Suponhamos um líquido nas condições ambientes. Elevamos a pressão aplicada ao líquido até acima da pressão do ponto crítico. Em seguida, elevamos a temperatura até ultrapassar o ponto crítico: o líquido se converte em gás sem mudança de fase. Em seguida, diminuímos muito a pressão, até bem abaixo da pressão original. A substância continua na fase gasosa, pois a temperatura está acima do ponto crítico. Por fim, diminuímos a temperatura até a temperatura ambiente. A substância está no estado de vapor. Assim, houve uma mudança de líquido para vapor sem qualquer descontinuidade. Não havendo descontinuidade, não há porque considerar que equações válidas num determinado ponto não o sejam em outro.

A atividade não pode ser quantificada em termos absolutos. Ela deve ser estabelecida em relação a algum estado de referência (Chagas, 1999). Assim sendo, define-se atividade relativa como sendo (IUPAC, 2008):

$$a = \{A\} = \frac{\lambda_A}{\lambda_A^0} \quad (15)$$

Onde: a é a atividade relativa [adimensional];

λ_A é a atividade absoluta na condição de interesse;

λ_A^0 é a atividade absoluta no estado de referência.

A definição de atividade relativa apresenta uma grande vantagem: o referencial pode ser escolhido arbitrariamente pelos interessados. Isso permite que se defina o coeficiente de atividade de tal modo que seja facilmente aplicável aos cálculos de equilíbrio.

A IUPAC (2008) define o coeficiente de atividade em termos do potencial químico, como uma grandeza adimensional:

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\gamma_A \cdot \frac{m_A}{m^0} \right) = \mu_A - \left\{ \mu_A - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{m_A}{m^0} \right) \right\}^\infty \quad (16)$$

Onde: μ_A é o potencial químico da espécie A [J/mol];

R é a constante universal dos gases [J/K.mol];

T é a temperatura absoluta [K];

γ_A é o coeficiente de atividade [adimensional];

m_A é a molalidade do soluto [mol/kg];

m^0 é a molalidade padrão, de escolha arbitrária.

A Equação 16 pode ser “traduzida” da seguinte forma: considerando que a atividade de um soluto A quando em diluição infinita seja dada por:

$$\{A\} = \frac{\mathcal{M}_A}{\mathcal{M}^0} \quad (17)$$

O coeficiente de atividade γ_A é uma grandeza tal que a atividade deste mesmo soluto A quando em diluição finita (não infinita, mais concentrada) é dada por:

$$\{A\} = \gamma_A \cdot \frac{\mathcal{M}_A}{\mathcal{M}^0} \quad (18)$$

Estabelecendo uma molalidade padrão de 1 mol/kg, tem-se que a atividade do soluto quando em diluição infinita é numericamente (em módulo) igual à sua molalidade, porém sem unidades (adimensional). A vantagem dessa escolha é nítida: trabalhar com os valores numéricos das concentrações medidas em laboratório, facilitando a visualização dos cálculos e fenômenos. Nada impediria que a atividade fosse definida em termos de fração molar, conforme feito por Brønsted (1920). Isso, porém, apenas dificultaria os cálculos.

A partir da Equação 18 o coeficiente de atividade pode ser definido em termos práticos como sendo (Chagas, 1999):

$$\gamma_A = \{A\} \cdot \frac{\mathcal{M}_A^0}{\mathcal{M}_A} \quad (19)$$

Onde: γ_A é o coeficiente de atividade do soluto A;

$\{A\}$ é a atividade do soluto [adimensional];

\mathcal{M}_A é a molalidade do soluto [mol/kg];

\mathcal{M}_A^0 é a molalidade padrão, considerada como sendo 1 mol/kg.

A Equação 19 não serve como definição formal do coeficiente de atividade por não deixar claro que o mesmo está baseado no potencial químico nem que se arbitrou que a atividade em diluição infinita seria numericamente igual à molalidade.

Entre 1876 e 1878, J.W. Gibbs⁵⁶ consegue aplicar os princípios da termodinâmica ao estudo de equilíbrios químicos. Esses trabalhos, intitulados “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances”^{57,58} são hoje considerados um dos maiores avanços científicos do século XIX e uma das bases da físico-química (Wikipédia).

A partir do trabalho de Gibbs, Lewis (1913) mostrou que, no equilíbrio, é sempre válida a relação:

$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d \cdot \dots \cdot \{M\}^m}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b \cdot \dots \cdot \{N\}^n} \quad (20)$$

Onde: K é a constante de equilíbrio termodinâmica;

{A}, {B},... são as atividades das diversas substâncias;

a, b,... são os coeficientes estequiométricos das diversas substâncias.

A constante K agora pode ser chamada de termodinâmica porque é derivada exclusivamente de considerações termodinâmicas, sem a necessidade de verificações experimentais (Chagas, 1999).

As constantes de equilíbrio empíricas, obtidas em laboratório, se aproximam das constantes de equilíbrio termodinâmicas sempre que a medição for feita em sistemas muito diluídos (força iônica tendendo a zero).

A dedução de Lewis mostra que o fato de que os expoentes das atividades na Equação 20 são iguais aos coeficientes estequiométricos advém do cálculo da variação da energia de

⁵⁶ Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Cientista norte-americano. Primeiro PhD em engenharia dos EUA. Físico teórico e químico, desenvolveu os conceitos de potencial químico e energia livre. Foi o primeiro a aplicar a Segunda Lei da Termodinâmica para interpretar fenômenos físico-químicos, explicando e inter-relacionando o que até então era uma massa de fatos isolados. É considerado um dos maiores cientistas norte-americanos (Wikipédia).

⁵⁷ GIBBS, J.W. **Transactions of the Connecticut Academy**, v. III, pp. 108-248, out 1875 - mai 1876.

⁵⁸ GIBBS, J.W. **Transactions of the Connecticut Academy**, v. III, pp. 343-524, mai 1877 – jul 1878.

Gibbs da reação. Alguns livros-texto afirmam ou deixam implícito que os expoentes são oriundos das expressões da velocidade das reações direta e inversa. Esse foi o raciocínio usado originalmente por Guldberg e Waage para construir a Lei da Ação das Massas, mas que hoje se sabe incorreto. Os expoentes das equações cinéticas não guardam qualquer relação com os expoentes da Lei da Ação das Massas e devem ser determinados experimentalmente.

Outro ponto muito importante que precisa ser destacado é o fato de que, como as atividades são adimensionais, a constante de equilíbrio termodinâmica também o é. As constantes de equilíbrio empíricas, baseadas em medições experimentais, tinham unidades que correspondiam à combinação das unidades das diversas concentrações elevadas a seus coeficientes estequiométricos, variando portanto conforme a reação e o tipo de medida feita. Embora para soluções muito diluídas o valor numérico da constante empírica se aproxime do valor da constante termodinâmica, suas unidades o tornam essencialmente incompatível com os cálculos termodinâmicos. Os livros-texto muitas vezes ignoram esse problema e não explicam a existência de diferenças entre as constantes empíricas e termodinâmicas. Algumas vezes chegam a dizer que as unidades podem ser ignoradas (desde que dadas todas em mol/L).

3.4.3 Expressões da atividade e da lei da ação das massas em termos de concentrações molares

Para tornar direta a aplicação da atividade aos cálculos de equilíbrio químico com lixiviado (ou soluções mais diluídas que este) é possível expressar a atividade em termos de concentrações molares. No lixiviado e em soluções menos concentradas que ele, a concentração molar e a molalidade estão relacionadas pela equação:

$$[A] \cong \frac{\mathcal{M}_A}{1000} \cdot \rho_{H_2O} \quad (21)$$

Onde: $[A]$ é a concentração molar de A [mol/L];

\mathcal{M}_A é a molalidade de A [mol/kg];

ρ_{H_2O} é a massa específica da água [g/L].

Substituindo a Equação 21 na Equação 19, esta pode ser modificada para que seja expressa em termos de concentrações molares:

$$\gamma_A = \{A\} \cdot \frac{[A]^0}{[A]} \quad (22)$$

Onde: $[A]$ é a concentração molar do soluto [mol/L];

$[A]^0$ é a concentração molar padrão, igual a 1 mol/L.

Embora esta última relação seja uma aproximação, ela pode ser usada em trabalhos de menor precisão (Chagas, 1999).

Por fim, com base no raciocínio acima exposto, a atividade de uma substância numa solução pode ser definida, em termos práticos como sendo:

$$\{A\} = \gamma_A \cdot \frac{[A]}{[A]^0} \quad (23)$$

Onde: $\{A\}$ é a atividade [adimensional];

γ_A é o coeficiente de atividade [adimensional];

$[A]$ é a concentração molar [mol/L];

$[A]^0$ é a concentração molar padrão, igual a 1 mol/L.

Os livros de engenharia sanitária e ambiental normalmente definem a atividade como sendo:

$$\{A\} = \gamma_A \cdot [A] \quad (24)$$

Nesta expressão, a correção em função da concentração padrão de 1 mol/L não é explicitada e, ao mesmo tempo, se costuma deixar claro que o coeficiente de atividade é adimensional. Isto conduz o leitor a imaginar, erroneamente, que a atividade tem as mesmas unidades da concentração molar (mol/L), o que é um erro.

A constante de equilíbrio termodinâmica pode ser escrita em função das concentrações molares caso se substitua a Equação 23 na Equação 20:

$$K = \frac{\gamma_C^c \cdot [C]^c \cdot \gamma_D^d \cdot [D]^d \cdot \dots \cdot \gamma_M^m \cdot [M]^m}{\gamma_A^a \cdot [A]^a \cdot \gamma_B^b \cdot [B]^b \cdot \dots \cdot \gamma_N^n \cdot [N]^n} \quad (25)$$

Agora, a correção das não-idealidades é feita inteiramente pelo coeficiente de atividade. A constante de equilíbrio termodinâmica não se altera. Note-se que na Equação 25 já está implícito o fato de que todas as concentrações molares devem ser divididas pela concentração molar padrão (1 mol/L), de modo que elas se comportam como grandezas adimensionais.

3.4.4 Métodos para estimar as atividades e os coeficientes de atividade

Com base na Equação 23 se percebe que a estimativa da atividade química em muitos casos se resume à estimativa dos coeficientes de atividade que se aplicam a cada substância, em cada situação. Em outros casos, deve-se estimar diretamente a atividade. Vários modelos foram construídos para permitir essas estimativas, cada um válido para um tipo de substância

e mais vantajoso dentro de uma determinada faixa de concentrações. A maior parte deles inclui o conceito de força iônica.

3.4.4.1 Força iônica

Lewis e Randall (1921b) verificaram que, em soluções suficientemente diluídas⁵⁹, o coeficiente de atividade de um dado eletrólito forte era o mesmo em todas as soluções que apresentavam o mesmo valor de uma certa nova grandeza. A partir disso, chegaram a postular que o coeficiente de atividade de qualquer íon dependeria somente dessa nova grandeza. Essa grandeza foi chamada por eles de força iônica e foi definida como sendo:

$$I_m = \frac{1}{2} \cdot \sum m_A \cdot Z_A^2 \quad (26)$$

Onde: I_m é a força iônica em termos de molalidade [mol/kg];

m_A é a molalidade da espécie química A [mol/kg];

Z_A é o número de carga⁶⁰ da espécie química A (1+, 2-, etc...).

A força iônica pode ser entendida como uma medida da concentração de cargas elétricas na solução (Mendonça, Vaz e Mendonça, 2001).

A Equação 26 não foi escrita no artigo de Lewis e Randall (1921b). Eles apenas descreveram seu significado em palavras.

⁵⁹ Os próprios autores fazem questão de dizer que a expressão “solução diluída” indica somente que este princípio é completamente válido quando a diluição tende ao infinito. O limite máximo de concentração para o qual o princípio é válido deve ser determinado experimentalmente. Segundo os autores, ele varia em função da natureza dos íons, de alguns centésimos a alguns décimos de mol/kg.

⁶⁰ Anteriormente, Z era chamado de “carga” da espécie química. Entretanto, carga elétrica é uma grandeza medida em Coulombs. O ânion sulfato (SO_4^{2-}), por exemplo, tem uma carga elétrica de $-3,2 \times 10^{-19}$ C. Para evitar essa ambigüidade, optou-se por passar a chamar a “carga” do íon por “número de carga”.

Na engenharia, a força iônica é mais comumente expressa em termos de concentração molar, pela Equação 27 (Stumm e Morgan, 1981):

$$I_m = \frac{1}{2} \cdot \sum [A] \cdot Z_A^2 \quad (27)$$

Onde: I_m é a força iônica em termos de concentração molar [mol/L];

[A] é a concentração molar da espécie química A [mol/L];

Z_A é o número de carga da espécie química A.

A IUPAC (2008) aceita as duas definições de força iônica.

Em soluções aquosas suficientemente diluídas, como é o caso do lixiviado, a força iônica em [mol/L] pode ser convertida para a força iônica em [mol/kg] pela Equação 28:

$$I_m = 1000 \cdot \frac{I_m}{\rho_{H_2O}} \quad (28)$$

Onde ρ_{H_2O} é a massa específica da água [g/L].

A força iônica de soluções aquosas raramente excede 0,7 mol/L.

Na prática, como será visto a seguir, a força iônica é estimada por correlações empíricas com variáveis medidas em laboratório. Assim sendo, o erro gerado por usar a força iônica em concentração molar ao invés de molalidade é insignificante diante dos erros das medições experimentais. Por esse motivo, nas equações que envolvem a força iônica seus valores podem ser introduzidos indistintamente em mol/kg ou mol/L.

Lewis e Randall (1921b) simbolizaram a força iônica com a letra grega μ , o que ainda é usado por alguns autores. A IUPAC (2008), porém, sugere o uso da letra I como símbolo para força iônica, independentemente das unidades usadas. Assim sendo, neste texto a força iônica será simbolizada simplesmente por I , independentemente das unidades.

3.4.4.1.1 Equações para a estimativa prática da força iônica

A Equação 26 e a Equação 27 são úteis quando se deseja preparar uma solução com força iônica conhecida, ou mesmo para calcular a força iônica de uma solução que foi preparada em laboratório. O lixiviado, porém, é uma solução complexa, onde não se conhece as concentrações individuais dos diversos componentes. Então, se faz necessário lançar mão de equações empíricas que relacionam a força iônica com variáveis facilmente mensuráveis. Duas dessas equações são usualmente citadas nos livros de engenharia sanitária e ambiental: a equação de Langelier e a equação de Russell.

3.4.4.1.1.1 Equação de Langelier

Langelier (1936)⁶¹ *apud* Snoeyink e Jenkins (1980) relacionou a força iônica com a concentração de sólidos dissolvidos totais:

$$I = 2,5 \times 10^{-5} \cdot SDT \quad (29)$$

Onde SDT é a concentração de sólidos dissolvidos totais em mg/L.

Devido à importância da medida de SDT para essa estimativa, cabe fazer uma análise das metodologias disponíveis para essa medição.

Há um costume de se avaliar a concentração de sólidos dissolvidos totais pela diferença entre a concentração de sólidos totais e a de sólidos suspensos totais. Essas concentrações são medidas de acordo com os métodos 2540 B e 2540 D de APHA, AWWA e WEF (2005), respectivamente.

⁶¹ LANGELIER, W.F. The analytical control of anticorrosion water treatment. **Journal of the American Water Works Association**, v. 28, p. 1500, 1936.

Esses métodos prevêm secagem das amostras na estufa ente 103 e 105 °C. A essa temperatura perde-se muito pouca matéria orgânica por volatilização e a água de cristalização não é removida. Parte do CO₂ presente é perdido para a atmosfera e o restante dos bicarbonatos é convertido em carbonatos. Até mesmo parte da água mecanicamente presa à amostra pode permanecer, o que requer um tempo maior de secagem (APHA, AWWA e WEF, 2005). Felizmente esse último problema é muito provavelmente solucionado estabelecendo-se um tempo mínimo de secagem de 24 horas (Pereira, 2007).

Então, esses métodos quantificam o conjunto da matéria orgânica e inorgânica, excluídos os compostos que se volatilizam a essa temperatura, como parte do CO₂, compostos orgânicos voláteis e praticamente toda a amônia (segundo APHA, AWWA e WEF, 2005, todo o carbonato de amônio).

Há outro método, porém, indicado por APHA, AWWA e WEF (2005) para a medida de sólidos dissolvidos totais: o método 2540 C. Esse método prevê secagem da amostra a 180 ± 2 °C. Com esse método toda a água mecanicamente retida é eliminada, mas alguma água de cristalização pode permanecer, principalmente se houver presença de sulfatos. Com tempo suficiente, todos os bicarbonatos são convertidos em carbonatos. Os carbonatos podem se decompor parcialmente. Alguns sais de cloreto e nitrato podem ser perdidos. A matéria orgânica pode ser perdida por volatilização, mas não é totalmente destruída (APHA, AWWA e WEF, 2005).

Segundo APHA, AWWA e WEF (2005), esse método conduz a valores de sólidos dissolvidos mais próximos dos que seriam obtidos somando os diversos componentes minerais presentes na amostra. Ou seja, ele é imaginado como sendo uma medida da matéria inorgânica presente na amostra, excluídos os compostos voláteis. Embora APHA, AWWA e WEF (2005) não mencionem o caso, é possível que isso não seja válido para águas que contenham uma quantidade razoável de matéria orgânica.

É bastante provável que a concentração de SDT da Equação 29 se refira ao valor medido com o método 2540 C. O trabalho de Langelier é posterior à publicação (Howard, 1933) que mostrou que a secagem a 180 °C conduzia a melhores resultados que a secagem a 105 °C e que hoje é usada como referência por APHA, AWWA e WEF (2005). Esse trabalho foi feito a partir de análises de águas superficiais e subterrâneas, não de águas residuárias. Langelier trabalhava com águas de abastecimento e muito provavelmente teve contato com o trabalho de Howard. Este último autor também observou que as diferenças entre as medidas de sólidos dissolvidos totais e soma dos diversos constituintes minerais eram maiores nas águas que tinham maior cor. Isso indica que a secagem a 180 °C não consegue eliminar a matéria orgânica (causadora de grande parte da cor) e que portanto não é – e nunca foi - uma medida adequada para, isoladamente, quantificar o material inorgânico dissolvido em águas que contenham uma quantidade significativa de matéria orgânica. Também é importante destacar que o trabalho de Howard nada fala contra o uso da “ignição” a 550 °C para determinação da fração de sólidos fixos.

A medida de sólidos dissolvidos fixos por ignição a 550 °C (método 2540 E), portanto, talvez forneça resultados mais próximos da concentração real de matéria inorgânica em amostras que contenham muita matéria orgânica do que o método 2540 C. Segundo APHA, AWWA e WEF (2005), porém, a calcinação a 550 °C pode levar à perda por decomposição ou volatilização de alguns sais minerais. Embora toda a matéria orgânica seja eliminada, a perda de inorgânicos impediria que este método fosse uma maneira de distinguir entre matéria orgânica e inorgânica.

Van Haandel e Lettinga (1994) apresentam a equação de Langelier como sendo dada em função de SDF (sólidos dissolvidos fixos). Eles também dizem que a equação de Langelier é válida para águas com concentrações de SDF de até 1 000 mg/L. Segundo esses

autores, isto a tornaria válida para quase todas as águas de abastecimento e para o esgoto doméstico. Entretanto, se assim for, não é válida para o lixiviado.

Em face dessa controvérsia, os valores de força iônica a partir das concentrações de SDT e SDF foram avaliados e comparados com os valores da força iônica estimados pela condutividade, com vistas a determinar a validade de sua aplicação.

3.4.4.1.1.2 Equação de Russell

Russell (1976)⁶² *apud* Snoeyink e Jenkins (1980) estabeleceu uma correlação entre a força iônica e a condutividade de 13 águas diferentes, de composição bastante variada:

$$I = 1,6 \times 10^{-5} \cdot CE \quad (30)$$

Onde CE é a condutividade elétrica em $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Cumprir informar que a Equação 30 conforme apresentada em Metcalf & Eddy (2003) está incorreta.

A equação proposta por Russell (1976) *apud* Snoeyink e Jenkins (1980) está de acordo com os resultados previamente obtidos por Lind (1970)⁶³ *apud* Snoeyink e Jenkins (1980) para um grande número de águas superficiais e subterrâneas dos Estados Unidos. Cumprir citar que a condutividade das águas estudadas por Lind não ultrapassou os 1 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e a força iônica sempre ficou abaixo de 0,06.

⁶² RUSSELL, L.L. **Chemical aspects of groundwater recharge with wastewaters**. Tese de Doutorado. University of California, Berkeley, 1976.

⁶³ LIND, C.J. **Specific conductance as a means of estimating ionic strength**. U.S. Geological Survey Professional Paper 700-D, pp. D272-D280, 1970.

Em nenhuma das bibliografias consultadas foi apresentada a unidade em que a força iônica está sendo avaliada. Isto é mais uma razão para que se possa usar indistintamente seus valores em mol/kg ou mol/L.

Devido à importância das medidas de condutividade, se faz necessário detalhar esse ensaio. A condutividade é uma medida da capacidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica. A técnica de sua medição está descrita no método 2510 B de APHA, AWWA e WEF (2005). Essa capacidade depende da presença de íons, da concentração total desses íons, sua mobilidade e valência, assim como da temperatura da solução. A maior parte dos compostos inorgânicos quando dissolvidos produzem soluções que são boas condutoras de eletricidade. Por outro lado, moléculas orgânicas que não se dissociam em solução aquosa conduzem muito mal a eletricidade, ou nem sequer chegam a conduzi-la. Íons em concentrações-traço geralmente não contribuem significativamente para a condutividade total (APHA, AWWA e WEF, 2005).

Entre os íons inorgânicos responsáveis pela condutividade estão o íon amônio e o íon bicarbonato. Uma particularidade destes íons em comparação com os demais é o fato de poderem ser considerados como “íons voláteis”, pois eles podem sair da solução, sendo transferidos para a atmosfera adjacente. Isso acontece porque esses íons estão em equilíbrio com substâncias gasosas (respectivamente, amônia e gás carbônico), que podem ser absorvidos ou desorvidos pela solução em função das condições ambientais. “Íons voláteis” não contribuem para a massa de sólidos dissolvidos fixos, pois evaporam, pelo menos em parte, quando a solução é posta na estufa para secar.

Uma vez que a amônia contribui para a condutividade mas não contribui para a concentração de sólidos dissolvidos totais, independentemente do método de análise, pode ser que no lixiviado a força iônica estimada pela Equação 29 difira significativamente daquela estimada pela Equação 30. Isso foi avaliado experimentalmente durante essa pesquisa.

3.4.4.2 Coeficientes de atividade de solutos em soluções muito diluídas

Quando a solução é muito diluída, a atividade tende a ser numericamente igual à molalidade e, portanto, o coeficiente de atividade pode ser considerado igual a 1.

Os desvios em relação à idealidade começam a aparecer em soluções de eletrólitos quando a molalidade do soluto passa de 0,01 mol/kg, e em soluções de não eletrólitos quando a molalidade do soluto ultrapassa 0,1 mol/kg (Chagas, 1999).

3.4.4.3 Coeficientes de atividade de eletrólitos

Quando se trata de íons, a intensidade e o alcance das interações eletrostáticas entre eles são tão grandes que é possível que estas interações sejam as principais responsáveis pelos desvios em relação à idealidade das soluções iônicas, dominando todas as demais contribuições ao comportamento não ideal (Atkins, 1999). Os diversos modelos matemáticos que estimam o coeficiente de atividade de eletrólitos em solução são baseados em considerações eletrostáticas, acrescidas de correções empíricas.

3.4.4.3.1 Lei Limite de Debye-Hückel

Com base na predominância do efeito das interações eletrostáticas, Peter Debye⁶⁴ e Erich Hückel⁶⁵, em 1923, elaboraram uma teoria para as soluções iônicas, a qual permite o cálculo do coeficiente de atividade de um determinado íon presente em uma solução (Atkins, 1999). Essa teoria, publicada originalmente em alemão⁶⁶, se baseia em um modelo em que os cátions e os ânions estão totalmente dissociados (Chagas, 1999).

Em tese, os cátions e ânions resultantes da dissociação iônica de uma substância teriam, cada um, seu próprio coeficiente de atividade. Entretanto, não há procedimento experimental que permita separar as contribuições de cátions e ânions. O que se faz é atribuir a responsabilidade pelo comportamento não-ideal às duas espécies de íons, através da definição de um coeficiente médio de atividade (Atkins, 1999).

Para soluções muito diluídas, o coeficiente médio de atividade pode ser calculado pela Lei Limite de Debye-Hückel (Chagas, 1999):

$$\ln \gamma = -\alpha \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (31)$$

Onde: γ é o coeficiente médio de atividade [adimensional];

α é um coeficiente de ajuste [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$];

Z_+ é o número de carga do cátion;

Z_- é o número de carga do ânion;

I é a força iônica da solução [mol/kg].

⁶⁴ Petrus (Peter) Josephus (Joseph) Wilhelmus (William) Debije (Debye) (1884-1966). Engenheiro eletricitista, doutor em física e vencedor do prêmio Nobel de química em 1936. Holandês. Mudou oficialmente o nome após emigrar para os Estados Unidos.

⁶⁵ Erich Armand Arthur Joseph Hückel (1896-1980). Químico e físico alemão.

⁶⁶ DEBYE, P.J.W.; HÜCKEL, H. Zur theorie der electrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift*, v. 24, n. 9, p. 185-206, 1923.

O coeficiente α é dado por (Chagas, 1999):

$$\alpha = \sqrt{2\pi \cdot L \cdot \rho_B} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_B \cdot k \cdot T} \right)^{1,5} \quad (32)$$

Onde: L é o número de Avogadro ($6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

ρ_B é a massa específica do solvente [$\text{kg/m}^3 \equiv \text{g/L}$];

e é a carga elétrica elementar ($1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$);

ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$);

ϵ_B é a constante dielétrica relativa do solvente [adimensional];

k é a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$);

T é a temperatura absoluta [K].

Inserindo os valores numéricos das diversas constantes na Equação 32 e considerando que o solvente é a água (solução aquosa), obtém-se uma expressão simplificada para α :

$$\alpha = 1,3286 \times 10^5 \cdot \sqrt{\rho_{H_2O}} \cdot (\epsilon_{H_2O} \cdot T)^{-1,5} \quad (33)$$

Onde: α é o coeficiente de ajuste da Equação 31 [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$];

ρ_{H_2O} é a massa específica da água [$\text{kg/m}^3 \equiv \text{g/L}$];

ϵ_{H_2O} é a constante dielétrica relativa da água [adimensional];

T é a temperatura absoluta [K].

É preciso ter muito cuidado ao usar equações nas quais aparece algum valor numérico sem indicação de unidades. Muitas vezes essa quantidade não é adimensional, de modo que é absolutamente necessário que as demais grandezas sejam introduzidas rigorosamente nas unidades indicadas. No caso da Equação 33, o fator $1,3286 \times 10^5$ tem unidades de [$\text{m}^{1,5} \cdot \text{K}^{1,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}$].

A constante dielétrica relativa da água pode ser calculada pela seguinte equação, válida entre 0 e 99 °C (Lide, 2007):

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 0,72997 \times 10^{-3} \cdot T^2 - 0,79069 \cdot T + 249,21 \quad (34)$$

Onde T é a temperatura absoluta (K).

Essa constante é chamada de relativa porque é igual à razão entre a constante dielétrica absoluta e a constante dielétrica do vácuo (Lide, 2007). Portanto, é um número adimensional. A presença do produto $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_B$ na Equação 32 é justamente para fornecer o valor da constante dielétrica absoluta do solvente.

A Equação 31 recebe o nome de “lei limite” porque é válida no limite quando a concentração do composto tende a zero (diluição infinita) (Atkins, 1999). Na prática, ela vale apenas para forças iônicas muito baixas ($I < 0,005$ mol/kg), segundo Snoeyink e Jenkins (1980).

Na literatura também é freqüente a apresentação da Lei Limite de Debye-Hückel em termos de logaritmos decimais (Atkins, 1999):

$$\log \gamma = -A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (35)$$

Onde: γ é o coeficiente médio de atividade;

A é o coeficiente de ajuste [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$];

Z_+ é o número de carga do cátion;

Z_- é o número de carga do ânion;

I é a força iônica da solução [mol/kg].

A mudança de base dos logaritmos exige apenas que se mude o valor do coeficiente de ajuste, dividindo-o pelo logaritmo neperiano de 10:

$$A = \frac{\alpha}{\ln 10} \quad (36)$$

Onde: A é o coeficiente de ajuste da Equação 35;

α é o coeficiente de ajuste da Equação 31.

Considerando que a massa específica da água seja constante e aproximadamente igual a 1 000 g/L, Stumm e Morgan (1981) apresentam uma fórmula simplificada para o cálculo de A:

$$A = 1,82 \times 10^6 \cdot (\varepsilon_{H_2O} \cdot T)^{-1,5} \quad (37)$$

Onde: A é o coeficiente de ajuste [$\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$];

ε_{H_2O} é a constante dielétrica relativa da água;

T é a temperatura absoluta [K].

Observe-se que, pelas dimensões da Equação 31 e da Equação 35 a força iônica deve ser dada em [mol/kg]. Isto não fica claro na maior parte da literatura de engenharia sanitária e ambiental. Em função dos erros de estimativa não há diferença entre usar valores da força iônica em molalidade ou em concentração molar, porém isto pode levar à confusão quem queira fazer uma análise dimensional das equações e não esteja ciente desse fato.

Ainda resta um problema. A definição de coeficiente médio de atividade pressupõe que se conheça o par cátion-ânion de interesse. Isso é possível para soluções simples, de composição conhecida, onde há poucas espécies químicas. No caso de soluções complexas, de composição desconhecida, como é o caso do lixiviado, faria pouco sentido tentar estimar coeficientes médios de atividade para a multiplicidade de pares cátion-ânion possível de ser encontrada. Uma solução para este problema é o uso de coeficientes de atividade válidos para

um íon isolado, conforme apresentado por Stumm e Morgan (1981). Embora não seja uma grandeza real (não existem cátions na ausência de ânions, e vice-versa), coeficientes de atividade aplicáveis a uma única espécie iônica simplificam grandemente os cálculos e permitem boas aproximações.

A Lei Limite de Debye-Hückel pode ser modificada para permitir o cálculo do coeficiente de atividade para uma única espécie iônica da seguinte forma (modificada de Stumm e Morgan, 1981):

$$\ln \gamma = -\alpha \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (38)$$

Onde Z é o número de carga do íon e Z^2 substitui $|Z_+ \cdot Z_-|$.

Note-se que o coeficiente de atividade conforme calculado pela Equação 38 é igual para todos os íons com o mesmo número de carga. Este resultado está de acordo com as observações feitas por Brønsted (1920).

As próximas equações que serão apresentadas já estão modificadas para o cálculo dos coeficientes individuais de atividade. Caso haja interesse em se calcular a atividade de um determinado par cátion-ânion, basta substituir Z^2 por $|Z_+ \cdot Z_-|$.

3.4.4.3.2 Lei de Debye-Hückel estendida

Para forças iônicas mais elevadas, até 0,1 mol/kg, o coeficiente de atividade pode ser calculado pela Lei de Debye-Hückel estendida (IUPAC, 2008):

$$\ln \gamma = -\frac{\alpha \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (39)$$

Onde: B é um coeficiente de ajuste;

a é o parâmetro de dimensão do íon.

B é dado por (modificada de Chagas, 1999):

$$B = 2 \times 10^{-9} \cdot \sqrt{2\pi \cdot L \cdot \rho_B} \cdot \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_B \cdot k \cdot T}} \quad (40)$$

Onde: B é dado em $[\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{nm}^{-1}]$;

Demais grandezas como na Equação 32.

Mais uma vez, inserindo os valores numéricos tem-se uma expressão simplificada:

$$B = 15,903 \sqrt{\frac{\rho_{H_2O}}{\epsilon_{H_2O} \cdot T}} \quad (41)$$

Onde: B é dado em $[\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{nm}^{-1}]$;

ρ_{H_2O} é a massa específica da água $[\text{kg}/\text{m}^3 \equiv \text{g}/\text{L}]$;

ϵ_{H_2O} é a constante dielétrica relativa da água [adimensional];

T é a temperatura absoluta [K].

Considerando que a massa específica da água seja constante e aproximadamente igual a 1 000 g/L, Stumm e Morgan (1981) apresentam uma fórmula ainda mais simplificada para o cálculo de B:

$$B = \frac{503}{\sqrt{\epsilon_{H_2O} \cdot T}} \quad (42)$$

Onde B é dado em $[\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{nm}^{-1}]$.

A Equação 42 difere da originalmente apresentada por Stumm e Morgan (1981) pelo fato de B nesta última ser dado em $[\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{Å}^{-1}]$. Como a dimensão de comprimento é dada em angstroms, o numerador passa a ser 50,3 e não mais 503.

O parâmetro de dimensão (a) foi estimado para um grande número de íons. A Tabela 19 apresenta os valores de a para diversos cátions e ânions:

Tabela 19 – Valores do parâmetro a (tamanho do íon) da Equação 39

Carga do íon	Espécie química	Parâmetro a (nm)
Cátions monovalentes	Ag ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺	0,25
	K ⁺	0,3
	CH ₃ NH ₃ ⁺	0,35
	Na ⁺	0,4
	Li ⁺	0,6
Cátions divalentes	H ⁺	0,9
	Hg ₂ ²⁺	0,4
	Pb ²⁺	0,45
	Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ra ²⁺ , Sr ²⁺	0,5
	Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ , Zn ²⁺	0,6
Cátions trivalentes	Be ²⁺ , Mg ²⁺	0,8
	Al ³⁺ , Ce ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , Nd ³⁺ , Pr ³⁺ , Sc ³⁺ , Sm ³⁺ , Y ³⁺	0,9
Cátions tetravalentes	Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	1,1
Ânions monovalentes	Br ⁻ , Cl ⁻ , CN ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0,3
	BrO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , OH ⁻	0,35
	CH ₃ COO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻	0,4
Ânions divalentes	CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻	0,4
	CO ₃ ²⁻ , MoO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	0,45
	S ²⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻	0,5
Ânions trivalentes	PO ₄ ³⁻	0,4

Fonte: modificada e reduzida da Tabela II de Kielland (1937)

Esses valores foram obtidos em 1937. Seria de se esperar que houvesse algum trabalho mais recente. Entretanto, até hoje (ou, pelo menos, até 2001) essa é a única referência citada.

Atkins (1999), porém, embora admita a possibilidade de se interpretar os parâmetros B e a como uma medida do afastamento médio entre os íons, afirma que é melhor considerá-los em conjunto como um parâmetro empírico de ajustamento. Dado que o livro de Atkins é específico sobre físico-química, talvez seja melhor aceitar essa última opinião.

3.4.4.3.3 Aproximação de Güntelberg

Quando há um grande número de eletrólitos presentes, com as mais variadas cargas, Stumm e Morgan (1981) sugerem o uso da aproximação de Güntelberg.

A 298,15 K (15 °C) e tendo a água como solvente, B tem o valor de $3,282 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{nm}^{-1}$. Considerando um valor médio de a de 0,3 nm para íons monovalentes, o produto $B \cdot a$ fica aproximadamente igual a 1. Assim, eliminam-se os coeficientes B e a da Equação 39, resultando numa fórmula que não envolve nenhum coeficiente de ajuste (Chagas, 1999):

$$\ln \gamma = -\frac{\alpha \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (43)$$

Onde: Z é o número de carga do íon;

I é a força iônica da solução [mol/kg].

A Equação 43 é válida para forças iônicas de até 0,1 mol/L (Stumm e Morgan, 1981). Embora deduzida para íons monovalentes a uma temperatura de 15 °C, ela é usada para cálculos de íons de outras valências, em várias temperaturas, quando não se tem uma estimativa razoável de a (Chagas, 1999).

Outra forma de simplificar a equação de Debye-Hückel estendida é usar a convenção de Bates-Guggenheim, segundo a qual o produto $B \cdot a$ é igual a $1,5 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{kg}^{-1/2}$, para todas as temperaturas e todas as composições das soluções (IUPAC, 2008).

3.4.4.3.4 Equação de Davies

Para soluções com força iônica maior, até 0,5 mol/L, a equação de Davies, proposta em 1962, se ajusta melhor aos resultados experimentais (Stumm e Morgan, 1981). Ela é válida para temperaturas entre 20 e 30 °C (APHA, AWWA e WEF, 2005):

$$\log \gamma = -A \cdot Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - b \cdot I \right) \quad (44)$$

Onde b é um coeficiente empírico de ajuste

Davies originalmente propôs um valor de 0,3 para b . Posteriormente, outros autores, conforme dito por Stumm e Morgan (1981), sugeriram a mudança para 0,2.

A Equação 44 é uma das fórmulas que mais é apresentada com erros na literatura. Foi necessário fazer uma ampla revisão para que se tivesse certeza da correção da fórmula aqui apresentada.

Como se verá mais adiante, a equação de Davies é a mais adequada para os cálculos com lixiviado.

3.4.4.3.5 Modelo de Pitzer

Para forças iônicas acima de 0,5 mol/kg se pode usar o modelo de Pitzer, que parece ser válido para forças iônicas de até 8,0 mol/kg. É interessante observar que o coeficiente de atividade calculado por este modelo passa por um mínimo e depois volta a aumentar para forças iônicas muito altas, o que é confirmado por resultados experimentais (Mendonça, Vaz e Mendonça, 2001).

3.4.4.3.6 Avaliação global das diversas fórmulas

Em todas as fórmulas, quanto maior a força iônica menor o coeficiente de atividade. Isto acontece porque com uma maior concentração de íons na solução, mais difíceis se tornam as interações entre as substâncias que reagem (Mihelcic, 1999). Quando a força iônica tende a zero (soluções muito diluídas), o coeficiente de atividade tende a 1 e a atividade fica igual em módulo à concentração, como já comentado. Para eletrólitos, γ é sempre menor ou igual a 1.

Também a partir dessas fórmulas é possível verificar que o uso de coeficientes de atividade é tanto mais importante quanto maior for a carga do íon, pois esta é elevada ao quadrado no cálculo. Assim, algumas vezes os coeficientes de atividade dos íons monovalentes são bastante próximos de 1,0, ao passo que os dos íons di, tri e tetravalentes se afastam muito de 1,0 (Mihelcic *et al.*, 1999).

Por fim, nunca é demais lembrar que as equações apresentadas fornecem resultados apenas aproximados, mas que desde há muito (Kielland, 1937) são considerados bastante úteis quando não se exige grande exatidão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Metodologia usada para a construção da tabela com as características típicas do lixiviado de aterros brasileiros

4.1.1 Compilação de dados

Os dados para a construção da tabela com as características dos aterros brasileiros foram obtidos fazendo-se uma revisão bibliográfica focada nas publicações de autores nacionais. Foram reunidos exclusivamente dados referentes ao lixiviado bruto de aterros reais. Caso o lixiviado houvesse passado por qualquer sistema de tratamento, mesmo que sua eficiência fosse praticamente zero, os dados não eram considerados. Dados obtidos de lisímetros não foram usados porque esses estudos não conseguem reproduzir as condições reais de campo (Hamada, 1997) nem prever o comportamento de contaminantes conservativos, como cloreto e metais (El-Fadel *et al.*, 2002).

Também não foram usados dados de coletas feitas em piezômetros instalados no maciço de resíduos nem em eventuais afloramentos superficiais indesejados. Este lixiviado não passou pelas camadas mais antigas nem pela brita dos sistemas de drenagem, logo não é representativo dos lixiviados que chegam às estações de tratamento. A validade desta afirmativa foi verificada por Segura-Muñoz (2002), que observou que o lixiviado encontrado em pontos de afloramento superficial no aterro de Ribeirão Preto (SP) apresentava usualmente concentrações de metais pesados superiores às encontradas na saída do sistema de drenagem.

4.1.1.1 Fontes bibliográficas

4.1.1.1.1 Artigos de periódicos

Num primeiro momento tentou-se usar apenas artigos publicados em revistas científicas. Imaginava-se que isto daria uma segurança maior graças ao sistema de revisão por pares (*peer revision*). Infelizmente, o número de artigos publicados sobre características do lixiviado, mesmo nas revistas nacionais, é muito pequeno. Apenas 15 foram localizados. Além disso, é muito difícil para os revisores conferir os dados apresentados ou mesmo as suas unidades.

Dois exemplos podem ser citados, embora com valores modificados para evitar identificação. Num artigo, certa concentração foi escrita como sendo de 123 mg/L. Em outro, dos mesmos autores, a referida concentração estava como 1,23 mg/L. Não é fácil saber se houve um erro de digitação ou se realmente foram duas medidas diferentes, principalmente quando são apresentados dados pontuais. Felizmente um dos artigos mostrava a distribuição dos dados, de modo que se pôde identificar o valor incorreto. O segundo exemplo é de uma concentração apresentada como 1,5 mg/L num artigo e como 1,5 µg/L em outro. O dado correto foi identificado quando se teve acesso à dissertação original.

Na coleta dos artigos de periódicos científicos deve-se ressaltar a importância fundamental do Portal Periódicos da CAPES (<http://www.periodicos.capes.gov.br>), que fornece acesso gratuito aos textos completos de mais de 12 000 periódicos nacionais e internacionais. Somem-se a isso as vantagens oferecidas pela ISI Web of Knowledge, ferramenta de busca de artigos internacionais também disponibilizada pela CAPES. O acesso

aos artigos nacionais também ficou muito facilitado graças ao portal SciELO (Scientific Electronic Library Online), coordenado pela FAPESP e pela BIREME (Centro Latino-Americano e do Caribe de Informação em Ciências da Saúde).

4.1.1.1.2 Artigos publicados em congressos

O pequeno número de artigos disponíveis em periódicos indexados levou à necessidade de se buscar informações em artigos publicados em congressos. Dentro destes, a maior parte das contribuições proveio dos Congressos Brasileiros de Engenharia Sanitária e Ambiental e dos Congressos Interamericanos de Engenharia Sanitária e Ambiental. Os anais de congressos permitiram vislumbrar a grande produção científica brasileira sobre o assunto (um total de 80 trabalhos localizados), que não ganha visibilidade porque as pesquisas não são convertidas em artigos de revista. A grande maioria corresponde a resultados parciais de dissertações de mestrado e teses de doutorado, as quais, não fosse a atual política da CAPES e CNPq de exigir a disponibilização em meio digital, não poderiam ser acessadas.

Artigos de congressos normalmente apresentam mais falhas que os artigos publicados em revistas, porém não podem ser desprezados devido à grande quantidade de informações que oferecem. Cabe ao pesquisador fazer a leitura crítica destes trabalhos e extrair as informações mais seguras e importantes.

No acesso aos artigos de congressos é preciso ressaltar a importância da base de dados REPIDISCA, pertencente à BIREME, que contém referências da literatura em Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente publicada nos países da América Latina e Caribe. Também cabe ressaltar iniciativas pontuais, como a do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), que disponibiliza grande parte de suas publicações em portal próprio.

4.1.1.1.3 Teses e dissertações

O terceiro grupo de publicações utilizado foram as teses e dissertações. A principal vantagem destas obras sobre as demais é a disponibilidade dos dados brutos, pelo menos em boa parte dos casos. Quando os dados brutos não são apresentados, normalmente há gráficos que permitem observar as tendências dos fenômenos. As metodologias empregadas também costumam ser discutidas com mais profundidade. Artigos, tanto em revistas como em congressos, oferecem pouco espaço para tal detalhamento. Mais uma vez chama-se a atenção para a importância da publicação em meio digital. Das 41 teses e dissertações usadas, 27 foram de outras universidades. O acesso a elas não teria sido possível não fosse as bibliotecas digitais de teses e dissertações.

4.1.1.1.4 Livros

Livros também foram usados, em particular os editados pelo PROSAB. O longo tempo exigido para a confecção de um livro faz com que ele esteja normalmente defasado em relação aos avanços mais recentes do conhecimento, publicados em artigos. Por outro lado, esse tempo também permite aos autores do livro analisar criticamente as informações de que dispõem. Muitos artigos apresentam erros graves de método que comprometem os resultados obtidos. Em outros, as conclusões simplesmente não estão de acordo com os resultados. Os autores de livro podem levar todos estes fatos em consideração e publicar somente as informações mais seguras. Os livros, portanto, tendem a ser mais confiáveis que os artigos.

A Figura 20 apresenta a distribuição das fontes bibliográficas usadas, por tipo de publicação.

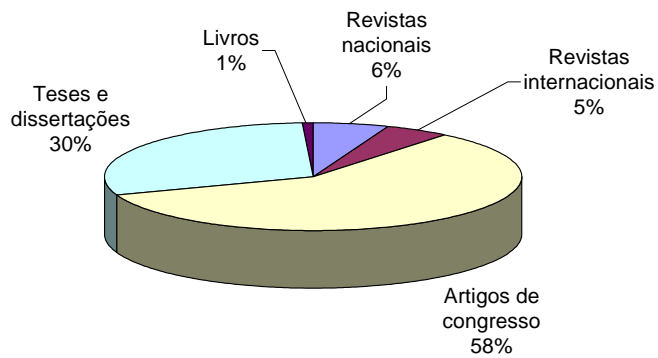


Figura 20 – Participação de cada tipo de publicação na compilação de dados usada para construir a tabela com as características típicas do lixiviado de aterros brasileiros

Independentemente do tipo de fonte usada, a responsabilidade pelo uso das informações disponíveis na bibliografia sempre é do usuário.

4.1.1.2 Relação de aterros

A Tabela 20 apresenta a relação dos aterros para os quais se obteve dados sobre as características do lixiviado.

Tabela 20 – Relação dos aterros para os quais foram encontrados dados sobre as características do lixiviado, com suas respectivas referências bibliográficas

Estado/Região	Nome do aterro	Município	Referências
Norte			
AM	Aterro de Manaus*	Manaus	Santana e Barroncas, 2007.
PA	Aterro de Perema	Santarém	Mendonça <i>et al.</i> , 2007.
TO	Aterro de Palmas*	Palmas	Naval, Cavalcante e Brito, 2003.
Nordeste			
AL	Aterro de Maceió	Maceió	Nóbrega <i>et al.</i> , 2007.
BA	Aterro Metropolitano Centro	Salvador	Fiúza <i>et al.</i> , 2000.
CE	Aterro Metropolitano Oeste	Caucaia	Capelo Neto e Mota, 1999; Facó e Santaella, 2002.
PB	Aterro Metropolitano	João Pessoa	Lôbo, 2006; Farias <i>et al.</i> , 2007; Leite <i>et al.</i> , 2007; Ribeiro <i>et al.</i> , 2007.
PE	Aterro de Aguazinha* Aterro da Muribeca	Olinda Jaboatão dos Guararapes	Melo e Jucá, 2001 Jucá, Melo e Bastos, 1997; Melo e Jucá, 2001; Paes, 2003; Santos, 2003; Santos, Kato e Florêncio, 2003; Lins, Purificação e Jucá 2004; Santos, Kato e Florêncio, 2004; Beltrão <i>et al.</i> , 2005; Lins, 2005; Lins <i>et al.</i> , 2005; Rocha, 2005; Silva <i>et al.</i> , 2005; Beltrão, 2006; Lôbo, 2006; Rodrigues Filho, 2007; Santos, Kato e Florêncio 2007; Ramos, 2008; Sá, 2008.
Centro-Oeste			
DF	Aterro do Jóquei Clube	Brasília	Palmeira, 2006.

Continua

Tabela 20 – Continuação

Estado/Região	Nome do aterro	Município	Referências
Sudeste			
ES	Aterro da Marca Construtora e Serviços LTDA	Cariacica	Couto e Braga, 2003; Couto <i>et al.</i> , 2004.
MG	Aterro de Belo Horizonte	Belo Horizonte	Alves e Lange, 2004; Machado, 2004; Amaral <i>et al.</i> , 2006; Ferreira <i>et al.</i> , 2006; Lange <i>et al.</i> , 2006; Lange e Cussioli, 2006; Amaral <i>et al.</i> , 2007a; Amaral <i>et al.</i> , 2007b; Catapreta, Batista e Simões, 2007; Ferreira, C. <i>et al.</i> , 2007a; Ferreira, C. <i>et al.</i> , 2007b; Moravia, 2007; Moravia <i>et al.</i> , 2007; Moreira, Lange e Flora, 2007.
	Aterro de Betim	Betim	Lima, 2006.
	Aterro Salvaterra	Juiz de Fora	Ferreira, J. <i>et al.</i> , 2007; Teixeira <i>et al.</i> , 2007.
	Aterro de Uberlândia	Uberlândia	Coelho <i>et al.</i> , 2002a, 2002b.
RJ	Aterro de Gericinó	Rio de Janeiro	Viana, Figueiredo e Cantanhede, 2007.
	Aterro de Gramacho	Duque de Caxias	Ferreira <i>et al.</i> , 2000 ⁶⁷ <i>apud</i> Ferreira <i>et al.</i> , 2001; Ritter, Leite e Machado, 2001; Borges, Silva e Campos, 2002; Silva, 2002; Silva <i>et al.</i> , 2003; Silva, Dezotti e Sant'anna, 2004; Bila <i>et al.</i> , 2005; Luzia <i>et al.</i> , 2005; Rodrigues <i>et al.</i> , 2005; Fernandes <i>et al.</i> , 2006; Bahé <i>et al.</i> , 2007; Campos <i>et al.</i> , 2007b; Eduardo, 2007; Viana, Figueiredo e Cantanhede, 2007; Yokoyama <i>et al.</i> , 2007.
	Aterro Morro do Céu	Niterói	Sisinno e Moreira, 1996; Sisinno <i>et al.</i> , 2000; Campos <i>et al.</i> , 2007a; Ferreira, J. <i>et al.</i> , 2007.
	Aterro de Nova Iguaçu	Nova Iguaçu	Borba, 2006; Aguiar e Vignoli, 2007.
	Aterro de Pirai	Pirai	Ferreira <i>et al.</i> , 2001; Campos <i>et al.</i> , 2002; Ferreira, 2003; Ferreira <i>et al.</i> , 2003; Ferreira <i>et al.</i> , 2005; Fernandes <i>et al.</i> , 2006.

Continua

⁶⁷ FERREIRA, J.A. *et al.* **Revisão sobre técnicas de tratamento de chorume de aterros sanitários e relato de casos no estado do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, RJ, 2000. 52 p. Relatório Técnico.

Tabela 20 – Continuação

Estado/Região	Nome do aterro	Município	Referências
SP	Aterro Bandeirantes	São Paulo	Moraes e Gomes, 1993; Rüger <i>et al.</i> , 1996; Paganini, Bocchiglieri e Lopes, 2003; Cepollina <i>et al.</i> , 2004; Moser e Alem Sobrinho, 2004.
	Aterro de Bauru	Bauru	Calças, Hamada e Giacheti, 2001; Cintra, Hamada e Castilho Filho, 2002; Silva e Segato, 2002; Mondelli, 2004; Contrera, Zaiat e Schalch, 2005; Iwai, 2005.
	Aterro de Botucatu*	Botucatu	Oliveira e Pasqual, 2004.
	Aterro Delta I A	Campinas	Clareto e Campos, 1996.
	Aterro de Dumont*	Dumont	Paschoalato, 2000.
	Aterro de Jaboticabal	Jaboticabal	Mendonça, 2003; Picanço <i>et al.</i> , 2003; Salgado, 2003; Salgado <i>et al.</i> , 2003; Picanço, 2004; Souto, 2005.
	Aterro de Limeira	Limeira	Pimentel Júnior, 1998.
	Aterro de Pau Queimado	Piracicaba	Miranda, 2005.
	Aterro de Presidente Prudente	Presidente Prudente	Garcia, Barbosa e Rizk, 2007.
	Aterro de Ribeirão Preto	Ribeirão Preto	Segura-Muñoz, 2002; Celere <i>et al.</i> , 2007.
	Aterro de Rio Claro	Rio Claro	Moraes e Bertazzoli, 2003; Moraes, 2004; Contrera, Zaiat e Schalch, 2005; Moraes e Bertazzoli, 2005.
	Aterro Santa Bárbara	Campinas	Lima, 1988.
	Aterro Santo Amaro*	São Paulo	Paganini, Bocchiglieri e Lopes, 2003.
	Aterro de São Carlos	São Carlos	Regattieri, 2003; Almeida, 2005; Souto, Povinelli e Povinelli, 2008.
	Aterro São João*	São Paulo	Paganini, Bocchiglieri e Lopes, 2003.
Aterro Vila Albertina*	São Paulo	Paganini, Bocchiglieri e Lopes, 2003.	
Sul			
PR	Aterro da Cachimba	Curitiba	Morais <i>et al.</i> , 2003; Tauchert e Peralta-Zamora, 2004; Morais, 2005; Morais e Peralta-Zamora, 2005; Morais, Sirtori e Peralta-Zamora, 2006; Tauchert <i>et al.</i> , 2006.
	Aterro de Jacarezinho	Jacarezinho	Nagalli, 2005.
	Aterro de Londrina	Londrina	Fernandes <i>et al.</i> , 2006; Hossaka, Fernandes e Silva, 2007; Maringonda Júnior e Lopes, 2007; Silva, S <i>et al.</i> , 2007.

Continua

Tabela 20 – Conclusão

Estado/Região	Nome do aterro	Município	Referências
RS	Aterro da Caturrita	Santa Maria	Gomes e Silva, 2005.
	Aterro da Extrema	Porto Alegre	DMLU, 1998 ⁶⁸ <i>apud</i> Reichert, 1999; DMLU, 2002 ⁶⁹ <i>apud</i> Fleck, 2003.
	Aterro Metropolitano Santa Tecla	Gravataí	Fleck, 2003.
	Aterro de Portão	Portão	Fernandes <i>et al.</i> , 2006.
	Aterro do Recreio	Minas do Leão	Bidone, 2008.
	Aterro São Giacomó	Caxias do Sul	Arruda <i>et al.</i> , 1996; Pessin <i>et al.</i> , 1997; Silva, 2004; Fernandes <i>et al.</i> , 2006.
	Aterro São João da Bela Vista	Passo Fundo	Ceconello, 2005.
	Aterro Três Meninas*	Porto Alegre	DMLU, 1993 ⁷⁰ <i>apud</i> Reichert, 1999.
	Aterro Zona Norte	Porto Alegre	Kuajara <i>et al.</i> , 1997; Bidone, Povinelli e Cotrim, 1997; Reichert, 1999.
	SC	Aterro de Blumenau*	Blumenau
Aterro de Chapecó*		Chapecó	Strelau, 2006.
Aterro de Curitibanos*		Curitibanos	Strelau, 2006.
Aterro do Itacorubi		Florianópolis	Cunha, 2003.
Aterro de Joinville*		Joinville	Strelau, 2006.
Aterro Metropolitano da Grande Florianópolis (Biguaçu)		Tijucas	Rita <i>et al.</i> , 2002; Prim <i>et al.</i> , 2003; Martins <i>et al.</i> , 2005; Castilhos Júnior <i>et al.</i> , 2006; Fernandes <i>et al.</i> , 2006; Strelau, 2006; Máximo, 2007; Rodrigues, 2007; Roehrs, 2007; Silva, J. <i>et al.</i> , 2007.
Aterro de Timbó*		Timbó	Strelau, 2006.
Aterro de Xanxerê*		Xanxerê	Sperry <i>et al.</i> , 2007.

* Aterros cujos dados não foram usados

A Figura 21 apresenta a distribuição geográfica dos aterros listados na Tabela 20.

Nota-se a predominância de dados provenientes das regiões Sul e Sudeste, o que é reflexo da maior atividade de pesquisa nesses estados.

⁶⁸ DMLU - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA. **Relatório de monitoramento ambiental do Aterro Sanitário da Extrema**. Porto Alegre, RS: Prefeitura Municipal de Porto Alegre, 1998. Não publicado.

⁶⁹ DMLU - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA. **Resultados do monitoramento operacional de Aterros Sanitários: 1990-2002**. Porto Alegre, RS: Prefeitura Municipal de Porto Alegre, 2002. Não publicado.

⁷⁰ DMLU - DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA. **Monitoramento do Aterro Sanitário Três Meninas**. Porto Alegre, RS: Prefeitura Municipal de Porto Alegre, 1993. Não publicado.

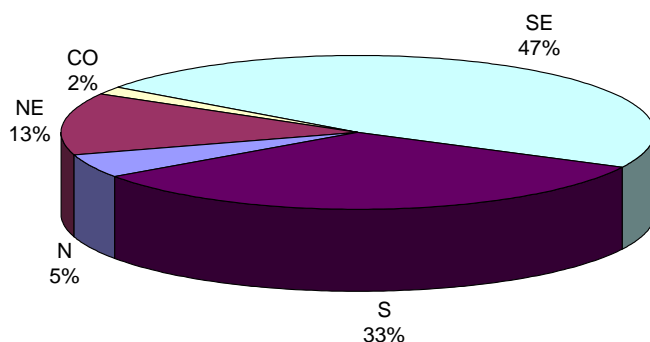


Figura 21 – Distribuição por região dos aterros cujos dados foram compilados.

4.1.1.3 Classificação das referências quanto ao tipo de dados disponíveis

As referências compiladas podem ser classificadas em cinco tipos, em termos do tipo de dados que elas disponibilizam:

Tipo 1: referências que apresentam séries históricas longas, por vezes registradas ao longo de anos, nas quais é possível ver claramente a evolução das fases do aterro;

Tipo 2: referências que apresentam séries históricas curtas, normalmente de períodos não superiores a um ano;

Tipo 3: referências que apresentam unicamente os valores mínimo, médio e máximo observados;

Tipo 4: referências que apresentam apenas valores pontuais, ou então valores médios sem indicação da amplitude de variação;

Tipo 5: referências que apresentam dados secundários (oriundos de outras publicações).

Há dois problemas no uso de referências secundárias. O primeiro é a possível ocorrência de erros na transcrição dos dados. O segundo é a possibilidade de que não se trate de uma referência secundária, mas sim terciária ou de grau maior. Por isso, a boa prática recomenda que se evite o uso de referências secundárias. Quando a informação é muito importante e não está disponível numa fonte primária, se pode então fazer uso da referência secundária, mas sempre deixando clara a possível referência original (o “*apud*”, na linguagem corrente do meio científico). Em hipótese alguma se pode usar dados de referências secundárias sem mencionar as possíveis originais. Diz-se “possíveis originais” porque é difícil determinar se ocorreram ou não os erros descritos por Pontolillo e Eganhouse (2001).

Há, porém, casos de referências secundárias cujo autor também é o autor da referência original. Isso acontece quando o autor publica dados que foram obtidos por ele mesmo mas que foram originalmente apresentados em algum relatório interno da instituição onde trabalha ou em outra fonte não publicada. Nessas situações o autor pode referenciar a si mesmo ou a instituição. Dados de órgãos governamentais publicados - com autorização – por funcionários pertencentes ao departamento que gerou esses dados também se encaixam nessa categoria. A diferença desta para as demais referências secundárias é o fato de o autor ter acesso às informações em primeira mão, minimizando a possibilidade de erros de transcrição. No primeiro caso há, por exemplo, um levantamento feito por Ferreira *et al.* (2000)⁷¹ cujos dados foram publicados em congresso em Ferreira *et al.* (2001). Um exemplo do segundo caso são os dados gerados pelo DMLU (Departamento Municipal de Limpeza Urbana de Porto Alegre, RS) referentes ao Aterro Sanitário da Extrema (Porto Alegre, RS)⁷², disponibilizados por Reichert (1999) e Fleck (2003).

⁷¹ Op. Cit. (página 236).

⁷² Op. Cit. (página 236).

4.1.2 O Critério de Chauvenet

Quando os dados brutos - ou pelo menos gráficos oriundos diretamente deles – são apresentados, nota-se com bastante freqüência a ocorrência de alguns valores experimentais que visualmente diferem do conjunto dos demais. Esses dados destoantes normalmente correspondem a valores muito elevados de algumas variáveis, embora haja casos de valores excepcionalmente baixos. As tabelas que apresentam os resumos desses resultados quase invariavelmente incluem esses dados extremos. O resultado imediato são amplitudes de variação muito grandes, que transmitem a idéia de um efluente igualmente muito variável. Entretanto, caso os dados extremos sejam efetivamente espúrios (*outliers*), então o lixiviado seria muito menos variável do que se supõe.

Dentro desse contexto surge a necessidade de determinar quais dados podem efetivamente ser considerados espúrios. Isto, porém, deve ser feito com base em critérios objetivos e bem definidos. Não basta apenas o sentimento de que o valor diverge dos demais. É preciso mostrar matematicamente que a probabilidade de que ele pertença ao conjunto de dados é suficientemente pequena para que se possa considerar que ele muito provavelmente não pertença a esse conjunto. Um método já consagrado para isso, pelo menos no âmbito da física nuclear e da engenharia elétrica, é o critério de Chauvenet.

O primeiro critério matemático para a rejeição de dados espúrios foi desenvolvido por Peirce⁷³, muito provavelmente num artigo publicado em 1852⁷⁴, de acordo com

⁷³ Benjamim Peirce (1809-1880). Matemático americano (Wikipédia).

⁷⁴ PEIRCE, B. Criterion for the rejection of doubtful observations. **Astronomical Journal**, v. 2, p. 161. Cambridge, Massachusetts, 1852.

Gumbel⁷⁵ (1958). A demonstração deste critério está baseada no cálculo de probabilidades e é apresentada por Chauvenet⁷⁶ em seu livro (Chauvenet, 1891).

O critério de Peirce, porém, não é trivial, de modo que Chauvenet apresentou outro critério, aproximado mas bastante simplificado, que permitia a rejeição de uma única observação duvidosa.

Chauvenet verificou, ainda em 1863 (primeira edição do livro), que o desvio máximo em relação à média (“erro máximo”) calculado com o uso do critério de Peirce poderia ser obtido de forma aproximada supondo que a probabilidade de ocorrência desse desvio fosse dada pela Equação 45 (Worthing e Geffner, 1943):

$$P_{desvio} < \frac{1}{2 \cdot N} \quad (45)$$

Onde N é o número de elementos da amostra (dados coletados).

Esta verificação foi feita na prática por Chauvenet, que construiu tabelas com os dois conjuntos de valores e verificou que os resultados eram essencialmente os mesmos que seriam obtidos com o uso do critério de Peirce. Ressalte-se que o critério de Peirce deve ser reaplicado para cada novo dado a ser removido, e o teste feito por Chauvenet era válido exclusivamente para o caso de remoção de um único dado.

Chauvenet partiu do princípio de que os dados (e, portanto, também seus desvios em relação à média) apresentam uma distribuição normal (gaussiana). Esta distribuição é descrita pela Equação 46, também chamada função densidade de probabilidade normal:

⁷⁵ Emil Julius Gumbel (1891-1966). Matemático alemão, um dos pioneiros da teoria dos valores extremos. Destacou-se também pelo seu ativismo político em defesa da democracia e da paz (Wikipédia).

⁷⁶ William Chauvenet (1820-1870). Matemático e astrônomo americano. Destacou-se por escrever livros texto bastante didáticos e por ser um dos fundadores da U.S. Naval Academy. A Mathematical Society of America concede anualmente o prêmio Chauvenet (Wikipédia).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (46)$$

Onde: x é o valor considerado (resultado de medida, por exemplo);

σ é o desvio padrão da população (conjunto infinito de medidas);

μ é a média da população (conjunto infinito de medidas).

A probabilidade de ocorrer um desvio de módulo maior ou igual a $|x_1 - \mu|$ é dada por:

$$P(x \geq x_1) = 2 \cdot \int_{x_1}^{\infty} f(x) \cdot dx \quad (47)$$

Ou por:

$$P(x \geq x_1) = 2 \cdot \left[1 - \int_{-\infty}^{x_1} f(x) \cdot dx \right] \quad (48)$$

A integral da Equação 48 pode ser resolvida numericamente e seus valores podem ser obtidos das tabelas da distribuição normal. Essas tabelas normalmente estão padronizadas em função da variável reduzida Z :

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (49)$$

Então, conhecendo-se a probabilidade do desvio máximo admissível (Equação 45) e substituindo-a na Equação 48 se pode obter o valor de Z com uso de uma tabela da distribuição normal. Sabendo-se Z , o desvio máximo - e conseqüentemente os valores mínimo e máximo admissíveis da variável x - pode ser calculado pela Equação 50:

$$d_{m\acute{a}x} = |x_{m\acute{a}x} - \mu| = |x_{m\acute{i}n} - \mu| = Z \cdot \sigma \quad (50)$$

Onde $d_{m\acute{a}x}$ é o desvio máximo admissível para uma medida.

Na prática se usa a média (\bar{X}) e o desvio padrão (S) da amostra, não da população.

Pode-se então rejeitar os valores que estão além dos extremos dados por:

$$\begin{aligned}x_{\min} &= \bar{X} - S \cdot Z \\x_{\max} &= \bar{X} + S \cdot Z\end{aligned}\quad (51)$$

Pode-se construir uma tabela relacionando os valores de Z para cada N, a partir da curva normal (Tabela 21). Diversas tabelas são apresentadas na literatura, com pequenas diferenças, muito provavelmente devidas à interpolação entre valores apresentados nas tabelas da curva normal.

Tabela 21 – Valores de Z em função do número de amostras (N) para a aplicação do critério de Chauvenet

N	Z	N	Z	N	Z	N	Z
4	1,54	12	2,03	20	2,24	28	2,37
5	1,65	13	2,06	21	2,26	29	2,38
6	1,73	14	2,10	22	2,28	30	2,39
7	1,80	15	2,13	23	2,30	40	2,50
8	1,85	16	2,16	24	2,31	50	2,58
9	1,91	17	2,18	25	2,33	100	2,81
10	1,96	18	2,20	26	2,35	200	3,01
11	1,99	19	2,22	27	2,36	500	3,30

A importância do número de elementos na amostra para o cálculo da probabilidade dos desvios se deve a que, quanto maior o conjunto de dados disponíveis, maior a probabilidade de apareçam valores mais afastados em relação à média, porém ainda efetivamente pertencentes à distribuição.

O critério de Chauvenet não garante que as leituras rejeitadas sejam efetivamente provenientes de erros de medida, porém é muito provável que essa seja a explicação para o desvio (Worthing e Geffner, 1943).

Chauvenet (1891) deixou claro que seu critério era válido apenas para a eliminação de um único valor duvidoso. Para eliminar um segundo valor seria necessário, segundo ele, recalcular a média e o desvio padrão (por ele chamado de *mean error*) para o novo conjunto

de dados e só então aplicar novamente o critério. O autor não estabeleceu nenhum limite para a aplicação do método. Entretanto, como a cada novo cálculo o desvio padrão diminui, é muito provável que essa aplicação sucessiva resulte na eliminação de um grande número de dados. Uma vez que não há garantia formal de que mesmo o primeiro dado eliminado esteja errado, é preferível aplicar o critério uma única vez para cada conjunto de dados, eliminando todos os valores que se encontram fora do intervalo estabelecido, independentemente de quantos sejam.

Antes de aplicar o critério de Chauvenet é importante fazer uma verificação prévia dos dados para eliminar aqueles que são evidentemente errôneos, como DBO_5 maior que DQO, sólidos totais em concentração menor que os sólidos dissolvidos, valores negativos de concentração, somas de sólidos que não conferem, etc...

O critério de Chauvenet foi tão bem sucedido que é até hoje empregado. Ross (2003) cita um considerável número de entidades que o usam, entre elas órgãos do governo americano (USEPA, U.S. Army Corps of Engineers, ATSDR), indústrias aeronáuticas (Boeing e Sikorsky) e universidades (Michigan, California, Vanderbilt, Alberta, New Haven). O critério de Peirce talvez seja melhor, conforme aponta Ross (2003), porém permaneceu no esquecimento.

4.1.3 Escolha dos aterros cujos dados foram usados para a construção da tabela com as características do lixiviado

Para a confecção da tabela foram selecionados 40 dos 56 aterros pesquisados. O requisito de seleção foi a disponibilidade de um número suficiente de informações para que se pudesse estabelecer as faixas de variação de pelo menos uma variável físico-química ou

microbiológica do aterro em questão. 16 aterros foram eliminados, com dados provenientes de 10 referências.

É interessante ressaltar que não foi feita uma combinação de todos os dados de todos os aterros para obter as faixas de variação de cada variável. Tal operação implicaria considerar *a priori* que os lixiviados são essencialmente semelhantes. Para evitar esta consideração estabeleceu-se primeiro os intervalos de variação em cada aterro e depois estes intervalos foram sobrepostos para obter as distribuições globais.

4.1.4 Eliminação das duplicidades

Uma vez escolhidos os aterros procedeu-se à eliminação de informações duplicadas. Por vezes um mesmo conjunto de dados é apresentado em mais de uma publicação do mesmo autor ou grupo de pesquisa. Essa repetição de informações por si só não constitui problema, pois um mesmo conjunto de dados pode ser usado para estudar diferentes aspectos do mesmo objeto de pesquisa. O risco existe, porém, para quem decide fazer compilações de dados e apresentar tendências gerais, como é o caso deste trabalho. Considerar uma mesma informação publicada duas vezes como se fosse resultado de dois trabalhos de investigação diferentes resulta em um peso maior deste dado particular no conjunto final. Isto provoca dois tipos de efeitos. O primeiro é a mudança nas medidas de dispersão e tendência central - uma média aritmética seria uma média ponderada disfarçada. O segundo tipo de efeito é subjetivo; o fato de um mesmo valor aparecer várias vezes pode levar o pesquisador a imaginar que ele deva estar mais próximo do valor verdadeiro, ou mesmo ser a melhor estimativa para este.

Por outro lado, há casos de dois ou mais trabalhos de um mesmo autor ou grupo, publicados na mesma época, cujos dados apresentados são bastante semelhantes, porém com pequenas diferenças. Nessa condição não é possível afirmar com segurança que os conjuntos

de dados são efetivamente os mesmos. Algum período de coleta pode ter sido incluído ou retirado. Também é possível que cada pesquisador do grupo faça suas próprias análises e com isso obtenha resultados ligeiramente diferentes de seus colegas. Essa é uma variabilidade que deve ser levada em conta. Além disso, não é possível saber se, eventualmente, há um conjunto “mais correto” que o outro. Assim sendo, optou-se por descartar somente as informações indubitavelmente duplicadas, ou seja, aquelas que apresentam exatamente os mesmos valores numéricos para mínimos, máximos e médios.

Identificado um conjunto de dados presente em duplicata, manteve-se as informações provenientes da referência mais antiga. Caso as duas fossem do mesmo ano, deu-se preferência a dissertações em detrimento de artigos de congressos. Caso as duas sejam do mesmo congresso, a ordem de preferência é a do artigo cujo primeiro autor tem maior titulação: primeiro professores, depois alunos de doutorado e por fim alunos de mestrado. Num caso extremo em que um conjunto de dados presente numa referência mais antiga está contido (exatamente) num conjunto maior de dados presente numa referência mais nova, será dada preferência a esta última. Isto facilita a conferência dos dados por parte do leitor.

Do aterro de Belo Horizonte foram eliminadas Amaral *et al.*, 2007b, Moravia *et al.*, 2007 e parte dos dados de Moreira, Lange e Flora, 2007. Do aterro de Biguaçu (SC) foi eliminada Silva, J. *et al.*, 2007. Do aterro de Gramacho, Silva *et al.* (2003) e Rodrigues *et al.* (2005). Do aterro de Jaboticabal, Picanço *et al.* (2003). Do aterro de Londrina, Hossaka, Fernandes e Silva (2007). Do aterro da Muribeca, Santos, Kato e Florêncio, (2003, 2004 e 2007). Do aterro de Rio Claro, Moraes e Bertazzoli (2003). Do aterro Salvaterra (MG), Ferreira, J. *et al.* (2007). No total, 12 referências foram descartadas neste processo.

4.1.5 Homogeneização das variáveis

A etapa seguinte foi a homogeneização das variáveis. Alguns trabalhos relatam a alcalinidade em mg/L de CO_3^{2-} ou mg/L de HCO_3^- ao invés da unidade usual, mg/L de CaCO_3 . Apenas 4 referências apresentaram dados de DQO diferenciados para amostras filtradas e não filtradas. Optou-se então por considerar os demais resultados como provenientes de amostras não filtradas. Os valores de amostras filtradas foram então descartados e os das amostras não filtradas unidos aos demais.

Quanto ao carbono orgânico, embora muitos autores digam que estão medindo carbono orgânico total, na descrição da sua metodologia consta a filtração prévia das amostras. Desse modo, o que está sendo medido é efetivamente o carbono orgânico dissolvido. Como detalhes sobre a acidificação não são dados nos capítulos de material e métodos, é possível que parte dos valores esteja superestimada, ou seja, incluindo parte do carbono inorgânico que não foi eliminado. Com base no exposto acima, optou-se por considerar todas as medidas de carbono orgânico total como sendo medidas de carbono orgânico dissolvido, fazendo-se a ressalva de que estes valores podem estar superestimados.

Medidas referidas como “amônia” também suscitam dúvidas. Com muita frequência indica-se apenas como unidade de medida o mg/L, sem especificar de qual massa se está falando. Tanto pode ser efetivamente a massa molar da amônia (17 g/L) quanto a do nitrogênio na forma de amônia (14 g/L). Nesse último caso a medida seria a de nitrogênio amoniacal. Também não fica explicitado, com raríssimas exceções, se a concentração de amônia se refere exclusivamente à amônia não ionizada (NH_3) ou se inclui o íon amônio (NH_4^+). Em particular, métodos que dependam da volatilização da amônia quantificam unicamente a espécie não ionizada. Para determinar o nitrogênio amoniacal seria preciso fazer

uma correção posterior em função do pH original ou elevar o pH da amostra a ponto de converter quase todos os íons amônio em amônia não ionizada. Dentro dessas considerações, optou-se por transformar todos os valores dados como “amônia” em nitrogênio amoniacal, considerando que esta “amônia” se refira tanto às formas ionizada quanto não-ionizada. Quando o artigo especificou claramente que se tratava exclusivamente da forma não ionizada, essa conversão não foi feita e os dados foram descartados. Valores excessivamente baixos das concentrações de nitrogênio amoniacal, oriundos provavelmente de medidas de amônia não ionizada, foram identificados e descartados com o uso do critério de Chauvenet.

Nitritos e nitratos foram convertidos para nitrogênio na forma de nitrito e nitrogênio na forma de nitrato.

“Fosfato” também é uma medida que gera dúvidas. Muitas vezes a grandeza efetivamente mensurada é o fósforo total. Sempre que houver digestão da amostra, o que se está medindo é o fósforo total, independentemente da unidade em que o resultado será expresso. Há referências que falam em medidas de ortofosfato e de fósforo total como se fossem grandezas diferentes; porém, ao se converter os valores de ortofosfato em fósforo se verifica que são a mesma grandeza, apenas com unidades diferentes. Houve somente quatro referências em que houve de fato diferenciação entre fosfato (ou ortofosfato) e fósforo total: Bidone, Povinelli e Cotrim (1997), Capelo Neto e Mota (1999), Facó e Santaella (2002) e Fleck (2003).

Todos os valores de fosfato foram supostos como sendo referentes a fósforo total, salvo quando expressamente dito em contrário, e foram convertidos para mg/L de fósforo. Houve caso em que as medidas de fosfato total, quando convertidas para fósforo, resultaram mais altas que as medidas de fósforo total. Esses resultados tiveram que ser descartados.

Valores medidos como “sódio dissolvido” foram considerados como sendo iguais aos de sódio total, visto que sais de sódio são totalmente solúveis.

4.1.6 Definição das variáveis a serem usadas

Depois de homogeneizadas as variáveis, procedeu-se à escolha de quais delas seriam usadas para a confecção da tabela final. Foram escolhidas aquelas para as quais havia dados sobre a faixa de variação em pelo menos 10 aterros. Isso excluiu algumas variáveis talvez importantes, como a concentração de coliformes totais, cor, dureza e sólidos sedimentáveis. Por outro lado, permitiu estabelecer com maior confiança os intervalos de variação das variáveis escolhidas.

É estranho que coliformes totais tenha sido eliminada (dados em 9 aterros) enquanto coliformes termotolerantes permaneceu (dados em 11 aterros). A explicação, porém, é simples: coliformes totais são, com razão, considerados uma medida menos representativa em termos de risco patogênico do que os coliformes termotolerantes. Entretanto, como visto, os coliformes termotolerantes não se prestam como indicadores no caso dos aterros sanitários.

Também foi eliminada a variável nitrogênio orgânico. Num primeiro momento se poderia pensar que, uma vez que NTK e nitrogênio amoniacal foram mantidos, o nitrogênio orgânico também deveria permanecer. Entretanto, é preciso lembrar que na maior parte das vezes os artigos fornecem apenas o intervalo de variação de cada variável. Apenas com a faixa de variação do NTK e do NAT não é possível inferir sobre a faixa de variação do N-orgânico. Apenas quando se dispunha dos dados brutos é que esse cálculo pôde ser feito.

O mesmo raciocínio vale para os SSF, SDV e SDF.

4.1.7 Definição das características do lixiviado para cada aterro

O primeiro passo no processamento dos dados referentes a um determinado aterro, provenientes de uma determinada publicação, foi aplicar o critério de Chauvenet para a eliminação de dados espúrios. Os dados foram divididos em grupos conforme a fase em que o aterro se encontrava: ácida ou metanogênica. Houve dados referentes à fase preliminar (aeróbia) e a aterros encerrados. Entretanto, por estarem disponíveis para poucos aterros, esses dados foram desconsiderados.

Quando um dado primário era eliminado, todos os dados secundários baseados nele também o eram. Por exemplo, se uma medida de sólidos suspensos totais era eliminada, também se eliminava a de sólidos suspensos voláteis, mas não necessariamente a de sólidos suspensos fixos, que é primária. É muito interessante ver que quando um dado primário era rejeitado pelo critério de Chauvenet, na maior parte das vezes o dado secundário obtido a partir dele também o era.

Uma vez filtrados os dados de cada artigo com o uso do critério de Chauvenet, passou-se ao processamento do conjunto de dados disponível para cada aterro. Este procedimento teve o objetivo de definir qual a faixa de variação de cada variável em cada aterro específico.

Uma vez que para a construção da tabela com as características do lixiviado o que importa é a dispersão dos resultados (amplitude) e não os valores médios, artigos que apresentam apenas dados pontuais não oferecem diretamente informações úteis. Para permitir algum aproveitamento desses dados, optou-se por analisar os dados pontuais como se fossem diversas medidas individuais. Os valores pontuais e médios (inclusive os das referências que apresentaram intervalo de variação) foram reunidos, formando um novo conjunto de valores que corresponderia a uma “referência virtual”. O critério de Chauvenet também foi aplicado a

estes novos conjuntos, resultando em novos valores máximos e mínimos, os quais puderam ser incluídos na análise junto aos demais intervalos.

Obteve-se então um conjunto de valores mínimos e outro de valores máximos para cada variável em cada aterro, constantes nas diversas publicações analisadas. Parte desses valores, oriundos de fontes que apresentaram o conjunto completo de dados, já havia sido submetida ao critério de Chauvenet. Entretanto, os valores provenientes de artigos que apresentavam diretamente os valores mínimo e máximo não passaram por este tratamento. Optou-se, então, por aplicar novamente o critério de Chauvenet, agora sobre o conjunto de valores mínimos e sobre o conjunto de valores máximos. Excluídos os valores considerados espúrios, o mínimo global entre os diversos valores mínimos constantes na bibliografia foi tomado como sendo o mínimo para aquela variável naquele aterro específico. Igualmente, o máximo global dentre os valores não excluídos foi tomado como o máximo para aquela variável naquele aterro.

A aplicação do critério de Chauvenet aos valores mínimos e máximos pode parecer incorreta, por duas razões. Primeiro, a distribuição dos valores extremos difere da normal. Segundo, há a recomendação de que não se aplique este critério mais de uma vez a um mesmo conjunto de dados. Quanto ao primeiro problema, todos os métodos encontrados na literatura para a remoção de valores espúrios partem do pressuposto que os dados apresentam distribuição normal. Logo, não há alternativa metodológica. Quanto ao segundo, não se está usando o mesmo conjunto de dados, uma vez que a maioria das informações são novas.

A importância dessa nova aplicação do critério de Chauvenet fica clara quando se observa alguns casos particulares. Por exemplo, no caso do aterro Bandeirantes, o maior valor entre os máximos de DBO era de 30 000 mg/L. Com a aplicação do critério de Chauvenet este valor foi eliminado, passando a ser válido o segundo maior entre os máximos, que era de 13 000 mg/L. Esse segundo valor corresponde a menos da metade do primeiro, o que é um

indicativo forte de que aquele muito provavelmente era um valor espúrio. Outro exemplo, ainda no aterro Bandeirantes, é referente às concentrações de nitrito. O maior valor máximo era de 526 mg/L. Ele foi eliminado graças ao critério de Chauvenet. O segundo maior valor máximo era de 40 mg/L, menos de 10 % do anterior. Mais uma vez, provavelmente tratava-se de dado espúrio.

Algumas vezes o critério de Chauvenet não eliminou valores que em princípio pareciam espúrios. No aterro Bandeirantes, o menor valor mínimo da concentração de NAT era de 62 mg/L. O segundo menor valor mínimo era de 1 316 mg/L. 62 mg/L muito provavelmente é um valor espúrio; entretanto, pelo critério de Chauvenet ele não pôde ser considerado espúrio e, portanto, foi mantido. Pelo menos ficou coerente com o mínimo obtido para o NTK (80 mg/L).

Ao final desta etapa obteve-se, para cada aterro, a faixa de variação de cada variável nas fases ácida e metanogênica.

4.1.8 Construção da tabela com as características do lixiviado dos aterros brasileiros

Os valores mínimos e máximos de cada variável, em cada fase, referentes aos diversos aterros, foram reunidos em conjuntos separados. Para os conjuntos de valores mínimos se encontrou o mínimo global e os valores referentes aos percentis 10 e 20 %. O valor correspondente ao percentil 10 % significa que em 90 % dos aterros os valores daquela variável estarão acima dele. O percentil 20 %, por sua vez, indica que em 80 % dos aterros os valores estarão acima deste. Procedimento semelhante foi aplicado aos conjuntos de valores máximos, para os quais se identificou o máximo global e os percentis 80 e 90 %.

Tal especificação permite que o usuário da tabela tenha uma melhor noção sobre a possibilidade de uma determinada variável atingir certo valor. Tabelas apenas com mínimos e máximos não dão uma idéia da distribuição de valores dentro desse intervalo. Igualmente, tabelas com “valores típicos” usualmente não informam o quão típicos são esses valores. Se o leitor quiser saber qual o intervalo em que há 80 % de probabilidade de se encontrar um determinado valor basta considerar como limites o percentil 10 % dos mínimos e o percentil 90 % dos máximos.

Os valores foram arredondados de modo a facilitar a visualização das quantidades envolvidas. Em tabelas desse gênero a precisão numérica tem menor importância do que a ordem de grandeza.

O fato de haver muito mais dados referentes a aterros na fase metanogênica fez com que houvesse poucos dados para diversas variáveis na fase ácida. Para permitir a comparação entre as fases, as informações para a fase ácida foram mantidas. Entretanto, os percentis 10 e 90 % foram calculados apenas para as variáveis para as quais se dispunha de 10 ou mais conjuntos de dados, e os percentis 20 e 80 % para as variáveis que apresentavam 5 ou mais conjuntos de dados. Para conjuntos menores se usou apenas os valores máximo e mínimo.

Conseguiu-se apresentar as faixas de variação para 25 variáveis do lixiviado. A tabela final, resultante de todo esse procedimento, está apresentada no capítulo de resultados.

4.2 Efeito das células mais antigas no tratamento do lixiviado proveniente das células mais recentes

Para comprovar que não há efeito significativo das células mais antigas sobre o lixiviado produzido pelas mais recentes é preciso mostrar que as características do lixiviado sejam semelhantes às da fase ácida até o encerramento da operação do aterro (final da disposição de resíduos). Esta verificação fica na dependência da disponibilidade de dados ao longo de todo o período de operação, ou pelo menos por um período suficientemente longo, englobando as fases ácida e metanogênica estável (quando ocorrer). Também é preciso dispor de dados de vários aterros para evitar que os resultados se refiram a um caso particular. Portanto, usaram-se dados publicados na literatura, exclusivamente referentes a aterros brasileiros. Aos conjuntos de dados aplicou-se o Critério de Chauvenet para a eliminação de valores espúrios.

4.3 Compostos orgânicos específicos encontrados no lixiviado de aterros brasileiros

Os estudos brasileiros foram publicados nos trabalhos de Nascimento Filho, Mühlen e Caramão (2000 e 2001), Borges, Silva e Campos (2002), Pereira Netto *et al.* (2002), Freitas *et al.* (2004), Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2005), Strelau (2006) e Moravia (2007). Estes sete grupos de pesquisa identificaram um total de 288 substâncias diferentes em amostras provenientes de 13 aterros. Com o objetivo de avaliar os resultados obtidos por estes autores, todas as substâncias encontradas foram reunidas numa única tabela (Apêndice A). Os números de registro CAS e as massas moleculares das substâncias foram obtidos em Linstrom e Mallard (sd).

4.4 Metais no lixiviado dos aterros brasileiros

Foram localizadas três publicações que apresentavam séries temporais de metais e outros elementos químicos longas o suficiente para abarcar as fases ácida e metanogênica: Pessin *et al.* (1997), Silva (2004) e Borba (2006). Aplicou-se o Critério de Chauvenet aos dados fornecidos nesses trabalhos para eliminar dados espúrios. Por fim, a variação ao longo do tempo foi comparada aos comportamentos típicos dos diversos tipos de componentes do lixiviado.

4.5 Arraste de amônia

Para o estudo do arraste de amônia foi feita uma série de experimentos em batelada usando torres de arraste.

4.5.1 Lixiviado

O lixiviado usado nos experimentos foi obtido no aterro sanitário do município de São Carlos (SP). Era coletado na extremidade do sistema de drenagem, antes de entrar no conjunto de lagoas. Para cada batelada coletava-se uma nova amostra de lixiviado. Uma vez que as características desse lixiviado variaram de uma amostra para a outra, não será apresentada uma tabela específica com as características do lixiviado bruto. Os dados referentes a cada batelada podem ser encontrados nas tabelas do Apêndice B.

4.5.2 Torres de arraste (construção e operação)

A Figura 22 apresenta um esquema das torres de arraste. As duas torres foram montadas com peças de tubulação de PVC linha esgoto série normal, encontradas facilmente no comércio de instalações hidráulicas (Figura 23).

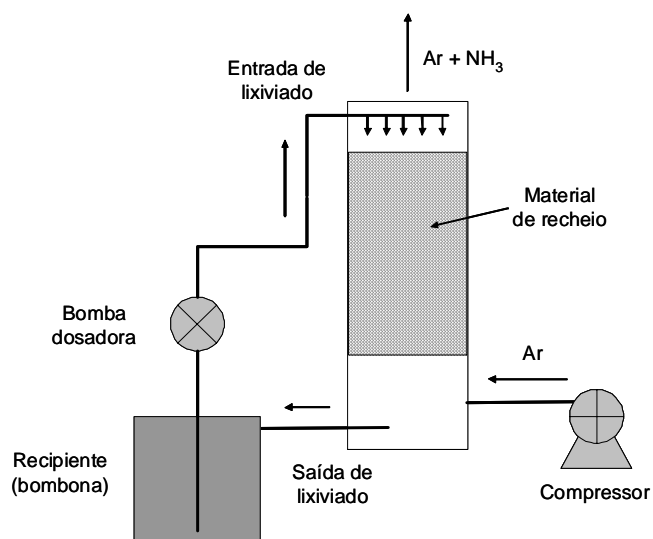


Figura 22 – Esquema das torres de arraste



Figura 23 – Torres de arraste



Figura 24 – Fundo falso (suporte do recheio)

A parte de baixo das torres consistiu de um Tê sanitário de 150 x 100 mm. Na parte superior do Tê foi adaptada uma grelha (ralo de banheiro) de 150 mm, com a finalidade de suportar o recheio, funcionando como fundo falso (Figura 24). A extremidade inferior foi fechada com Cap de 150 mm, ao qual foi adaptado um espigão metálico que permitia a conexão a uma mangueira, servindo para a saída do líquido. Nas torres em que foi injetado ar, a extremidade lateral do Tê também foi fechada, com um Cap de 100 mm ao qual foi adaptado espigão metálico para receber a mangueira vinda do compressor.

A parte superior das torres consistiu de um tubo de PVC diâmetro 150 mm com 1,20 m de comprimento. A extremidade superior foi deixada aberta para a atmosfera.

O leito recheado ocupava uma altura de 1 m. O material de recheio consistiu de anéis tipo “*Raschig*”, feitos de polietileno corrugado, com diâmetro externo de 25 mm e interno de 20 mm (Figura 25 e Figura 26). Esses anéis foram manufacturados a partir de eletrodutos (“conduítes”) de linha popular. Essa escolha foi feita por já terem sido usados com sucesso como meio suporte nos trabalhos de Souto (2005) e Carneiro (2005).

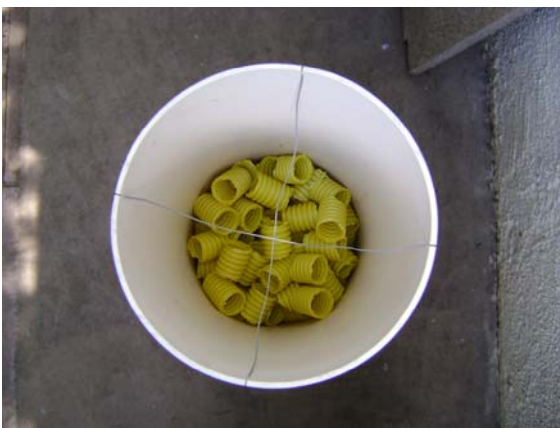


Figura 25 – Material de recheio colocado dentro da torre



Figura 26 – Detalhe dos anéis de Raschig corrugados

O lixiviado era introduzido na parte superior da torre através de um dispositivo que permitia uma distribuição razoavelmente homogênea sobre o material de recheio. (Figura 27 e

Figura 28). O ar era injetado logo abaixo do fundo falso, de modo que a torre operava em sistema de contracorrente.



Figura 27 – Distribuidor de vazão (vista superior)



Figura 28 – Distribuidor de vazão (vista inferior)

As torres operaram em regime de batelada. Uma quantidade determinada de lixiviado (usualmente entre 15 e 17 L) era colocada em um recipiente plástico de 20 L (“bombona”), do qual era bombeada com auxílio de uma bomba dosadora do tipo diafragma. O retorno do líquido ao recipiente era feito por gravidade (Figura 29). Os pontos de bombeamento e retorno eram colocados o mais afastado possível entre si para minimizar curtos-circuitos.



Figura 29 – Sistema de recirculação empregado nas torres de arraste



Figura 30 – Compressor de ar ligado à torre

O ar era introduzido com auxílio de um compressor de ar marca Schultz, modelo MS 2,6, com 1 estágio (Figura 30).

A grandeza de interesse para o processo é a razão entre as vazões de ar e de líquido e não os valores individuais destas. Considerando que é muito mais fácil variar e controlar as vazões das bombas do que a vazão do compressor, optou-se por manter esta última constante (cerca de 1,1 L/s) e alterar somente a vazão de lixiviado.

O lixiviado era colocado nas bombonas de litro em litro, medido em proveta de vidro de 1 000 mL. Quando as duas torres eram operadas em paralelo, era preciso garantir que o lixiviado nas duas bombonas tivesse as mesmas características. Para isso, o lixiviado chegado do aterro era despejado em um balde de PEAD com 50 L de capacidade e homogeneizado com auxílio de uma haste de PVC. Então, colocava-se sucessivamente 1 L de lixiviado em cada bombona. O lixiviado era mantido sob agitação para garantir sua homogeneidade.

A calibração das bombas era feita com o sistema montado. Media-se, em proveta de 1 000 mL, o volume de lixiviado que saía da torre no intervalo de 1 min. Uma vez obtida a vazão desejada, repetia-se mais duas vezes a medida. Caso os resultados variassem menos de 5 % entre si, aceitava-se como válida a média das três avaliações.

Para corrigir o efeito da concentração provocada pela evaporação da água, coletava-se volumes definidos de amostra (usualmente 500 mL) e, ao final da batelada, media-se o volume que permanecia dentro da bombona. A diferença entre o volume inicial e a soma dos volumes das amostras correspondia ao volume perdido por evaporação.

4.5.3 Etapas experimentais

Os experimentos de arraste de amônia foram divididos em quatro etapas.

Na primeira etapa foram operadas duas torres, uma com vazão de lixiviado de 155 mL/min e a outra com vazão de 510 mL/min. Essas vazões foram escolhidas por serem as máximas fornecidas pelas bombas disponíveis. Esta etapa foi executada para verificar o efeito da variação da vazão de lixiviado na eficiência da remoção de amônia. Não foi feita aeração forçada.

Na segunda etapa também foram operadas duas torres, sendo que uma delas recebeu aeração forçada com vazão de ar de 1,1 L/s. Ambas as torres operaram com vazão de lixiviado de 350 mL/min. O objetivo desta etapa foi verificar o efeito da injeção de ar sobre o arraste da amônia.

Na terceira etapa operou-se uma única torre, dotada de aeração, em duas bateladas. A primeira batelada foi executada com vazão de lixiviado de 350 mL/min e a segunda com vazão de 300 mL/min. O objetivo desta etapa foi fazer o acompanhamento diário da torre, o que não havia acontecido na etapa anterior. Dado que os resultados foram muito similares, serão apresentados somente aqueles referentes à segunda batelada.

Na quarta e última etapa estudou-se o efeito da elevação do pH sobre o arraste de amônia. Operou-se uma única batelada com lixiviado cujo pH foi elevado para 12. A alcalinização foi feita mediante adição de Ca(OH)_2 (cal hidratada). O lodo foi separado por sedimentação e a batelada foi executada com 10 L do sobrenadante.

4.5.4 Medida das variáveis físico-químicas

Ao longo de cada batelada foram feitas medidas de diversas variáveis físico-químicas. A frequência de medição dependeu da velocidade do processo. Nas bateladas em que não houve aeração forçada, as medidas eram semanais. Nas demais, as medidas eram feitas diariamente. Quando houve o aumento do pH pela alcalinização, amostras eram coletadas duas vezes ao dia. A Tabela 22 lista os métodos usados. Algumas dessas análises requerem um maior detalhamento, o que será feito a seguir.

Tabela 22 – Métodos usados para a medição das diversas variáveis físico-químicas avaliadas ao longo da operação das torres. Os códigos se referem aos apresentados em APHA, AWWA e WEF (2005).

Variável	Unidade	Método
pH	-	4500-H ⁺ B
Alcalinidade total	mg/L de CaCO ₃	2320 B
Condutividade	μS/cm	2510 B
DQO	mg/L de O ₂	5220 D
NTK	mg/L de N	4500-N _{org} C
NAT	mg/L de N	4500-NH ₃ C
N-NO ₂ ^{-a}	mg/L de N	4500-NO ₃ ⁻ I
N-NO ₃ ⁻	mg/L de N	4500-NO ₃ ⁻ I
Carbono ^b	mg/L de C	5310 B
Sólidos totais	mg/L	2540 B
Sólidos suspensos totais	mg/L	2540 D
Sólidos fixos	mg/L	2540 E

^a Apresentado em conjunto com o método de nitrato por análise de injeção de fluxo (FIA);

^b Válido para as diversas formas do carbono (orgânico, inorgânico e volátil – “*purgeable*”).

4.5.4.1 Medidas de carbono

A experiência deste trabalho de pesquisa mostrou que deve haver um preparo diferenciado das amostras de lixiviado antes de serem injetadas no equipamento de COT.

O princípio da medição de COT é a oxidação e conversão de toda a matéria orgânica presente na amostra em CO₂, o qual é lido pelos sensores. Assim sendo, carbono inorgânico eventualmente presente na amostra, na forma de bicarbonatos, carbonatos ou mesmo de CO₂

propriamente dito, também será incluído na medida. É preciso, portanto, eliminá-lo previamente. Para isso, APHA, AWWA e WEF (2005) recomenda que o pH seja diminuído até 2, o que converte bicarbonatos e carbonatos em CO₂. Em seguida, faz-se a remoção do CO₂, seja mediante vácuo, seja mediante arraste com ar isento de gás carbônico (borbulhamento).

A acidificação das amostras é procedimento corriqueiro. Entretanto, isso costuma ser feito adicionando-se gotas de ácido concentrado. Isso é suficiente para acidificar amostras de esgoto sanitário, mas não para o lixiviado, que tem alcalinidade muito elevada. Para este é preciso fazer a acidificação num béquer, controlando-se o pH à medida que se adiciona o ácido. Para amostras diluídas na razão 1:10, era necessário mais de 1 mL de ácido clorídrico 1 N para levar o pH até 2,0 ou ligeiramente abaixo, em amostras de 50 mL.

Outra dificuldade é o fato de que os ácidos húmicos tendem a coagular e flocular em pH baixo. Mesmo sem agitação, em poucas horas há a formação de flocos suficientemente grandes para prejudicarem o equipamento. A remoção destes flocos, por centrifugação ou filtração, não é indicada, pois nesse caso se estaria removendo parte do carbono que deveria ser lido. Então, uma vez acidificada, a amostra deve ser imediatamente levada para análise.

Também é preciso considerar que compostos orgânicos voláteis podem ser removidos no momento do arraste do gás carbônico. Essa parcela é denominada por APHA, AWWA e WEF (2005) como “*purgeable carbon*”.

O maior cuidado na preparação das amostras traz consigo, porém, uma significativa vantagem: a possibilidade da quantificação das frações de carbono orgânico (não volátil), inorgânico e compostos orgânicos voláteis. Isso pode ser feito analisando alíquotas preparadas de três maneiras diferentes. Uma alíquota não acidificada e não submetida a arraste oferecerá como resultado a soma destas três parcelas, ou seja, o carbono total presente na amostras (forma de preparo A). Uma alíquota não acidificada mas submetida a arraste resultará na

medida de carbono inorgânico e orgânico não volátil (forma de preparo B). O carbono inorgânico presente na forma de CO₂ poderia eventualmente ser removido; entretanto, nas condições de pH dos ensaios, normalmente acima de 8, a fração de CO₂ é muito pequena, podendo ser desprezada. Nos casos em que o pH original é ácido é preciso se avaliar com mais cuidado o efeito do borbulhamento sem acidificação. Por fim, uma alíquota acidificada e submetida a arraste fornecerá a medida de carbono orgânico não volátil, o COT propriamente dito (forma de preparo C). A diferença entre os valores de A e B corresponde aos compostos orgânicos voláteis e a diferença entre B e C ao carbono inorgânico.

4.5.4.2 Medidas de sólidos

Nas medidas de sólidos totais se usou o tempo de secagem de 24 horas, conforme sugerido por Pereira (2007).

A fração de sólidos suspensos totais no lixiviado estudado sempre foi inferior a 2 % dos sólidos totais, sendo normalmente inferior a 1 %. Assim sendo é válido usar diretamente as medidas de sólidos totais como sendo equivalentes às medidas de sólidos dissolvidos totais.

APHA, AWWA e WEF (2005) mencionam a possibilidade de volatilização de substâncias inorgânicas na análise de sólidos fixos, resultando em valores subestimados. Esse problema foi resolvido no trabalho de Lima *et al.* (2007). Estes autores estudaram a decomposição térmica da fração liofilizada do lixiviado do aterro de Araraquara (SP). O processo de liofilização elimina toda a água da amostra, restando apenas os sólidos. A curva de decomposição térmica mostrou quatro patamares. O primeiro, a 40 °C, correspondeu à perda da umidade ainda restante. O segundo, a 195 °C, à desidratação completa da amostra. O terceiro, a 550 °C, à decomposição das substâncias orgânicas complexadas com metais. O

último, a 700 °C, foi atribuído à decomposição dos carbonatos, principalmente CaCO_3 , oriundos da decomposição térmica dos complexos metal - matéria orgânica. Com isso fica evidenciado que a calcinação convencional a 550 °C não volatiliza o material inorgânico.

4.5.4.3 Medidas de condutividade

Antes e depois das medidas de condutividade o eletrodo era limpo com um banho em solução de HCl 5 % por 1 hora, sendo em seguida calibrado.

4.5.5 Análises de regressão

Em alguns casos, como por exemplo nos gráficos de carbono e nitrogênio orgânicos, não foi possível determinar por simples inspeção visual se havia ou não variação significativa das concentrações. Assim sendo, foram feitas análises de regressão linear simples entre as variáveis concentração e tempo. Com isso foi possível determinar se o coeficiente angular da reta de regressão (que determina a tendência de variação ao longo do tempo) era ou não significativamente diferente de zero.

4.6 Efeito do cloreto sobre a DQO

Para avaliar o efeito do cloreto sobre as medidas de DQO preparou-se uma solução estoque de cloreto de potássio com concentração de cloreto igual a 10 g/L. Optou-se pelo uso do KCl ao invés do NaCl pelo fato de o primeiro ser menos higroscópico. Uma quantidade de

KCl sólido foi colocada em uma Placa de Petri e deixada 24 h na estufa a 105 °C para eliminar alguma possível umidade residual. A massa necessária de KCl para 1 L de solução foi pesada em balança analítica com precisão 0,01 mg e transferida quantitativamente para um béquer com auxílio de um vidro de relógio. Após a dissolução do sal, a solução presente no béquer foi transferida também de forma quantitativa para um balão volumétrico de 1 L.

Para a medida da DQO foram preparadas soluções com 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 g/L de Cl⁻ por diluição da solução estoque. O máximo de 2,5 g/L foi adotado porque APHA, AWWA e WEF (2005) estabelece essa concentração como sendo o valor limite para o qual a influência do cloreto pode ser minimizada pelo sulfato de mercúrio. Todos os demais procedimentos seguiram o prescrito em APHA, AWWA e WEF (2005).

Para avaliar o efeito combinado do cloreto com a matéria orgânica foram preparadas soluções com misturas de cloreto (0, 1 e 2 g/L) e lactose (0, 0,25 e 0,5 g/L). O preparo da solução de lactose foi feito de modo análogo ao da solução de cloreto. Mediu-se a DQO, em duplicata para todas as combinações de concentração.

4.7 Medidas de sólidos por centrifugação

Alguns autores, como Máximo (2007), optaram por estimar a concentração de sólidos dissolvidos fazendo ensaio de sólidos em amostras submetidas à centrifugação. Isto se baseia na idéia de que os sólidos suspensos podem ser integralmente removidos no processo, dado que isso muitas vezes é usado na preparação de amostras. Entretanto, este procedimento não consta em APHA, AWWA e WEF (2005) e, portanto, necessita ser validado.

No presente trabalho de pesquisa testou-se o efeito da centrifugação na medida de sólidos totais. Diversas alíquotas de uma mesma amostra foram submetidas à centrifugação,

em 3 000 RPM, por tempos diferentes: 20, 40 e 60 minutos. Usou-se cubetas plásticas de 100 mL de capacidade, para permitir um volume suficiente de amostra. A centrífuga comportava seis cubetas, obtendo-se assim alíquotas de cerca de 200 mL para cada tempo.

Em seguida fez-se análise de sólidos totais dessas alíquotas, em duplicata, acrescidas de uma alíquota não submetida à centrifugação. Caso os sólidos totais possam ser removidos significativamente por centrifugação, os valores de sólidos devem diminuir com o aumento do tempo de centrifugação. Para confirmar o efeito de remoção de sólidos suspensos foram feitas medidas de turbidez das amostras. Os ensaios foram repetidos para confirmação dos resultados.

4.8 Força iônica do lixiviado

A maior parte dos livros de engenharia sanitária apresenta o conceito de atividade, mas em seguida afirma que, para soluções diluídas, a atividade é aproximadamente igual à concentração. Então, não seria necessário usar a atividade nos cálculos “ambientais”, pois as soluções poderiam ser consideradas diluídas. As equações de equilíbrio são escritas em função das concentrações, e muito raramente se discute a validade da hipótese de que as águas estudadas se comportam como soluções ideais, de diluição infinita. Isto talvez seja correto no caso de águas doces ou mesmo esgoto sanitário, mas efetivamente não é o caso do lixiviado.

Como o lixiviado é uma solução complexa, sua força iônica precisa ser estimada por relações empíricas (Equação 29 e Equação 30). Entretanto, como já visto, os resultados fornecidos por uma e outra podem diferir significativamente devido à influência da amônia. Esse efeito foi avaliado neste trabalho de pesquisa.

4.9 Desenvolvimento de larvas de insetos

Diversos insetos passam parte do seu ciclo de vida no ambiente aquático. Este é o caso de larvas de mosquito e de algumas moscas e mariposas. Dado que mosquitos e moscas podem ser vetores de doenças, faz sentido verificar a possibilidade destes animais se desenvolverem nas lagoas de lixiviado.

Para este teste, frascos de vidro preenchidos com o lixiviado bruto do aterro sanitário de São Carlos (SP) foram deixados junto a locais onde havia, sido identificadas larvas de mosquito, em particular de *Aedes aegypti*, transmissor da dengue. Em cada ponto era deixado um frasco apenas com lixiviado e outro com lixiviado e o mesmo material de recheio usado nas torres. Os frascos eram monitorados diariamente para verificar o aparecimento de larvas.

A confirmação de que se tratava de larvas de mosca foi feita ao se cultivar algumas das larvas em recipientes vedados com tela, que impediam nova deposição de ovos. Nos primeiros testes as larvas não atingiram o estado de pupa. Isso foi atribuído à ausência de um substrato acima do nível d'água onde elas pudessem empupar. Corrigido o problema com a colocação de restos de frutas (que também serviram como alimento), houve a formação das pupas e o aparecimento dos adultos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Uso e validação do Critério de Chauvenet*

O critério de Chauvenet foi aplicado a centenas de conjuntos de dados ao longo dessa pesquisa. Não faz sentido apresentar os resultados de cada caso em particular. Sendo assim, será apresentado apenas um exemplo, com finalidade ilustrativa.

O exemplo a ser usado serão as medidas de chumbo nos aterros da Muribeca (Jaboatão dos Guararapes, PE) e de João Pessoa (PB) apresentadas por Lôbo (2006). A Tabela 23 apresenta os dados brutos.

Tabela 23 – Medidas de chumbo no lixiviado dos aterros da Muribeca (PE) e de João Pessoa (PB). Todos os valores em mg/L.

Mês de coleta	Muribeca	João Pessoa
Janeiro/04		0,6
Março/04	0,8	0,15
Junho/04	0,25	0,9
Setembro/04	0,25	0,4
Novembro/04	0,4	0,3
Janeiro/05	0,9	1,2
Fevereiro/05	0,06	0,06
Maio/05	4,22	3,69
Junho/05	0,06	0,4
Julho/05	0,06	1,8

Fonte: Lôbo (2006).

Nota-se que os valores de maio de 2005 diferem bastante dos demais. A Figura 31 ajuda a visualizar o ocorrido. Apesar de a discrepância ser aparente, não é possível dizer, na ausência de outras informações, que esses resultados não estão corretos. Isto causou dificuldades para Lôbo (2006) interpretar seus resultados.

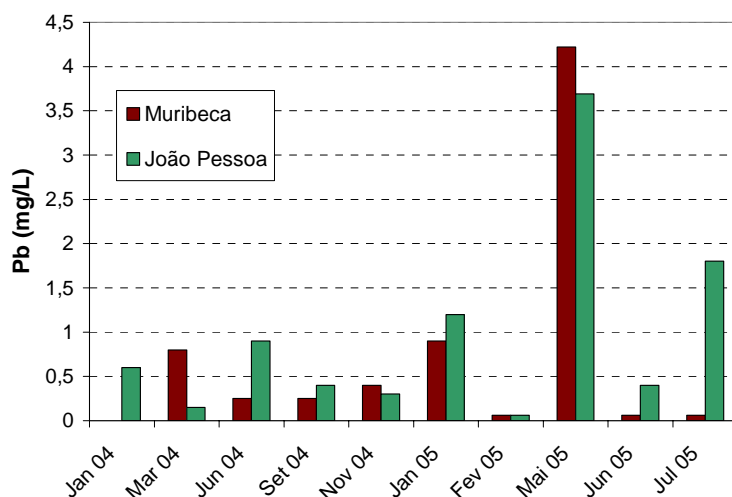


Figura 31 – Concentrações de chumbo encontradas nos aterros da Muribeca (Recife, PE) e João Pessoa (PB). Dados brutos obtidos de Lôbo (2006).

É muito pouco provável que um mesmo fenômeno tenha acontecido ao mesmo tempo em dois aterros diferentes, localizados em estados diferentes, e tenha resultado em efeitos semelhantes. O critério de Chauvenet ajuda a resolver esse dilema, mostrando que aqueles dados são provavelmente espúrios. A Tabela 24 apresenta o cálculo dos valores limites para as concentrações de chumbo, de acordo com este critério.

Tabela 24 – Estatísticas para a aplicação do critério de Chauvenet aos dados da Tabela 23

Valores para o cálculo	Muribeca	João Pessoa
Mínimo	0,06	0,06
Média	0,78	0,95
Máximo	4,22	3,69
Desvio padrão	1,33	1,10
Número de amostras	9	10
Z limite de Chauvenet	1,91	1,96
Limite inferior	-1,76	-1,20
Limite superior	3,31	3,10

Da Tabela 24 se tem que ambos os valores máximos estão acima do limite máximo admissível segundo o critério de Chauvenet. Eles podem, assim, ser eliminados como espúrios. A Figura 32 apresenta o conjunto de dados já depurado. A escala vertical foi mantida idêntica à da Figura 31 para facilitar a visualização.

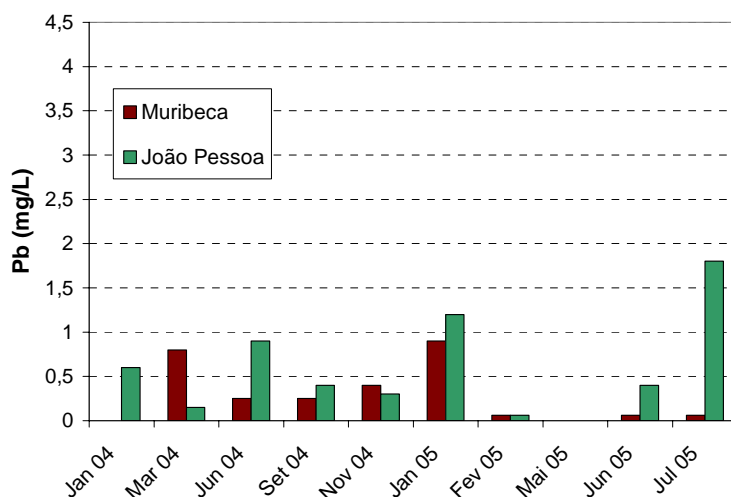


Figura 32 - Concentrações de chumbo encontradas nos aterros da Muribeca (Recife, PE) e João Pessoa (PB), após a eliminação dos dados espúrios com auxílio do Critério de Chauvenet. Dados brutos obtidos de Lôbo (2006).

É possível que os extremos observados em maio de 2005 sejam resultado de algum problema no equipamento ou nos procedimentos de preparo da amostra no momento de sua análise (que deve ter sido conjunta). É pouco provável que tenha acontecido a mesma falha de amostragem nos dois aterros.

Este exemplo também permite ilustrar o efeito dos valores espúrios nos intervalos de variação das variáveis. Não eliminá-los implicaria na consideração de que as concentrações de chumbo, no Aterro da Muribeca, variavam entre 0,06 e 4,22 mg/L. A aplicação do critério de Chauvenet mostrou que essa faixa de variação muito provavelmente era de 0,06 a 0,9 mg/L. O valor espúrio era mais de 4 vezes maior que o possivelmente correto. Em alguns casos, como no cobre no aterro São Giácomo, essa diferença chegou a 10 vezes.

Isso mostra que problemas desse gênero podem ser os responsáveis pelas grandes faixas de variação observadas na literatura para diversos processos e efluentes, notadamente o lixiviado.

Cabe também discutir o risco do critério de Chauvenet eliminar um grande número de dados, haja vista a citada grande amplitude de variação. Para isso se fez uma estatística do número de dados eliminados em cada conjunto de dados brutos.

O critério de Chauvenet foi aplicado a 834 conjuntos de dados brutos. A Figura 33 mostra que em 56 % dos conjuntos não havia valores espúrios a serem eliminados. Em 96 % dos casos, o critério de Chauvenet eliminou no máximo 1 dado. Isso mostra que é muito pequeno o risco de que o uso do critério de Chauvenet leve a uma alteração substancial da massa de dados.

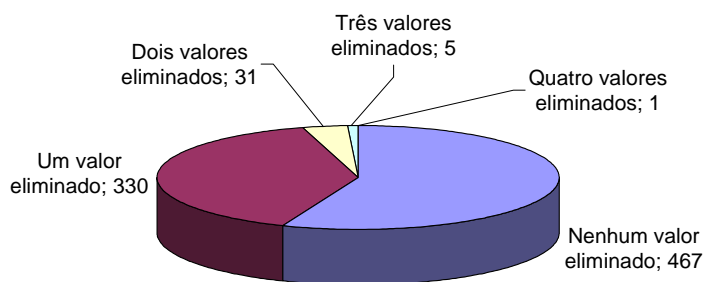


Figura 33 – Número de dados eliminados em cada aplicação do critério de Chauvenet

5.2 Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros

As tabelas a seguir apresentam os resultados da compilação e processamento dos dados de diversos aterros brasileiros, conforme descrito na metodologia. A Tabela 25 se refere às características da fase ácida, ao passo que a Tabela 26 se refere às características da fase metanogênica. Os valores dos percentis 10 e 20 % significam que em 90 ou 80 % dos aterros a variável em questão assume valores acima do limite apresentado. Já os percentis 80 e 90 % indicam que em 80 ou 90 % dos aterros a variável assume valores abaixo do limite apresentado.

Tabela 25 - Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros na fase ácida

Variável	Mínimo	10 %	20 %	80 %	90 %	Máximo	Ref.*
pH	4,4	4,8	5,1	8,3	8,3	8,4	13
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	170		460	25 000		32 000	7
Turbidez (UNT)	100					540	1
Condutividade (µS/cm)	230					45 000	4
DBO (mg/L de O ₂)	1	15	35	25 400	29 800	55 000	12
DQO (mg/L de O ₂)	90	180	540	53 700	74 000	100 000	13
NTK (mg/L de N)	1,7					3 000	4
NAT (mg/L de N)	0,07		10	1 800		2 000	9
N-NO ₂ ⁻ (mg/L de N)	-	-	-	-	-	-	0
N-NO ₃ ⁻ (mg/L de N)	nd					45	3
P-total (mg/L de P)	nd		nd	107		260	5
Cloreto (mg/L)	275					4 700	2
ST (mg/L)	400		1 000	39 300		45 000	7
STV (mg/L)	78		260	21 800		26 700	6
STF (mg/L)	40					28 400	4
SST (mg/L)	10					7 000	4
Fe total (mg/L)	nd		0,004	500		1 400	8
Cd total (mg/L)	nd		nd	0,09		0,1	7
Cu (mg/L)	nd		nd	0,5		0,8	7
Cr (mg/L)	nd		nd	0,6		1,2	5
Mn total (mg/L)	nd					115	4
Ni (mg/L)	nd					6,5	4
Zn (mg/L)	nd		nd	7		27	7
Pb total (mg/L)	nd		nd	1,3		1,5	6
CT (NMP/100 mL)	200					5 x 10 ⁷	1

OBS: *Ref = n° de referências das quais se obteve dados para a variável; nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes

Um ponto muito importante que não deve ser esquecido é o real significado das probabilidades ali constantes. O percentil 10 %, por exemplo, indica que em 90 % **dos aterros** os valores da variável em questão estarão acima desse limite. Isso **não é** o mesmo que dizer que, num dado aterro, em 90 % **do tempo** os valores estarão acima daquele limite. Para estabelecer isso seria preciso conhecer a distribuição de frequências dentro de um mesmo aterro, o que não foi feito neste trabalho. Para tal seria preciso dispor das séries temporais de longo prazo para um grande número de aterros, o que é raro na bibliografia nacional. É muito provável que as faixas típicas de variação dentro de um mesmo aterro tenham uma amplitude

bem menor que as apresentadas nesta tabela. O ponto positivo é que, usando faixas mais amplas, se estará trabalhando a favor da segurança, embora contra a economia.

Tabela 26 – Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros na fase metanogênica

Variável	Mínimo	10 %	20 %	80 %	90 %	Máximo	Ref.*
pH	5,9	6,8	7,1	8,7	8,8	9,2	32
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	125	200	425	11 900	15 800	20 200	19
Turbidez (UNT)	0,02	4,5	6	540	550	620	11
Condutividade (µS/cm)	100	1 850	2 520	25 600	29 400	45 000	23
DBO (mg/L de O ₂)	3	30	60	6 000	9 300	17 200	30
DQO (mg/L de O ₂)	20	400	700	13 500	18 600	35 000	34
NTK (mg/L de N)	0,6	20	90	3 000	3 200	5 000	13
NAT (mg/L de N)	0,03	20	50	2 400	2 800	3 000	29
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	nd	nd	nd	20	40	70	11
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	nd	nd	nd	60	100	270	15
P-total (mg/L)	nd	0,1	0,2	40	50	80	19
Cloreto (mg/L)	20	50	330	4 100	4 700	6 900	17
ST (mg/L)	200	900	1 450	19 100	20 000	29 000	23
STV (mg/L)	75	400	600	8 700	10 600	20 000	20
STF (mg/L)	100	650	900	12 300	13 800	17 000	15
SST (mg/L)	7	10	15	2 600	2 900	12 400	17
Fe total (mg/L)	0,01	0,25	0,40	80	100	720	19
Cd total (mg/L)	nd	nd	nd	0,1	0,2	0,6	19
Cu (mg/L)	nd	nd	nd	1,1	1,5	2,9	17
Cr (mg/L)	nd	nd	0,006	0,8	0,9	1,0	19
Mn total (mg/L)	nd	0,01	0,025	10	20	30	14
Ni (mg/L)	nd	nd	nd	0,8	1,0	1,4	14
Zn (mg/L)	nd	0,01	0,01	2	5	35	21
Pb total (mg/L)	nd	nd	nd	1,1	2,1	6,7	18
CT (NMP/100 mL)	nd	nd	1,6	2 x 10 ⁷	6 x 10 ⁷	2 x 10 ⁸	10

OBS: *Ref = n° de referências das quais se obteve dados para a variável; nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes

A Tabela 27 apresenta a comparação entre as tabelas desenvolvidas neste trabalho e as tabelas propostas por Ehrig, consideradas as mais confiáveis na literatura. Nessa tabela se pode ver que as amplitudes de variação do pH, alcalinidade total, DBO, DQO e fósforo total são maiores nos aterros brasileiros, independentemente da fase. O nitrogênio amoniacal tende a apresentar valores mais baixos no Brasil em comparação com os aterros estudados por Ehrig. O contrário parece ocorrer com o cloreto. No tocante aos metais, há uma tendência

geral das concentrações na fase ácida serem menores e na fase metanogênica maiores que as citadas por Ehrig, exceção feita ao manganês e ao níquel. Note-se que o ferro, que em tese seria mais abundante em função do tipo de material de cobertura, também mostra concentrações menores nos aterros brasileiros durante a fase ácida.

Tabela 27 – Comparação entre as tabelas de Ehrig e as desenvolvidas neste trabalho. Nas colunas referentes ao mínimo está indicada a tabela que apresenta o menor valor. Nas colunas de máximo, a que apresenta o maior valor. Valores aproximadamente da mesma ordem de grandeza foram considerados como “semelhantes”.

Variável	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	Brasil	Brasil	Brasil	Semelhante
Alcalinidade total	Brasil	Brasil	Brasil	Brasil
DBO	Brasil	Brasil	Brasil	Brasil
DQO	Brasil	Brasil	Brasil	Brasil
NAT	Brasil	Ehrig	Brasil	Semelhante
Nitrito	NA	NA	Semelhante	Brasil
Nitrato	Semelhante	Semelhante	Semelhante	Brasil
Fósforo total	Semelhante	Brasil	Semelhante	Brasil
Cloreto	Ehrig	Semelhante	Brasil	Brasil
Ferro total	Brasil	Ehrig	Brasil	Brasil
Manganês	Semelhante	Brasil	Semelhante	Semelhante
Cádmio	Semelhante	Semelhante	Semelhante	Brasil
Cobre	Semelhante	Ehrig	Semelhante	Brasil
Cromo	Semelhante	Semelhante	Semelhante	Semelhante
Níquel	Semelhante	Brasil	Semelhante	Semelhante
Zinco	Semelhante	Ehrig	Semelhante	Brasil
Chumbo	Semelhante	Semelhante	Semelhante	Brasil

OBS: NA = não se aplica

A tabela desenvolvida neste trabalho, portanto, revela concentrações máximas da grande maioria dos valores acima das máximas estabelecidas na literatura, de modo que pode ser usada a favor da segurança. Por outro lado, o fato das faixas de valores propostas pelo grupo de Ehrig serem usualmente mais estreitas que as encontradas neste trabalho é um indicativo da necessidade de um estudo mais detalhado usando somente dados brutos de séries temporais de longo prazo. Alguns dados extremos podem simplesmente ser devidos a falhas na identificação das fases dos aterros.

5.3 Evolução das fases nos aterros brasileiros

Há poucos dados publicados no Brasil com o acompanhamento ao longo do tempo da evolução das variáveis físico-químicas do lixiviado. Os dados coletados pelas empresas e prefeituras normalmente ficam restritos a relatórios operacionais internos. Foi possível, porém, reunir dados referentes aos aterros Santa Bárbara (Campinas, SP), publicados por Lima (1988), São Giácomo (Caxias do Sul, RS), publicados por Pessin *et al.* (1997) e Silva (2004), de Nova Iguaçu (RJ), publicados por Borba (2006), de Betim (MG), publicados por Lima (2006) e de Belo Horizonte (MG), publicados por Catapreta, Batista e Simões (2007). Também foram usadas informações provenientes de outros autores, mas que não apresentaram séries temporais.

Lima (1988) acompanhou a evolução das características físico-químicas do lixiviado do Aterro Sanitário Santa Bárbara, em Campinas (SP). A Figura 34 apresenta a variação do pH e da DQO e a Figura 35 as proporções entre os diversos gases. O aterro recebeu resíduos durante todo o período estudado.

Pela Figura 35 se verifica que a produção estável de metano foi obtida a partir do sexto mês de operação, embora a DQO e o pH só atingissem as características de fase metanogênica após 10 meses. Uma vez atingida essa condição, as características do lixiviado permaneceram constantes, mesmo com a entrada continuada de resíduos.

Dados sobre o Aterro São Giácomo, em Caxias do Sul (RS) foram apresentados por Pessin *et al.* (1997) e Silva (2004).

A Figura 36 apresenta as variações no pH e nas concentrações de DQO e DBO na célula AC-02 desse aterro, desde o momento em que começou a ser operada. Essa célula foi impermeabilizada com argila compactada e não recebeu sistema de drenagem da base. Havia apenas drenos anelares, do tipo “pé-de-talude” (Navajas, Dalcorno e Migliavacca, 2004).

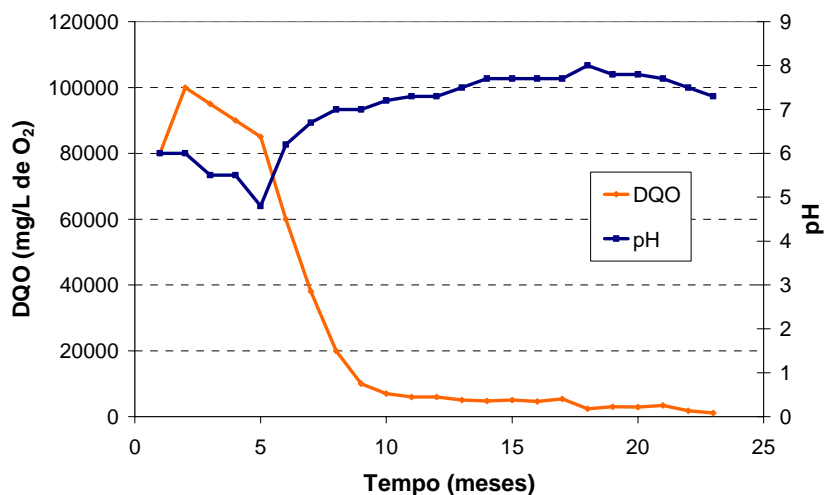


Figura 34 – Variação da DQO e do pH do aterro sanitário Santa Bárbara (Campinas, SP). Dados de Lima (1988).

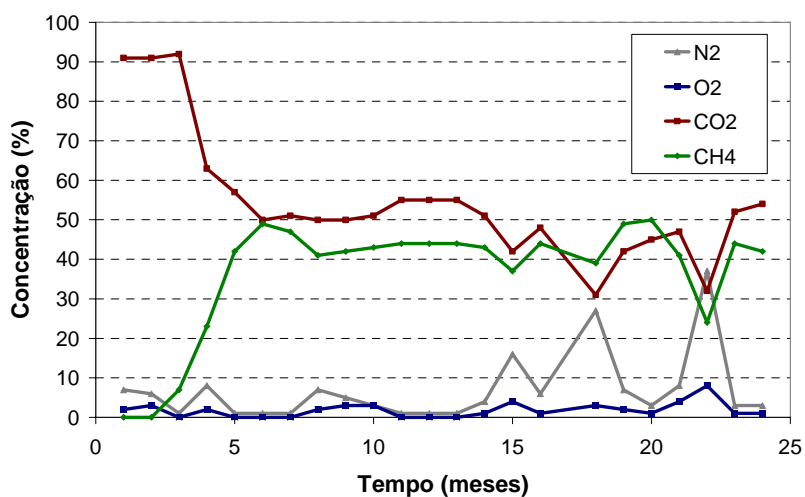


Figura 35 – Variação nas proporções entre os diversos gases, no Aterro Sanitário Santa Bárbara (Campinas, SP). Dados de Lima (1988).

Na Figura 36 nota-se que houve uma fase preliminar, que durou cerca de 300 dias, na qual as concentrações de DQO e DBO foram muito baixas. Depois, elas atingem um valor de pico e vão decaindo até se estabilizar, o que acontece a partir de 1260 dias de operação. Considera-se, então, que a fase ácida tenha durado cerca de 960 dias (2,6 anos). Desse modo, a fase metanogênica teve início somente após o encerramento das operações.

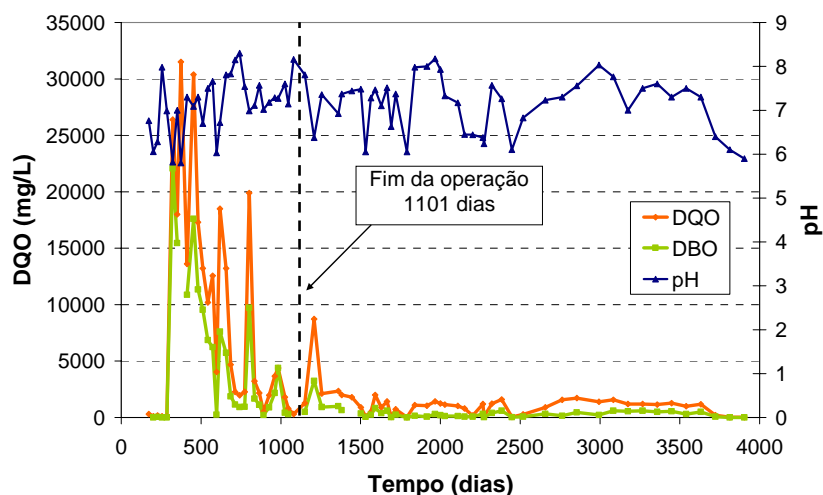


Figura 36 - Variação da DQO, DBO e pH na célula AC-02 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

Os resultados obtidos na célula AC-02 parecem contradizer a hipótese de tratamento do lixiviado efetuado pelas camadas inferiores do aterro, pois a fase metanogênica só iniciou depois de cessada a disposição de resíduos. Entretanto, observa-se uma diminuição significativa das concentrações de DBO e DQO dentro da fase acidogênica, o que é um indício de que as condições internas do aterro estavam progressivamente se modificando. Entretanto, ainda seria possível argumentar que se trata tão somente de diluição pelos maiores volumes de lixiviado formados em função do aumento da área.

Observando o gráfico das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal (Figura 37) vê-se que, depois do pico inicial, suas concentrações só voltaram a subir depois do dia 1400, após o início da fase metanogênica.

Uma situação completamente diferente se verifica na célula AC-03 do mesmo aterro. Esta célula foi impermeabilizada com membrana de PEAD e também submetida à recirculação. Entretanto, nela foi instalado um sistema de drenagem de lixiviado na base. A Figura 38 apresenta as variações da DQO, DBO e pH nessa célula desde o momento em que começou a ser usada.

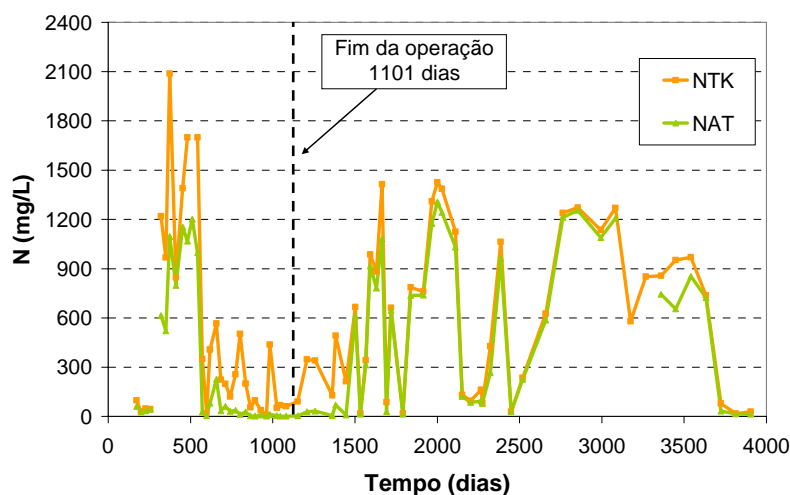


Figura 37 – Variação das concentrações de NTK e NAT ao longo do tempo na célula AC-02 do Aterro Sanitário São Giacom, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

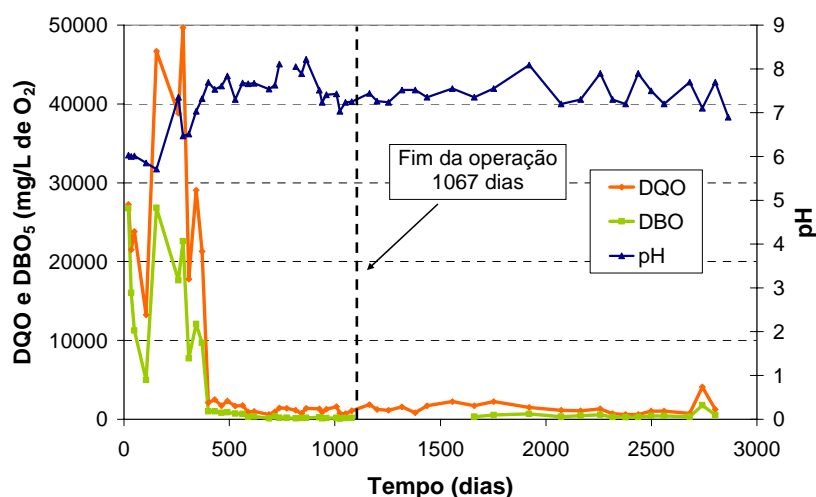


Figura 38 – Variação da DQO, DBO e pH na célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giacom, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

Nota-se que a partir de 400 dias tanto a DQO quanto a DBO caem para valores bastante baixos, assim permanecendo mesmo com a entrada de resíduo novo na célula (220 toneladas por dia, de acordo com Pessin *et al.*, 1997), o que perduraria por mais 600 dias. O meio atinge a faixa alcalina também dentro de 400 dias e assim permanece.

Pessin *et al.* (1997) acreditam que essa mudança possa ser devida à ampliação da célula, o que conduziria a um maior tempo de residência dos líquidos no seu interior, favorecendo a degradação da matéria orgânica. Entretanto, comparando este gráfico com os

demais apresentados pelo grupo, pode-se concluir que de fato se está diante da mudança da fase ácida para a fase metanogênica da degradação.

Tem-se, portanto, que a fase metanogênica iniciou muito antes do final da disposição de resíduos. Essa aceleração não está relacionada à recirculação, pois tanto esta célula quanto a AC-02 foram operadas com recirculação. A diferença essencial está no sistema de drenagem da base. Dois são os possíveis mecanismos pelos quais o sistema de drenagem colabora para a aceleração da mudança de fase. Primeiro, a melhor condição de drenagem faz com que o lixiviado atravessasse mais rapidamente a célula, aumentando a taxa de recirculação. Segundo, o sistema de drenagem funciona como um “filtro anaeróbico” (reator anaeróbico de leito fixo) onde também se desenvolvem microrganismos que agem no tratamento do lixiviado.

A Figura 39 apresenta a variação do nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (NAT) e da razão DBO/DQO ao longo do tempo na célula AC-03. Nota-se que o NTK apresenta um comportamento típico de componente do Tipo 2. Suas concentrações aumentaram lentamente ao longo do tempo enquanto o aterro estava em operação; depois, passaram lentamente a diminuir. As concentrações de NAT, embora acompanhem as de NTK ao longo de toda a fase metanogênica, diferem durante a fase ácida. Isto talvez ocorra porque os compostos nitrogenados não sejam totalmente degradados, sendo perdidos ainda na forma de nitrogênio orgânico.

A razão DBO/DQO sofreu uma queda brusca nos primeiros dias de operação e então diminuiu lentamente até o 400º dia (fase ácida), ficando pouco acima de 0,4. Com a transição para a fase metanogênica, ela caiu, embora mais lentamente que a DQO, até se estabilizar em torno de 0,15.

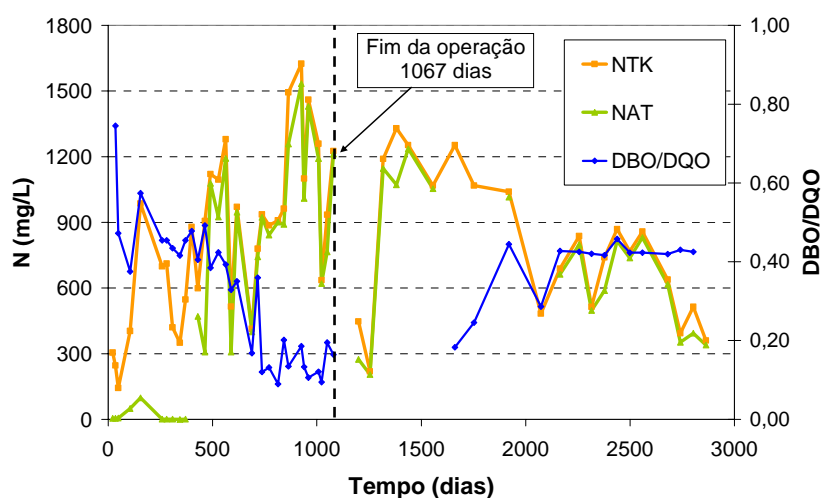


Figura 39 – Variação temporal das concentrações de NTK e NAT e da razão DBO/DQO na célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giacom, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

O aumento dessa razão durante a fase de maturação nos parece ser um problema nos dados originais. Na Figura 41, referente à célula AC-04, isto também acontece e o mesmo se repete nos dados referentes à célula AC-05. Nas células AC-06 e AC-07 essa razão se manteve praticamente igual a 0,4 durante toda a operação. Como é muito pouco provável a obtenção de valores idênticos da razão DBO/DQO ao longo de meses, optou-se por desconsiderar todos os valores de DBO referentes a esses períodos.

A Figura 40 apresenta a variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de DQO e DBO na célula AC-04 do Aterro Sanitário São Giacom. A célula era dotada de drenagem de lixiviado na base mas não operou com recirculação. A operação da célula foi encerrada no 226º dia e a fase metanogênica iniciou somente no 338º dia.

A Figura 41 apresenta a variação ao longo do tempo das concentrações de NTK e NAT e da razão DBO/DQO na célula AC-04. As concentrações mais altas de nitrogênio aparecem após o início da fase metanogênica, mas se mantêm por um tempo talvez excessivo, cerca de dois anos, decaindo depois.

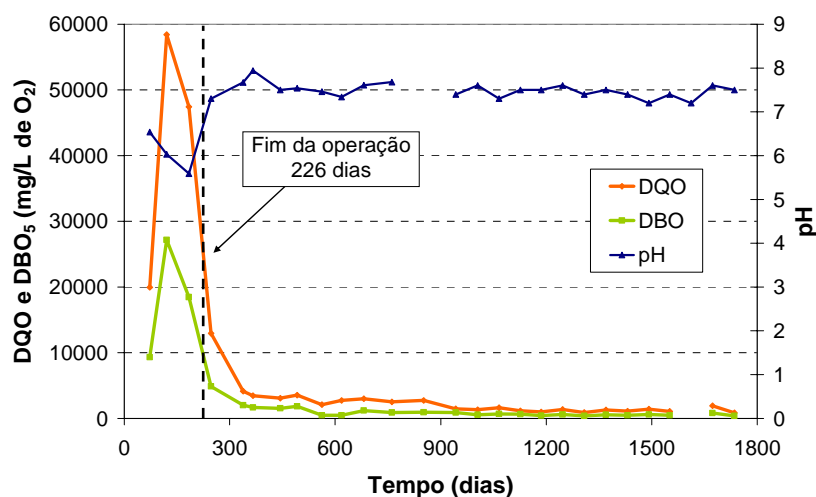


Figura 40 – Variação ao longo do tempo das concentrações de DQO e DBO e dos valores de pH na célula AC-04 do Aterro Sanitário São Giacom, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

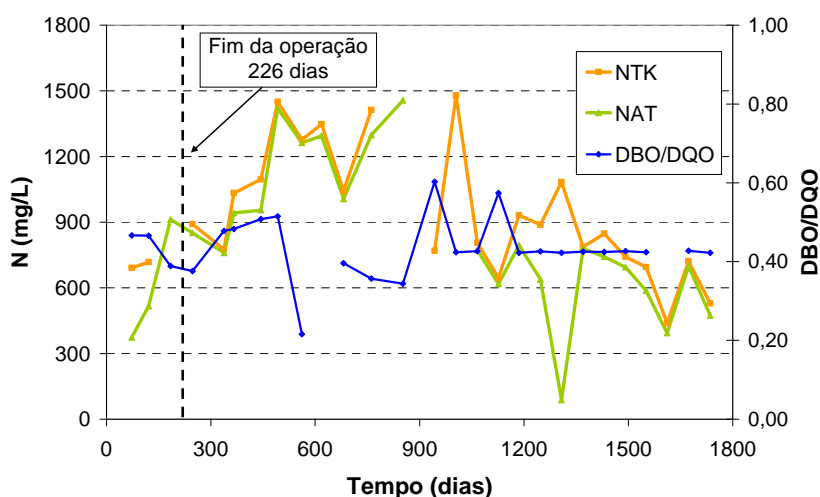


Figura 41 – Variação ao longo do tempo das concentrações de NTK e NAT e da razão DBO/DQO na célula AC-04 do Aterro Sanitário São Giacom, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

A Figura 42 apresenta a variação das concentrações de DQO e pH e a Figura 43 a variação de NTK e NAT na célula AC-05 do Aterro Sanitário São Giacom. Tal como aconteceu na célula AC-04, a operação encerrou antes de se atingir a fase metanogênica. O tempo para o estabelecimento desta foi de 400 a 600 dias, ou seja, menos de dois anos. Esta célula também não havia sido submetida à recirculação.

O comportamento das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal é idêntico ao observado na célula AC-04. Concentrações crescentes ao longo da fase acidogênica e manutenção de concentrações elevadas por longo tempo.

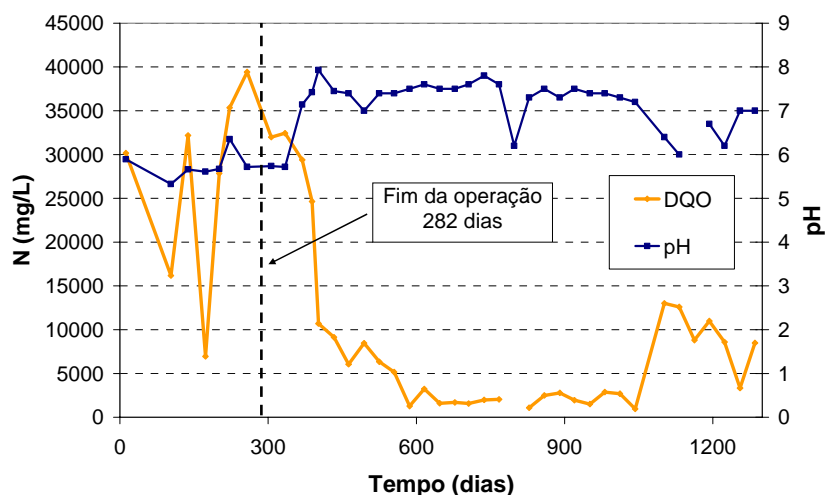


Figura 42 – Variação das concentrações de DQO e dos valores de pH na célula AC-06 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul, RS. A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004).

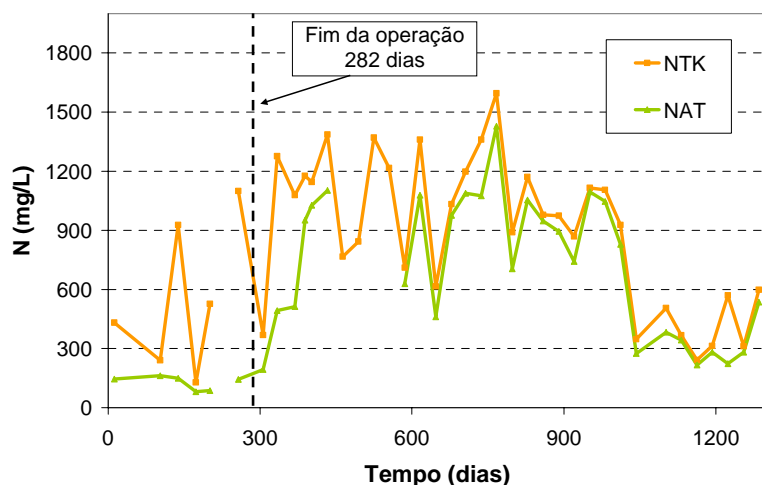


Figura 43 – Variação das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal no lixiviado da célula AC-06 do Aterro Sanitário São Giácomo, em Caxias do Sul (RS). A linha tracejada indica o encerramento da célula (fim da deposição dos resíduos). Dados obtidos de Silva (2004)

Em termos gerais, o que se observa no caso do Aterro Sanitário São Giácomo é que o efeito dos sistemas de drenagem de base é muito maior que o da recirculação. A célula AC-03, dotada de recirculação, atingiu a fase metanogênica num tempo intermediário entre as células AC-04 e AC-05, ambas sem recirculação. Já a célula AC-02, dotada de recirculação,

mas sem drenagem de lixiviado na base, atingiu a fase metanogênica após um tempo consideravelmente maior (2,6 anos, contra menos de 2 anos das outras células). Desse modo, conclui-se que o efeito principal do sistema de drenagem não é o de facilitar a recirculação, mas sim de efetivamente tratar o lixiviado.

Mais informações podem ser obtidas dos dados referentes ao aterro de Belo Horizonte (Catapreta, Batista e Simões, 2007). A Figura 44 apresenta as variações no pH e nas concentrações de DQO, sólidos totais voláteis e ácidos voláteis totais ao longo de seis anos, período em que a célula recebeu resíduos. Com base nos valores de pH, DQO e ácidos voláteis é possível inferir que a fase ácida durou apenas cerca de 150 dias. Com essas variáveis são medidas por métodos totalmente diferentes, assegura-se que esses picos iniciais não se constituem em valor espúrio.

Catapreta, Batista e Simões (2007) acreditam que a rápida transição para a fase metanogênica tenha sido causada pela presença de resíduos de construção e demolição nas camadas de cobertura do aterro, que teriam contribuído para o aumento da alcalinidade do sistema. Dado que a alcalinidade do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte durante a fase ácida (10 000 a 27 000 mg/L) tende a ser mais altas que as normalmente encontradas nos aterros, isso talvez possa ser correto.

Observando com mais detalhe os resultados de DBO e nitrogênio amoniacal durante a fase metanogênica (Figura 45), percebe-se que ainda há um decaimento da DBO ao longo do tempo. Isso significa que, depois de consumida a matéria orgânica facilmente degradável, ainda permanecem compostos biodegradáveis no lixiviado, embora de degradação mais difícil. À medida que a biomassa capaz de metabolizar esses compostos se desenvolve, sua concentração vai diminuindo no lixiviado.

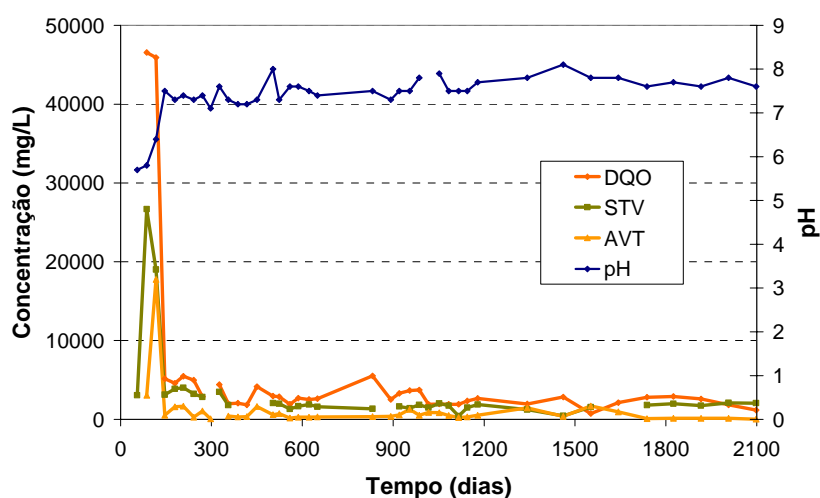


Figura 44 – Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de DQO, sólidos totais voláteis e ácidos voláteis totais no lixiviado da célula AC5 do Aterro Sanitário de Belo Horizonte (MG). Dados obtidos de Catapreta, Batista e Simões (2007).

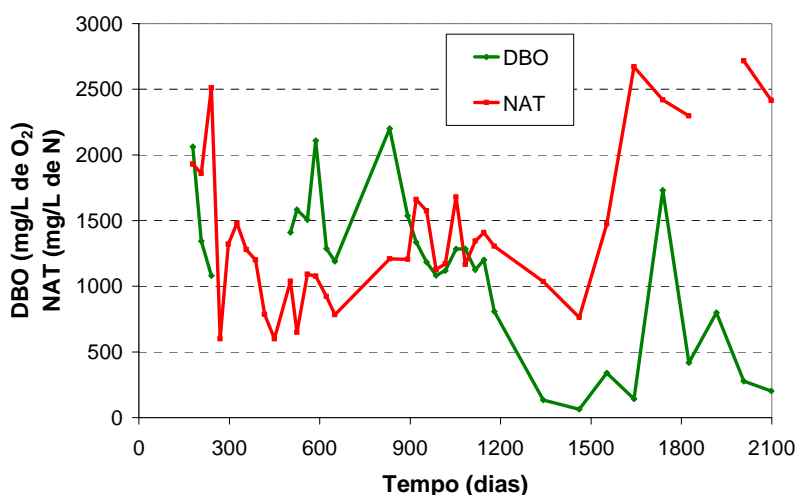


Figura 45 – Variação ao longo do tempo da DBO e do nitrogênio amoniacal no lixiviado da célula AC5 do Aterro Sanitário de Belo Horizonte (MG). Dados obtidos de Catapreta, Batista e Simões (2007).

A curva de nitrogênio amoniacal fornece pistas sobre as características desses compostos. Após permanecer anos na faixa entre 1 000 e 1 500 mg/L, o nitrogênio amoniacal sobe para cerca de 2 500 mg/L. Essa mudança acontece logo depois de uma queda brusca da DBO, em torno do dia 1 200. Isso indica que esses compostos de mais difícil biodegradação contêm significativas quantidades de nitrogênio, podendo mesmo se constituir em proteínas. Observando o gráfico de pH na Figura 44 se nota que há uma subida lenta até o dia 1 200, a partir do qual o pH fica aproximadamente constante.

Esses compostos nitrogenados de moderada biodegradabilidade podem ser a explicação para a manutenção de concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal nas células AC-04 (Figura 41) e AC-05 (Figura 43) do Aterro Sanitário São Giacomio.

Uma explicação para esse consumo tardio de compostos nitrogenados seja a abundância inicial de fontes de carbono mais facilmente acessíveis. Isto poderia fazer com que os aminoácidos, menos valiosos em termos de energia, tenham sido consumidos apenas para formar novo material celular. Quando as fontes de carbono começam a escassear, os microrganismos talvez passem a degradar mais intensamente os aminoácidos para obter energia, liberando o nitrogênio amoniacal no meio.

Se essa hipótese for correta, um eventual sistema de tratamento biológico que seja projetado para aproveitar a condição relativamente favorável da razão DBO/DQO no início da fase metanogênica deve levar em conta essa característica de pouca energia e muito nitrogênio da matéria orgânica disponível.

Essa fase de consumo de compostos nitrogenados talvez pudesse ser considerada como uma etapa dentro da fase metanogênica. Antes de fazer tal proposta, porém, é necessário que se faça mais estudos para comprovar ou descartar essa hipótese.

Resultados semelhantes, embora não tão nítidos devido ao maior espaçamento entre as amostragens, foram apresentados por Borba (2006) para o aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ), constantes na Figura 46. Os dados totalizam um período de 1 034 dias, desde o início da operação do aterro.

A fase ácida correspondeu aos primeiros 212 dias de operação. Uma análise de regressão mostrou que a DBO e a DQO não mudam ao longo do tempo na fase metanogênica (as probabilidades “p” de que os coeficientes angulares das retas correspondentes às tendências de longo prazo não sejam diferentes de zero são iguais a 0,26 e 0,86, respectivamente). Porém, o pH pode efetivamente ter aumentado ($p = 0,046$).

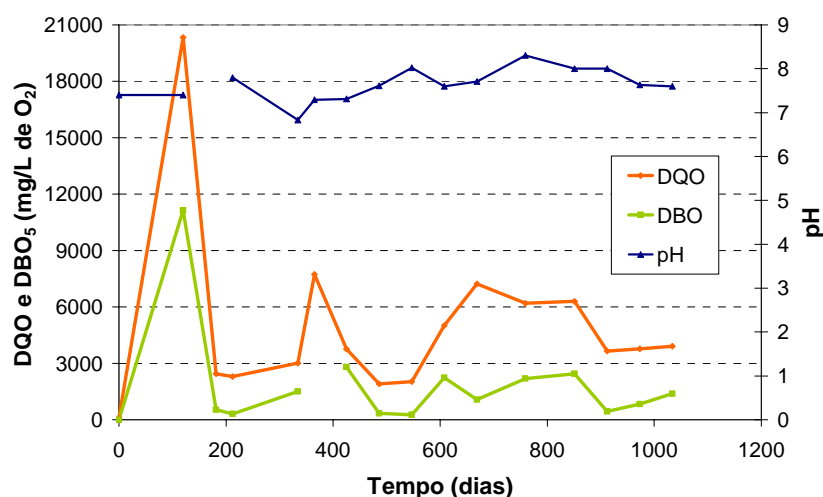


Figura 46 – Variação da DQO, DBO e pH no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006).

Poder-se-ia levantar a hipótese de que as concentrações elevadas nos primeiros dias de operação fossem consequência de um período mais seco, que concentraria o lixiviado. Os dados de vazão de lixiviado são muito irregulares, entretanto se sabe que nos dias 181 e 212 a vazão de lixiviado foi muito pequena, respectivamente 2,74 e 5,48 m³/d. No dia 365, em que houve picos localizados de DBO e DQO, a vazão foi muito maior (73,51 m³/d). Com isso fica invalidada a hipótese de maior concentração devida à menor vazão de lixiviado, mantendo-se a hipótese inicial de separação entre as fases acidogênica e metanogênica.

A Figura 47 apresenta a variação do nitrogênio amoniacal e da razão DBO/DQO no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). A análise de regressão mostrou que o nitrogênio amoniacal não deve variar ao longo do tempo ($p = 0,81$). Já no caso da razão DBO/DQO, $p = 0,12$, de modo que talvez haja uma diminuição ao longo do tempo.

A Figura 48 apresenta a variação temporal das concentrações de fósforo total no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). A análise de regressão mostrou que é possível que haja uma diminuição da sua concentração ao longo da fase metanogênica ($p = 0,074$). Isto mostra que o fósforo deve ser um componente Tipo 1, liberado

durante a degradação da matéria orgânica mas posteriormente consumido no interior do aterro. Isso explicaria as baixas concentrações de fósforo usuais no lixiviado.

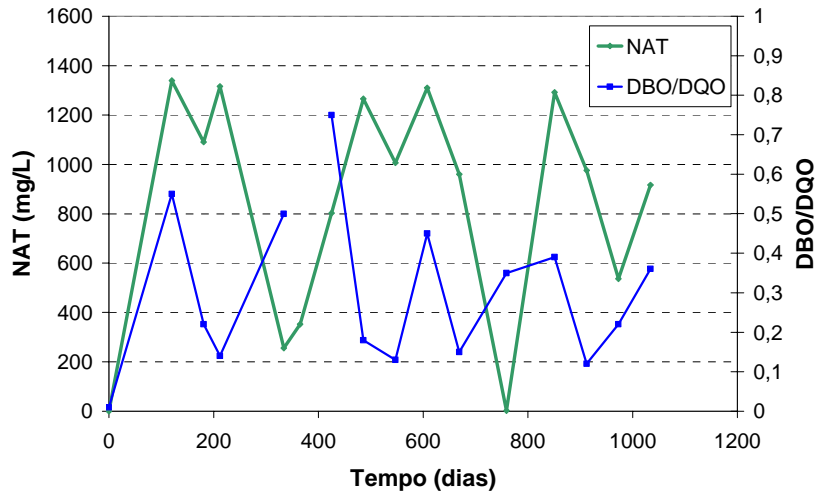


Figura 47 - Variação do nitrogênio amoniacal e da razão DBO/DQO no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006).

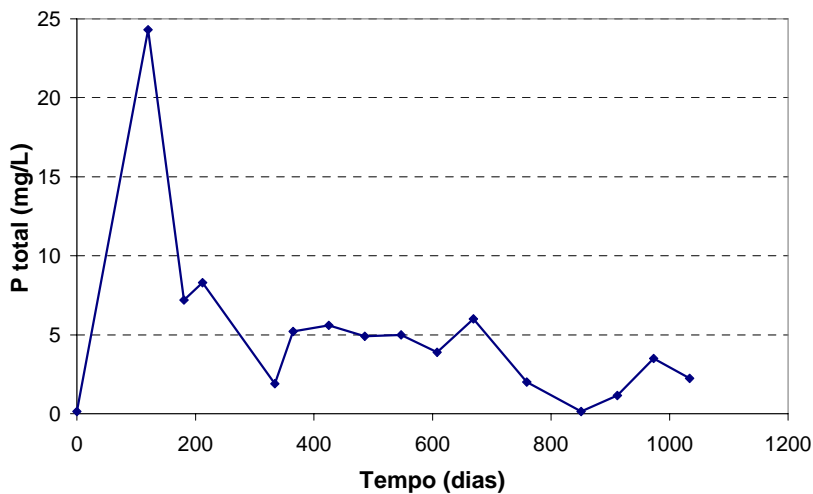


Figura 48 - Variação das concentrações de fósforo total no aterro sanitário da Central de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu (RJ). Dados obtidos de Borba (2006).

Outros autores, embora não tenham apresentado seus dados, teceram comentários sobre a rapidez da passagem da fase ácida para a fase metanogênica em diversos aterros.

O aterro sanitário da Extrema, em Porto Alegre (RS), teve sua operação iniciada em junho de 1997 e em 2000 já se encontrava na fase metanogênica (Facchin *et al.*, 2000). O monitoramento dos lixiviados do aterro municipal de Presidente Lucena (RS) revelou que nas

três trincheiras estudadas a fase ácida durou menos de um ano (Gomes *et al.*, 2003⁷⁷ *apud* Pessin, Silva e Panarotto, 2003). Ferreira *et al.* (2005) mostraram-se surpresos pelo fato de que o lixiviado do aterro de Piraí (RJ), com apenas 4 anos de operação, já apresentava características de chorume velho, com pH próximo a 7 e baixa relação DBO/DQO. Souza (2005) observou que após dois anos de funcionamento sua célula experimental estava apresentando lixiviado característico de aterros com 5 a 10 anos de idade. Lôbo (2006) verificou que os lixiviados dos aterros da Muribeca (PE) e de João Pessoa (PB) eram bastante semelhantes, sendo que o primeiro operava há 20 anos e o segundo há apenas 2. Strelau (2006) verificou que os três aterros com menos de 2 anos de operação por ele estudados apresentavam baixas razões DBO/DQO (entre 0,09 e 0,19) e pH alcalino (entre 7,2 e 7,6).

Uma notável exceção é o aterro Delta I A, de Campinas (SP). Segundo os dados de Clareto e Campos (1996) após 4 anos de operação este aterro ainda estava na fase acidogênica. É preciso analisar como o aterro foi construído e operado para interpretar esse resultado aparentemente discrepante.

Em todos os casos verificados até agora, uma vez iniciada a fase metanogênica o aterro não mais retorna à condição ácida. Novas fases ácidas podem, porém, acontecer com a entrada em operação de novas células ou mesmo com a mudança no local da frente de disposição. Isto provavelmente foi o que ocorreu no Aterro Sanitário de Betim (MG), conforme se depreende das informações oferecidas por Lima (2006).

Por um período de pouco mais de um ano, em 2000, as concentrações de DQO, normalmente abaixo dos 3 000 mg/L, subiram e atingiram picos de até 35 000 mg/L. Os valores de DBO também subiram, chegando a 17 400 mg/L. Isto caracterizou um retorno à fase ácida. As concentrações de sólidos totais e sólidos dissolvidos totais acompanharam o

⁷⁷ GOMES, L.P. *et al.* **Alternativa de disposição final de resíduos sólidos urbanos:** trincheiras em série. Brasília, 2003. Relatório Final.

comportamento da DQO e da DBO. Infelizmente não é possível mostrar o gráfico com os resultados de Lima (2006), pois o autor não forneceu tabelas, apenas apresentou os gráficos.

A descrição acima poderia se referir a uma fase ácida usual. Entretanto, o aterro de Betim opera desde 1996. Lima (2006) relata que os operadores do aterro afirmam que a elevação das concentrações observada no ano de 2000 pode ter sido causada por mudanças na frente de operação. O autor discorda, especulando que pode ter havido aumento na quantidade e qualidade dos resíduos aterrados, escassez de chuva ou falhas do sistema de drenagem em períodos posteriores. Porém, as informações reunidas no decorrer deste trabalho de doutorado permitem afirmar que a mudança da frente de operação seja a explicação mais provável para o ocorrido.

Uma situação semelhante aparentemente estava para acontecer no biênio 2003-2004, mas a coleta de dados de Lima (2006) foi interrompida logo no início do processo.

Os resultados vistos até aqui permitem concluir que nos aterros brasileiros, desde que dotados de sistema de drenagem de lixiviados na base da célula, a fase ácida normalmente não dura mais do que dois anos. Isto vale também para o caso da ocorrência de novas fases ácidas, como a relatada por Lima (2006). Esse resultado concorda com o de Chen (1996), que também verificou um prazo de menos de dois anos para a estabilização nos aterros de Taiwan, país também de clima tropical.

Esses resultados mostram que as previsões feitas a partir do modelo da célula única também são válidas para uma situação em que a célula recebe continuamente resíduos ao longo do tempo. A microbiota que se desenvolve nas primeiras camadas de resíduo, juntamente com aquela que se desenvolve no sistema de drenagem, são plenamente capazes de consumir a quase totalidade da matéria orgânica facilmente degradável liberada pelas camadas mais recentes. A partir desse momento, o lixiviado da célula adquire, de forma definitiva, características de “chorume velho”. Assim, as características do lixiviado são, em

última análise, dependentes do efeito de tratamento das camadas mais antigas e do sistema de drenagem.

Esta consideração leva a duas conclusões importantes, tanto do ponto de vista do tratamento do lixiviado quanto do aproveitamento do biogás. Quanto ao lixiviado, ela significa que, tendo uma célula atingido a fase metanogênica estável, seu lixiviado não mais voltará a ter características ácidas. Quanto ao biogás, não é preciso esperar que toda a massa de resíduo atinja a fase metanogênica para que a produção de gás atinja seu máximo.

Nota-se também que, independentemente do tempo de duração da fase ácida, a diferenciação entre ambas é bastante nítida. Isto justifica a construção de tabelas em que se faça diferenciação entre características de fase ácida e de fase metanogênica, sem estabelecer a idade em que essa transição acontece.

Cabe aqui ressaltar a importância dos estudos que apresentam dados de séries temporais desde o início da operação de células reais de aterro sanitário. São apenas estes trabalhos que tornam possível avaliar de forma completa e detalhada o que se pode esperar de do lixiviado de um aterro ao longo de sua vida.

5.4 Compostos orgânicos específicos no lixiviado dos aterros brasileiros

Das 288 substâncias listadas, 93 (32 % do total) não foram localizadas na base de dados do NIST (Linstrom e Mallard, sd). Duas são as possíveis razões para isso. Primeira, eventuais falhas na digitação dos nomes. Segunda, a indicação de substâncias que ainda não foram registradas. Essa última hipótese é plausível porque os programas de química são capazes de fornecer a nomenclatura IUPAC para qualquer arranjo de átomos,

independentemente dele se referir a uma substância real ou não. As análises no espectrômetro de massa mostram uma série de possíveis partes constituintes da molécula, e a reconstrução desta é meramente tentativa. Portanto, o risco de obtenção de resultados falsos é muito grande.

Das 195 substâncias restantes, 163 delas (84 %) foram encontradas por um único grupo de pesquisa. Nenhuma substância foi encontrada por todos os grupos. Também houve grande número de discordâncias entre as massas moleculares apresentadas pelos autores e as efetivamente correspondentes às substâncias listadas, com diferenças que chegaram a 120 Daltons. Esta falta de coincidência nos resultados parece ser um indicativo das falhas inerentes ao próprio método, de sua inadequação para identificar substâncias específicas em matrizes complexas como o lixiviado.

Por outro lado, caso os resultados estejam corretos, isso significa que há uma grande probabilidade de que nenhuma das substâncias listadas seja componente essencial do lixiviado de aterros sanitários. Conseqüentemente, nenhuma delas poderia ser usada para explicar as propriedades deste.

Também cabe notar que não foram identificadas substâncias com menos de 40 e com mais de 740 Daltons, devido às limitações do método. Esta faixa engloba parte dos ácidos fúlvicos, os quais têm massas moleculares entre 200 e 2 000 Daltons, mas não os ácidos húmicos, que têm massa acima de 2 000 Daltons (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A tentativa de se afastar das análises convencionais e buscar investigar mais a fundo o lixiviado, com o uso de técnicas aprimoradas, é em si válida. Infelizmente, porém, os resultados são pouco informativos, o que a torna mais importante como indicadora de novas possibilidades do que como auxiliar na compreensão do problema.

Conclui-se, portanto, que a análise de substâncias específicas com o uso de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas ainda não é uma técnica adequada

para conduzir estudos com o lixiviado de aterros sanitários. Uma das conseqüências disto é que normas de emissão que estabeleçam padrões para determinados compostos xenobióticos perdem o sentido, pois sequer sua mera identificação é segura. Isto deve ser levado em consideração antes da adoção de normas exageradamente rigorosas ou atitudes de caráter punitivo contra os operadores e usuários dos aterros.

5.5 Comportamento dos metais no lixiviado dos aterros brasileiros

Para estudar o comportamento dos metais nos aterros brasileiros foi fundamental a eliminação de diversos valores espúrios com o auxílio do critério de Chauvenet. Dado que as concentrações dos metais são muito baixas, falhas na análise podem gerar dados excessivamente destoantes do padrão geral que prejudicam a análise da variação dos elementos ao longo do tempo.

Dado a quantidade de metais cujo padrão de variação foi observado, será apresentado apenas um exemplo, que mostra o efeito de um dado espúrio na interpretação do fenômeno. Para os demais metais será apenas especificado qual o seu comportamento.

O exemplo será a concentração de cobre no Aterro Sanitário São Giácomo (Caxias do Sul, RS), apresentada por Silva (2004). Sem a aplicação do critério, o gráfico que se obtém é o da Figura 49. Com a aplicação do critério se consegue observar mais claramente o comportamento a longo prazo, ficando evidenciada a diminuição das concentrações com a subida do pH (Figura 50). Pela ordem de grandeza dos picos, é até válido supor que o erro talvez não tenha sido de medida, mas simplesmente de digitação (troca de 0,24 por 2,4).

Após a eliminação dos valores espúrios, foi possível reconhecer o comportamento de diversos metais e outros elementos graças aos dados publicados por Pessin *et al.* (1997), Silva (2004) e Borba (2006). Os resultados estão apresentados na Tabela 28.

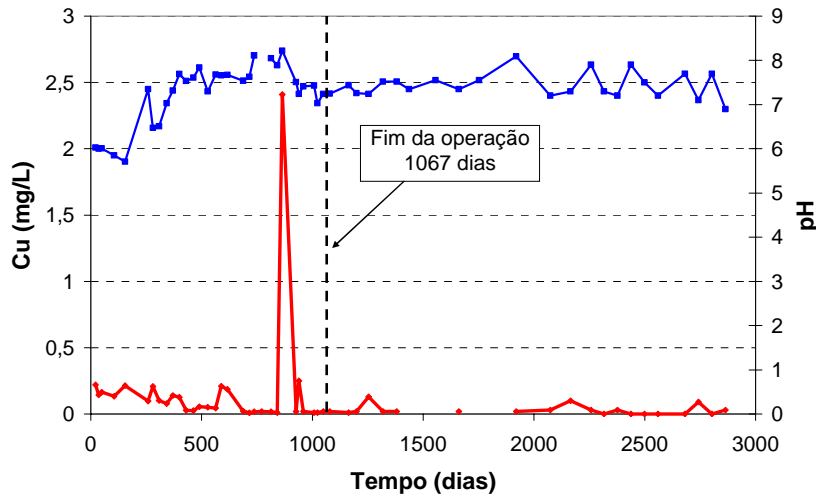


Figura 49 – Variação da concentração de cobre e do pH no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giacomino (Caxias do Sul, RS). Dados brutos obtidos de Silva (2004).

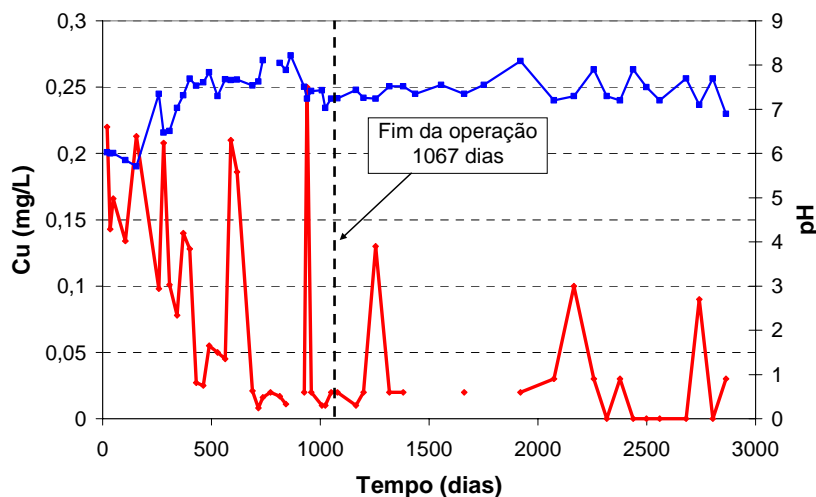


Figura 50 - Variação da concentração de cobre e do pH no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giacomino (Caxias do Sul, RS) após a aplicação do critério de Chauvenet para a eliminação de dados espúrios. Dados brutos obtidos de Silva (2004).

Tabela 28 – Comportamento dos diversos elementos químicos no lixiviado

Tipo de componente	Elementos
1	Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
2	K, Mn
3	Ag, As
Diferenciado	Fe

Os elementos pertencentes ao Tipo 1 apresentam concentrações mais elevadas durante a fase ácida, que diminuem com o aumento do pH ao iniciar a fase metanogênica. Elementos

do Tipo 2 apresentam concentrações crescentes ao longo do tempo, independentemente da fase do aterro. Elementos do Tipo 3 apresentam concentrações muito baixas e bastante variáveis.

Ferro e manganês, ao contrário do dito por Ehrig (1983), não se encaixam entre os componentes do Tipo 1. As concentrações de ambos aumentam ao longo do tempo, conforme verificado nos dados de Silva (2004). Isso provavelmente se deve à lixiviação desses metais do solo de cobertura, principalmente o ferro. No caso particular deste, conforme pode ser observado na Figura 51, há uma queda na solubilidade no momento em que o meio atinge condição alcalina. Entretanto, logo em seguida a trajetória ascendente é retomada. Isso significa que o pH de fato altera a solubilidade do ferro, mas esse efeito é compensado pela grande massa de ferro que é disposta no aterro, muito provavelmente, como apontam Pessin *et al.* (1997), na forma de argila de cobertura. Com o manganês pode ocorrer fenômeno semelhante, mas não há informações para subsidiar essa suposição.

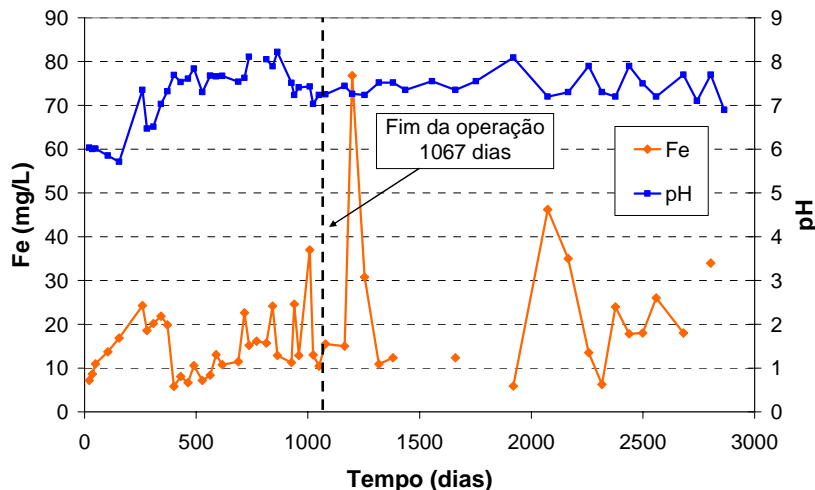


Figura 51 – Variação da concentração de ferro no lixiviado da célula AC-03 do Aterro Sanitário São Giacomio, em Caxias do Sul (RS). Dados brutos obtidos de Silva (2004).

Picos de metais podem, sim, eventualmente ocorrer, mas isso não requer que o sistema de tratamento seja dimensionado para conter esses picos eventuais, até mesmo porque isso são dados do lixiviado bruto. Após o tratamento, as concentrações de metais tendem a diminuir ou até mesmo aumentar em função dos produtos químicos adicionados.

5.6 Modelo didático simplificado de um aterro sanitário

O modelo apresentado neste item é absolutamente original, não tendo sido encontrado similar na bibliografia consultada. Ele foi desenvolvido durante este trabalho de pesquisa pelo autor da tese e está sendo apresentado pela primeira vez. Espera-se que este modelo ajude os estudantes a compreender melhor a evolução das fases nos aterros sanitários.

Considera-se o aterro como um grande reator cujas paredes são impermeáveis, mas o topo permanece aberto, permitindo a entrada de água da chuva. Há uma tubulação de drenagem no fundo, instalada em meio a um leito de brita, simulando os sistemas convencionais de drenagem dos aterros sanitários. Um dreno de gás é instalado no centro (Figura 52). Os drenos de gás e lixiviado propositalmente não se tocam, para que não se possa alegar que há passagem de ar entre um e outro, o que na prática acontece mas é desprezível.

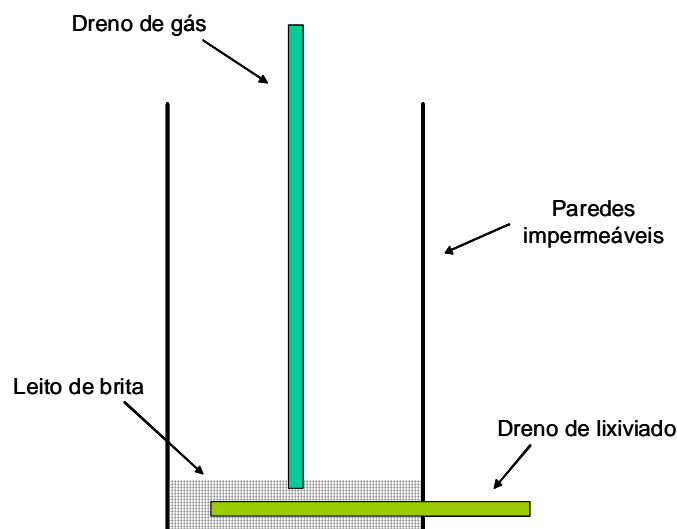


Figura 52 – Modelo didático simplificado de um aterro sanitário

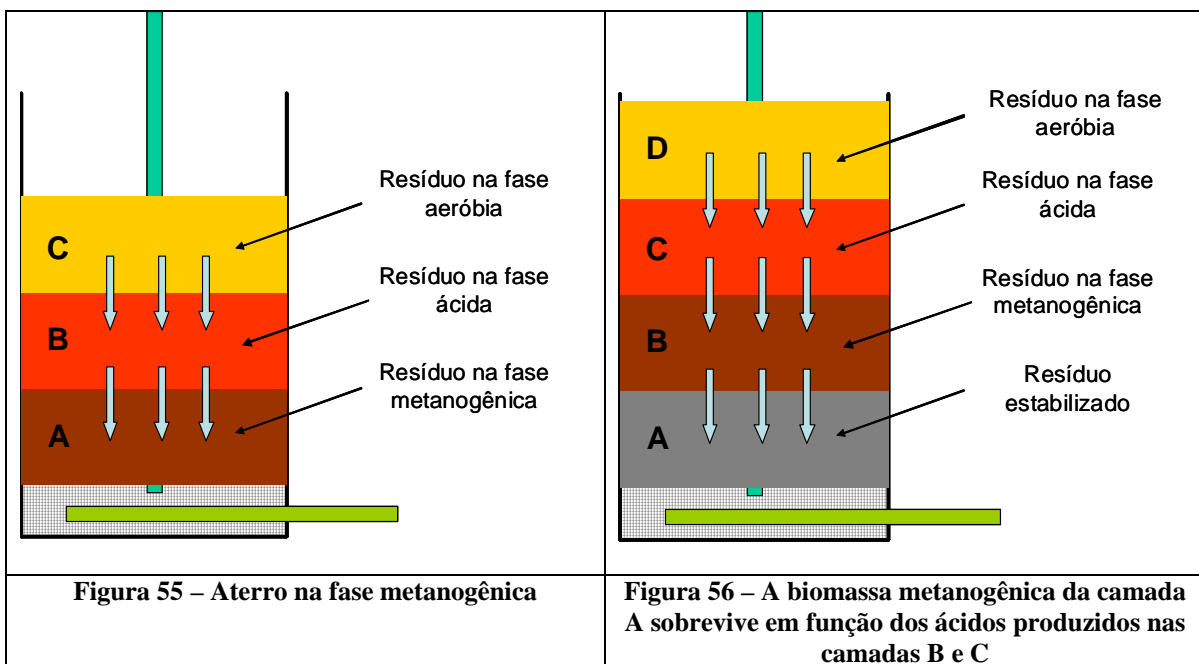
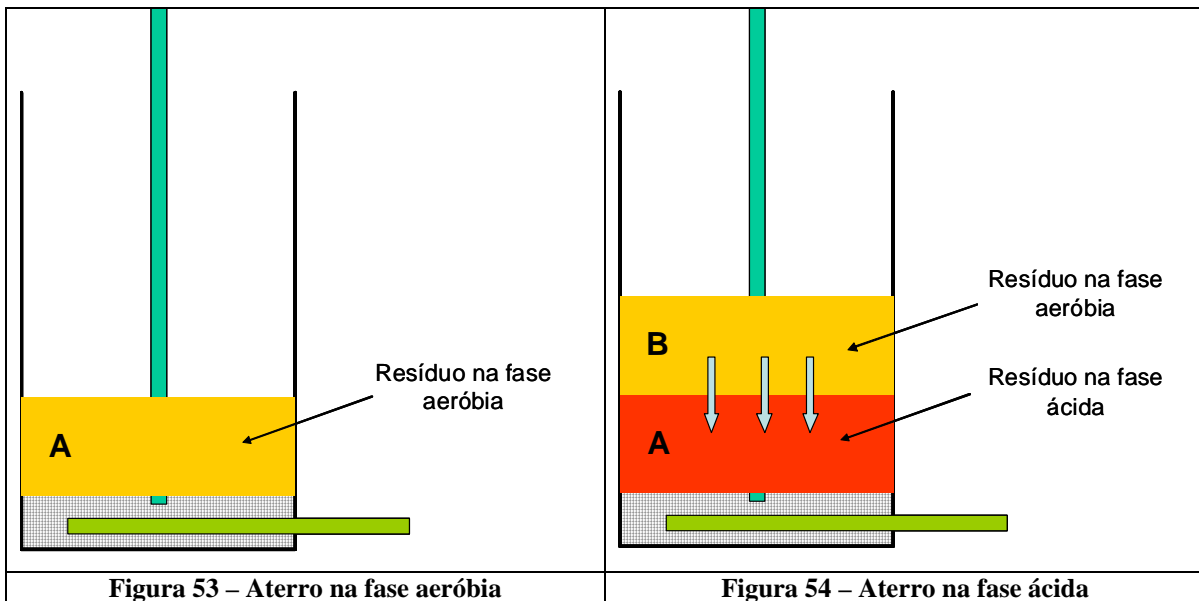
O preenchimento do aterro ocorre de forma contínua, como se fossem “incrementos diferenciais de massa”. Entretanto, o processo será mostrado em etapas discretas, sempre com objetivo didático.

Os primeiros resíduos dispostos estão sujeitos, no início, à degradação aeróbia (Figura 53). O oxigênio inicialmente presente nos resíduos acaba por ser praticamente todo consumido, ao mesmo tempo em que novas camadas de resíduo são adicionadas. Os resíduos da camada A entram na fase ácida, com o desenvolvimento da biomassa acidogênica. A camada B está sujeita aos processos aeróbios. O lixiviado flui verticalmente pelo aterro da camada B para a camada A. O escoamento não é exatamente em regime pistonado, dado que há diferenças de compactação dos resíduos e caminhos preferenciais. Entretanto, de modo geral ele passa pela camada A antes de sair pelo sistema de drenagem (Figura 54). A camada A gera grandes quantidades de ácidos voláteis, portanto o lixiviado é ácido. Não há metano no biogás.

Com o passar do tempo, a biomassa acetogênica e metanogênica começa a se desenvolver, tanto na camada mais antiga (A) quanto no próprio sistema de drenagem, pois a brita atua como meio suporte, de forma análoga a um filtro anaeróbio (reator de leito fixo). A presença dessa biomassa metanogênica ainda pouco desenvolvida faz com que comece a aparecer metano no biogás. Essa produção, porém, ainda é instável, sujeita a inibições temporárias, como, por exemplo, no caso de um aumento de pluviosidade aumentar a produção de ácidos. Configura-se a fase de transição.

Chega um momento em que a biomassa metanogênica é suficiente para consumir praticamente todos os ácidos, tanto os produzidos na própria camada (A) quanto nas camadas superiores (B), que agora estão por sua vez na fase ácida. A DQO do lixiviado cai e o pH sobe para a faixa alcalina (Figura 55). A partir deste momento, do ponto de vista do lixiviado não importa que novas camadas de resíduo sejam adicionadas à célula. Os ácidos voláteis gerados nas camadas mais recentes serão consumidos pela biomassa metanogênica presente nas camadas mais antigas e na brita do sistema de drenagem. O lixiviado de uma célula não é, pois, a mistura dos lixiviados gerados nos diversos pontos da célula, mas sim o resultante das

camadas mais profundas. O metano só é produzido nas camadas mais antigas, mas sua matéria prima provém de todo o aterro.



Por fim, pode chegar um momento em que a maior parte da matéria orgânica presente na camada A já foi consumida. A biomassa metanogênica ali presente passa, então, a sobreviver usando principalmente os ácidos produzidos pelas camadas mais recentes (Figura 56).

Nesse modelo fica evidenciada a ocorrência simultânea de todas as fases da degradação numa mesma célula, mas com a produção de um lixiviado referente apenas à fase metanogênica.

Esse modelo também permite visualizar que a proporção de resíduos novos em relação aos resíduos já depositados no aterro vai diminuindo ao longo do tempo, mesmo que haja um aumento natural da geração de resíduos.

Dentro dessa concepção o aterro poderia ser visualizado como um reator de batelada alimentada, porém não dotado de agitação. Um efeito de mistura poderia ser conseguido com a recirculação do lixiviado para o topo do aterro, mas isso não é objeto do presente trabalho.

Outra vantagem desse modelo é a compreensão de que não é necessário aguardar que se desenvolva biomassa metanogênica em toda a massa de resíduo para se alcançar a produção máxima de gás. Basta que ela se desenvolva no sistema de drenagem e nas camadas mais profundas.

5.7 Arraste de amônia

5.7.1 1ª Etapa: torres operadas em paralelo, sem aeração

Os resultados das análises feitas no lixiviado das torres com vazão de 155 mL/min e 510 mL/min estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas B1 e B2 do Apêndice B.

O primeiro fato a ser observado é o efeito de concentração provocado pela evaporação da água ao longo da batelada. Tomando o gráfico da variação de DQO ao longo do tempo, sem correção desse efeito (Figura 57), o que se observa é um aparente crescimento dessa variável.

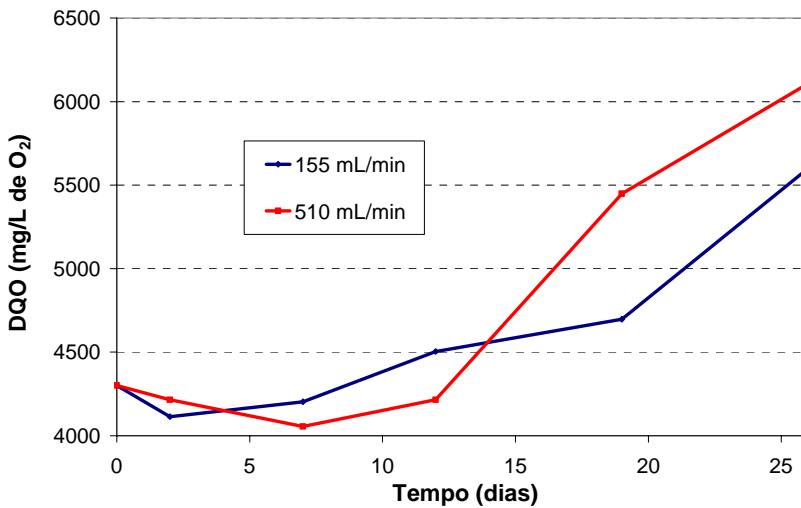


Figura 57 – Variação da DQO ao longo do tempo, sem correção do efeito da evaporação, nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.

Uma análise apressada poderia levar à conclusão de houve crescimento de biomassa, talvez organismos nitrificantes. Entretanto, ao se fazer a devida correção da evaporação, o que se observa é justamente o comportamento oposto (Figura 58).

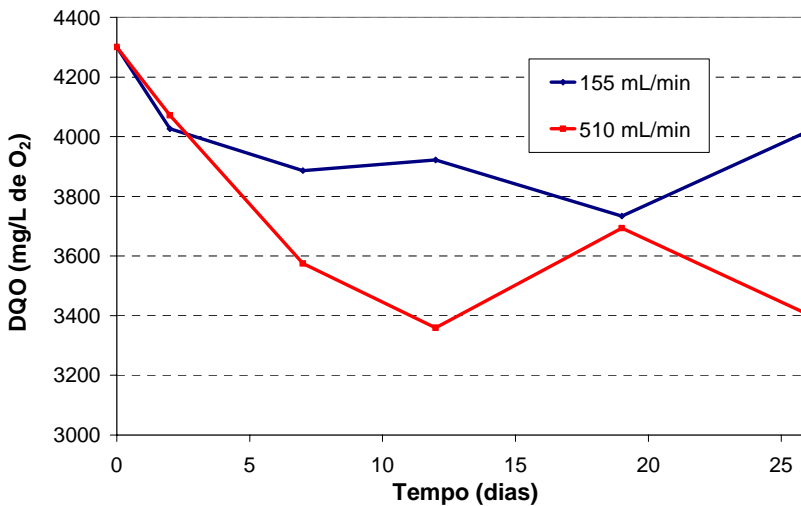


Figura 58 - Variação da DQO ao longo do tempo, corrigida em função da evaporação, nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração

Na torre com vazão de 155 mL/min evaporou-se 28 % do volume inicial, enquanto na com vazão de 510 mL/min a evaporação correspondeu a 44 % do total. Com isso, os valores finais de DQO corrigidos passam a ser, respectivamente, 4 017 e 3 405 mg/L, para uma DQO original de 4 300 mg/L.

Conclui-se, portanto, que o efeito da evaporação não pode ser desconsiderado nesse tipo de estudo. Todos os demais gráficos que serão apresentados já incluem a correção do efeito de concentração.

A Figura 59 e a Figura 60 apresentam as variações da concentração de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (NAT) e nitrogênio orgânico. Vê-se que somente há redução significativa do nitrogênio amoniacal. Uma análise de regressão das concentrações de nitrogênio orgânico em relação ao tempo mostra que também há queda desta variável, pois as probabilidades de que o coeficiente angular da reta de regressão não seja diferente de zero são de 1,9 % e 0,2 %, para cada torre, respectivamente. Como o nitrogênio orgânico está associado à matéria orgânica, este resultado mostra que há algum consumo da mesma, porém muito pouco significativo em termos de processo.

A Figura 61 compara os resultados obtidos nas duas torres. A maior vazão mostrou uma eficiência ligeiramente superior no mesmo tempo de operação. Sob o ponto de vista do atendimento à legislação, porém, não houve diferenças. O limite de 20,0 mg/L de nitrogênio amoniacal total só foi atingido, nas duas torres, após 26 dias de operação. Nesse momento, a concentração de nitrogênio amoniacal na torre operada com 155 mL/min era de 19 mg/L, ao passo que na torre com 510 mL/min era de 6 mg/L. A ausência de efeito significativo da variação de vazão levou a se testar o efeito da injeção de ar, o que foi feito na 2ª etapa do experimento.

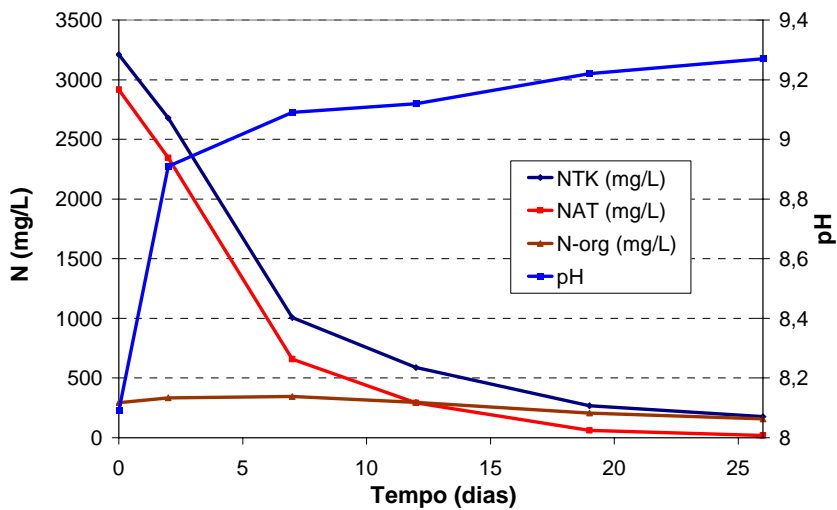


Figura 59 – Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de NTK, NAT e nitrogênio orgânico em torre não aerada, com vazão de lixiviado de 155 mL/min.

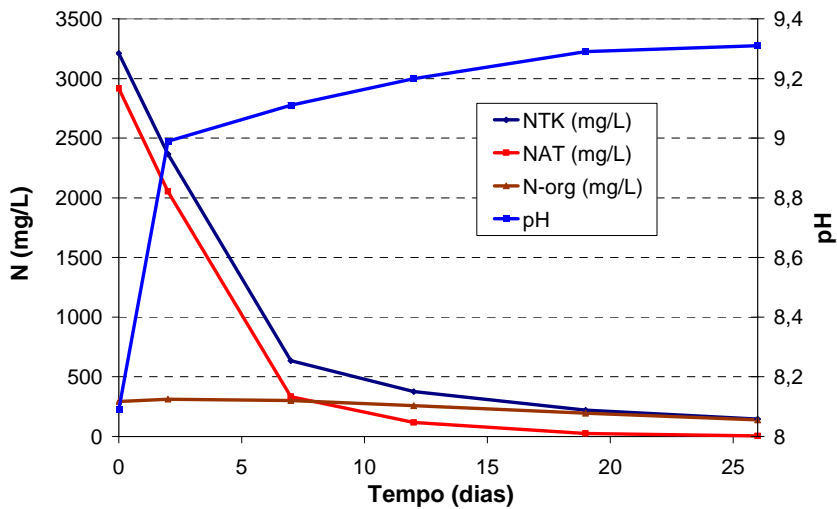


Figura 60 - Variação ao longo do tempo do pH e das concentrações de NTK, NAT e nitrogênio orgânico em torre não aerada, com vazão de lixiviado de 510 mL/min.

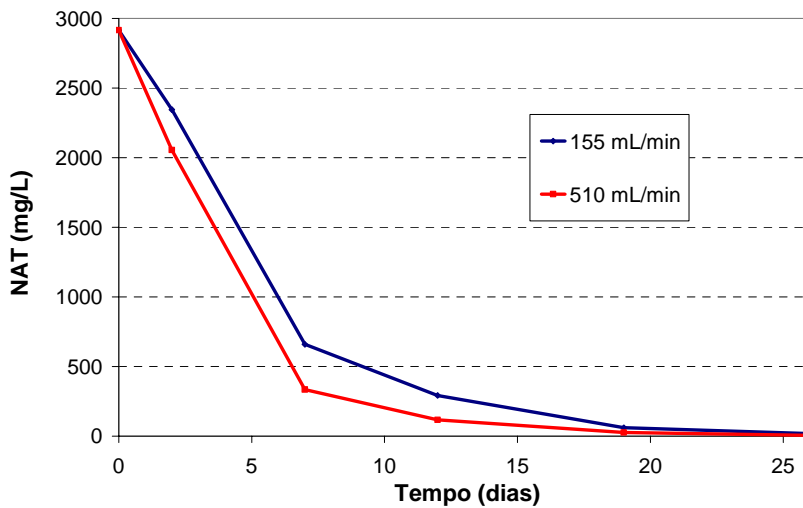


Figura 61 – Comparação entre as concentrações de nitrogênio amoniacal nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aeração.

A remoção do nitrogênio amoniacal num sistema como esse poderia ocorrer de duas maneiras: por nitrificação ou por arraste (*stripping*). As concentrações de nitrito e nitrato observadas (Figura 62) mostram que a nitrificação não é o processo predominante.

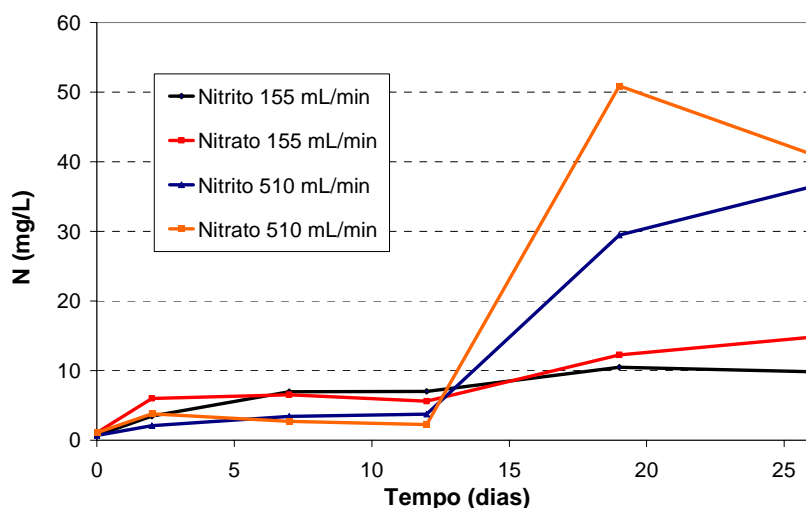


Figura 62 – Concentrações de nitrito e nitrato observadas ao longo do tempo nas torres operadas com vazões de 155 mL/min e 510 mL/min, sem aerção.

As concentrações de nitrito e nitrato só aumentam a partir do 19º dia de operação, quando as concentrações de nitrogênio amoniacal estão abaixo de 70 mg/L. Isto confirma que os sistemas operam efetivamente como torres de arraste e não como filtros gotejadores (*trickling filters*) nitrificantes.

Embora a variação de vazão não tenha tido efeito significativo sobre a remoção da amônia, ela teve efeito significativo sobre a nitrificação. É possível que o pequeno aumento na aerção do lixiviado provocado pela maior vazão tenha sido suficiente para estimular os microrganismos nitrificantes, resultando em concentrações mais elevadas de nitritos e nitratos. Esse efeito foi mais bem evidenciado na terceira etapa experimental. Note-se que esse efeito da variação de aerção só foi notado a partir do dia em que provavelmente deixou de haver inibição pela amônia (19º dia).

Um fenômeno interessante é o aumento progressivo do pH ao longo da batelada, como se pode observar na Figura 59 e na Figura 60. Esse aumento estaria em desacordo com a remoção da amônia. Dado que esta atua como base em meio líquido, seria de se esperar que houvesse queda do pH, e não aumento. De fato, Chen (1996), em aterros de Taiwan, observou que, após o tanque de aeração da estação de tratamento, o NTK, originalmente na faixa de 1 713 a 2 286 mg/L, caía para a faixa de 349 a 1 013 mg/L, ao passo que o pH, que estava entre 7,9 e 9,8, diminuía para 5,5 a 6,8.

A explicação para o aumento do pH poderia estar no comportamento das concentrações de carbono inorgânico (Figura 63 e Figura 64). O carbono inorgânico, presente na forma de carbonatos, bicarbonatos e gás carbônico, é removido por arraste na forma deste último, juntamente com a amônia. A saída do CO₂, que se comporta como ácido em meio líquido, levaria ao aumento de pH. A remoção do bicarbonato também levaria à queda da alcalinidade total, como se pode ver nas referidas figuras.

Entretanto, as concentrações de carbono inorgânico caem 76 % enquanto as concentrações de nitrogênio amoniacal caem praticamente 100 %, o que não está de acordo com o mecanismo proposto acima. É provável assim que outros equilíbrios químicos, além dos sistemas carbonato e amônio, atuem de forma significativa no lixiviado.

De qualquer modo, esse aumento natural do pH favorece o processo, pois desloca o equilíbrio a favor da amônia não ionizada. Esta é a forma que pode ser eliminada por dessorção, e quanto maior a sua concentração no líquido maior a velocidade desta última.

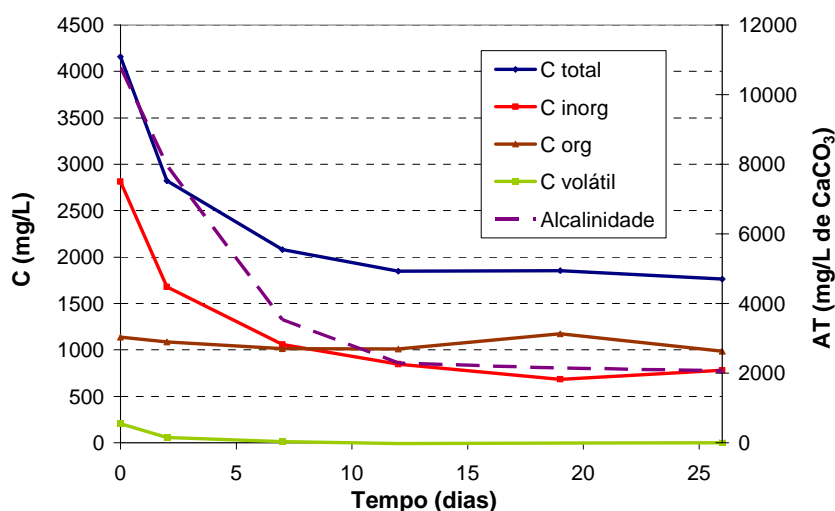


Figura 63 - Variação da alcalinidade e das concentrações das frações de carbono na torre operada com vazão de 155 mL/min.

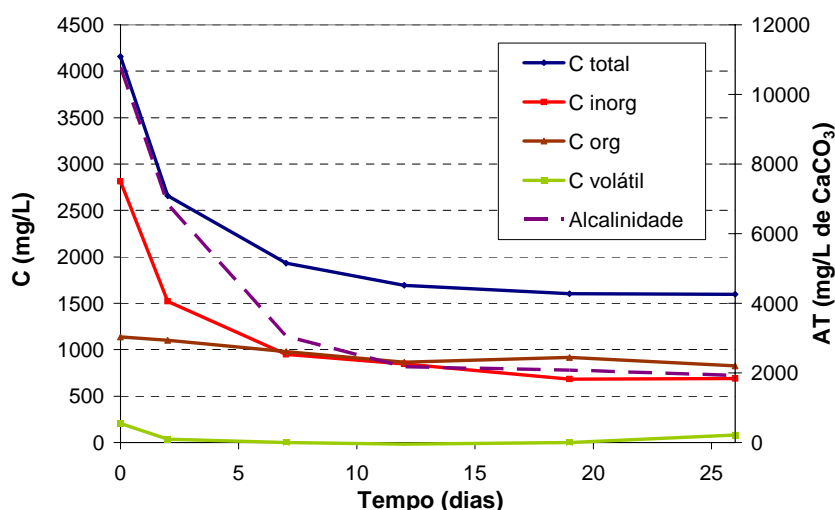


Figura 64 - Variação da alcalinidade e das concentrações das frações de carbono na torre operada com vazão de 510 mL/min.

5.7.2 2ª Etapa: comparação entre torres aeradas e não aeradas

Em uma semana de operação o efeito da injeção de ar mostrou-se decisivo. A concentração de nitrogênio amoniacal na torre aerada chegou a 5 mg/L, muito abaixo dos 790 mg/L observados na torre sem aeração. Os resultados estão apresentados nas Tabelas B3 e B4 do Apêndice B. Conclui-se, assim, que a aeração tem profundo efeito sobre a velocidade do processo, reduzindo em praticamente dois terços o tempo necessário para a remoção da amônia.

5.7.3 3ª Etapa: operação de torre aerada

Os resultados desta etapa estão apresentados na Tabela B5 do Apêndice B. A batelada iniciou com 16 L, dos quais 2,09 L evaporaram durante a semana.

A Figura 65 apresenta a variação das formas de nitrogênio ao longo do tempo. O comportamento é essencialmente o mesmo visto nas torres não aeradas, com a única diferença de ocorrer muito mais rápido. A concentração de nitrogênio amoniacal no sexto dia foi idêntica à medida na amostra de “branco”, portanto, essencialmente igual a zero. A análise de regressão mostra que há uma ligeira queda do nitrogênio orgânico, com uma probabilidade de 2 % de que o coeficiente angular da reta não seja diferente de zero. Mais uma vez, há uma pequena quantidade de matéria orgânica que é consumida ou eventualmente sedimenta em alguma zona morta da bombona.

O pH mostrou um comportamento diferenciado (Figura 65). Subiu rapidamente no primeiro dia, mas depois permaneceu praticamente constante. A elevação total foi muito menor que a observada na primeira etapa. Ao final da batelada, praticamente 100 % do nitrogênio amoniacal e apenas 68 % do carbono inorgânico (Figura 68) foram removidos. Comparando esses resultados aos obtidos na 1ª etapa, tem-se que a remoção de bicarbonato foi menor. Talvez essa seja a explicação para um resultado tão diferente. Com menor retirada de bicarbonato (alcalinidade), o pH não consegue subir tanto. De qualquer maneira, a elevação natural do pH ao longo do processo continua válida.

Considerando que a vazão de ar tenha se mantido aproximadamente constante em 1,1 L/s, foram necessários 554 m³ de ar para remover 47 g de nitrogênio amoniacal, cerca de 12 m³ por grama. Em termos de cargas, isso corresponderia a cerca de 4 m³/h de ar para

remover 0,33 g/h de amônia. Entretanto, o cálculo em termos de taxas não é válido, pois estas variam ao longo do tempo. Na Figura 65 pode-se ver que 70 % da amônia é removida nos dois primeiros dias, com o consumo de apenas 1/3 do volume total de ar.

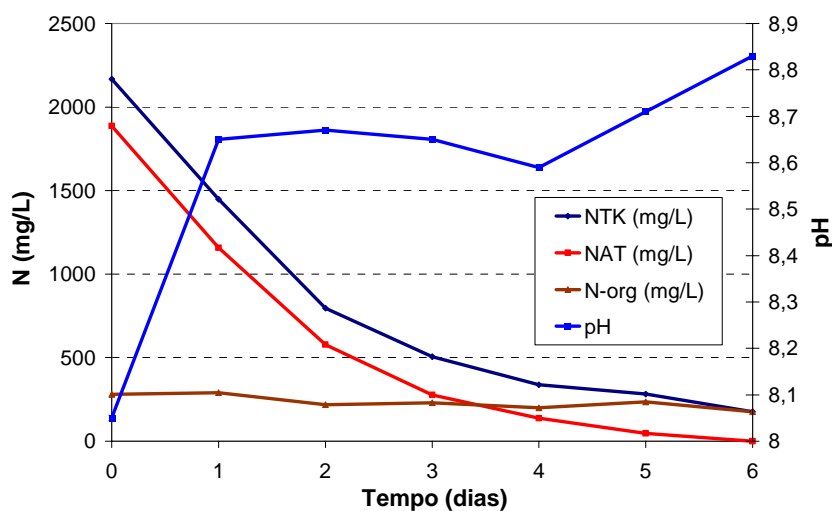


Figura 65 – Variação do pH e das concentrações de nitrogênio em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

As concentrações de nitrito e nitrato (Figura 66) só aumentam quando a concentração de nitrogênio amoniacal fica abaixo de 50 mg/L. Como esse valor é similar ao observado na 1ª etapa, aparentemente a limitação ao desenvolvimento da microbiota nitrificante no sistema em estudo são as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, não o tempo que se deve esperar para o desenvolvimento desta biomassa.

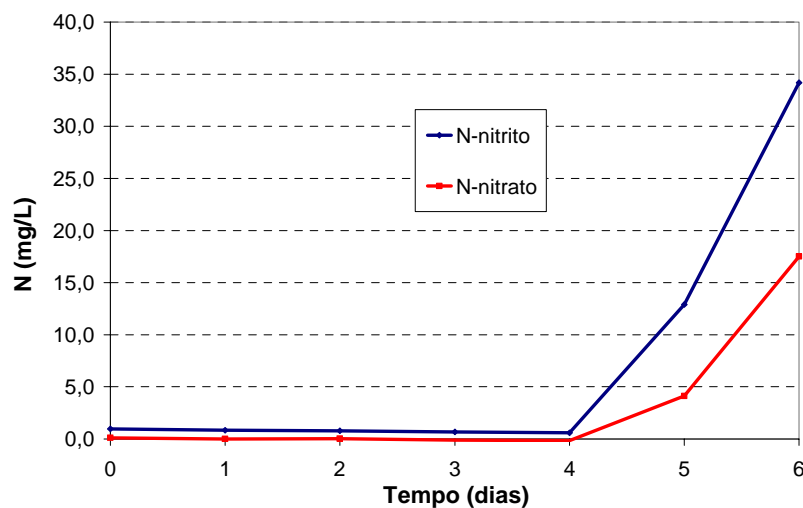


Figura 66 – Variação das concentrações de nitrito e nitrato em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

Nota-se também que, atingida a condição necessária, a nitrificação se desenvolve rapidamente. As demais condições necessárias para a nitrificação estão plenamente satisfeitas. O sistema fornece adequado suprimento de oxigênio devido ao aumento da área de contato ar/líquido, e o lixiviado já dispõe naturalmente de grande quantidade de gás carbônico na forma de alcalinidade a bicarbonato.

As concentrações de sólidos totais voláteis mostraram um pequeno decréscimo nos primeiros dias, seguido de estabilização (Figura 67). A análise de regressão mostrou que os sólidos totais fixos permaneceram essencialmente constantes ao longo do tempo, mostrando que o sistema não age sobre esse material (probabilidade de 46 % de que o coeficiente angular da reta não seja diferente de zero). É preciso lembrar que o nitrogênio amoniacal não entra na medida de sólidos, pois a amônia volatiliza na estufa.

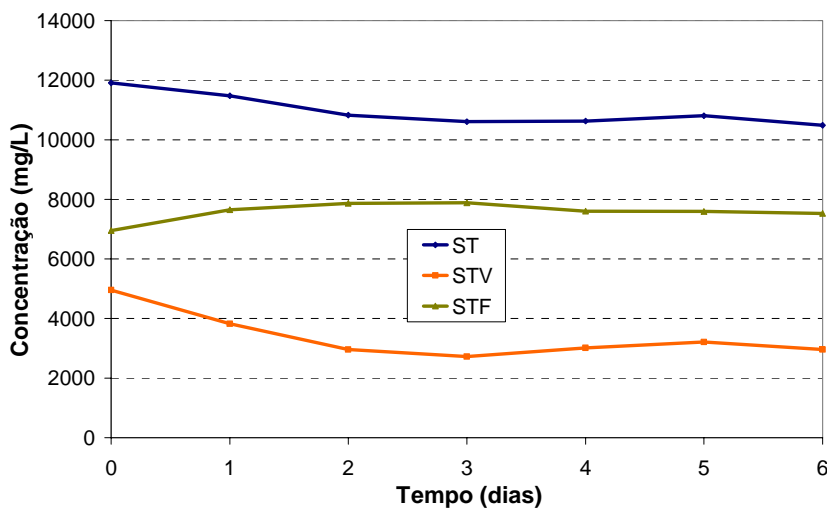


Figura 67 – Variação das concentrações de sólidos ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

As concentrações de carbono (Figura 68) também apresentam o mesmo padrão de variação observado na primeira etapa. Há uma pequena remoção de carbono orgânico, indicando a presença de alguns compostos biodegradáveis. Note-se a rápida eliminação dos compostos orgânicos voláteis, que são praticamente eliminados nos dois primeiros dias. Essa

eliminação rápida se deve às constantes de Henry muito elevadas desses compostos, que favorecem muito o seu arraste. A alcalinidade total cai, mas não chega a se estabilizar.

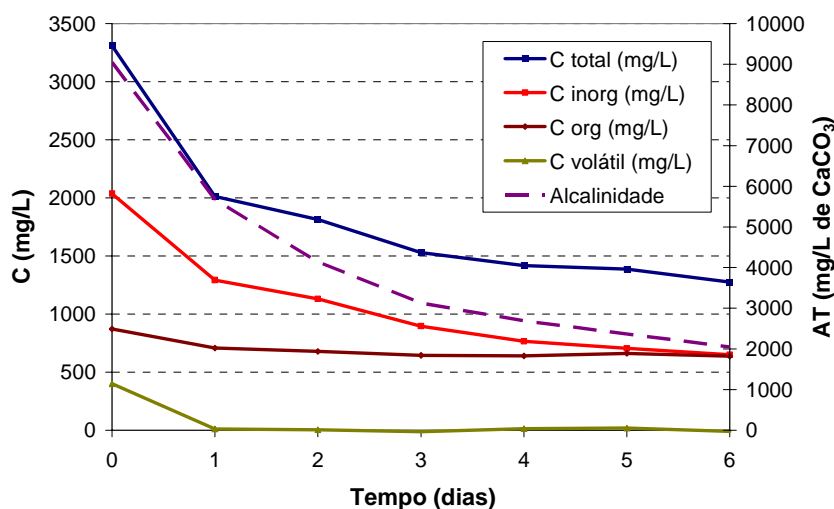


Figura 68 – Variação nas concentrações de carbono e da alcalinidade ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

A Figura 69 apresenta a variação da DQO ao longo do tempo. Há uma remoção considerável nos primeiros dias. Essa remoção poderia ser uma combinação da remoção por arraste dos compostos voláteis e por degradação biológica dos compostos orgânicos já mencionados. Porém, a queda da DQO é muito superior à queda no carbono orgânico, o que indica que outro fenômeno deve estar acontecendo. De acordo com a hipótese de Aquino, Silva e Chernicharo (2006), essa queda pode ser devida à remoção da amônia, de acordo com o mecanismo descrito em 3.1.6.1.1. (página 129).

Esta etapa dos experimentos revelou uma variável bastante útil nos estudos de lixiviado: a condutividade. Por estar ligada à concentração total de íons, a condutividade diminui ao longo da batelada, acompanhando a remoção do nitrogênio amoniacal e do bicarbonato (Figura 70).

Ajustando uma reta para relacionar a condutividade com a concentração de íons amônio (para eliminar o efeito do pH), se obtém um ajuste muito bom, com um r^2 acima de 0,98. Isso significa que é possível usar as medidas de condutividade como uma estimativa da concentração de nitrogênio amoniacal, permitindo um controle mais imediato do processo.

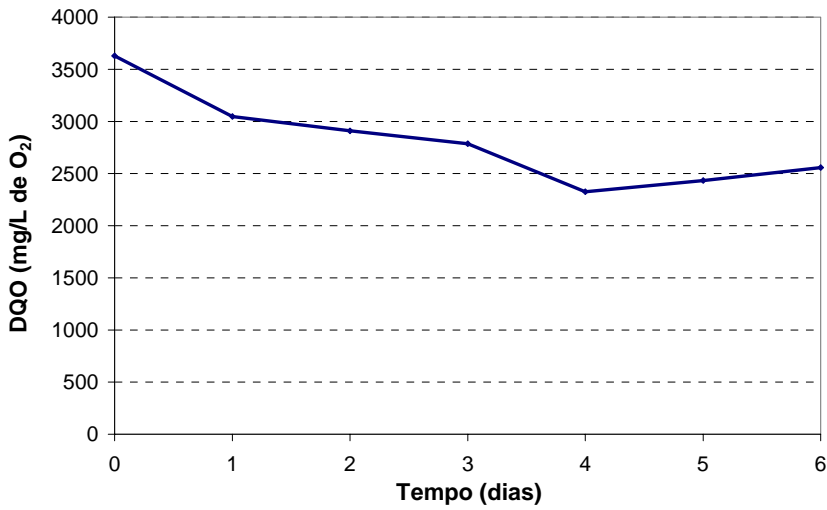


Figura 69 – Variação da DQO ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

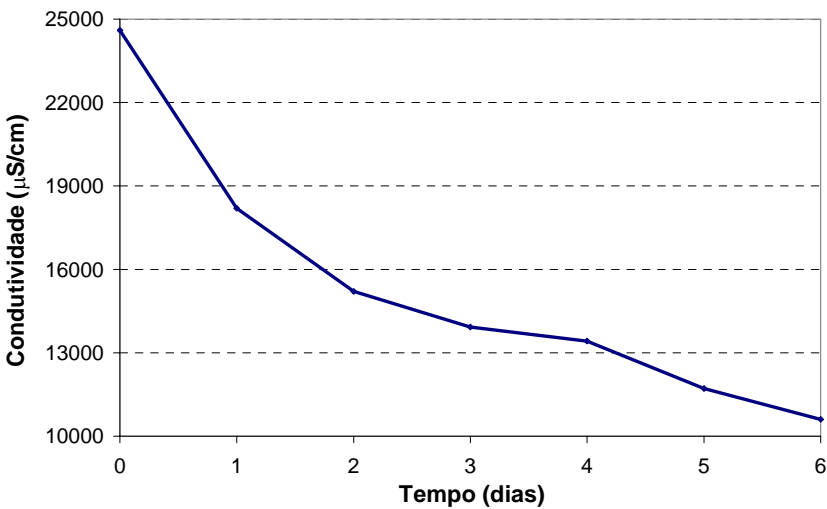


Figura 70 - Variação da condutividade ao longo do tempo em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

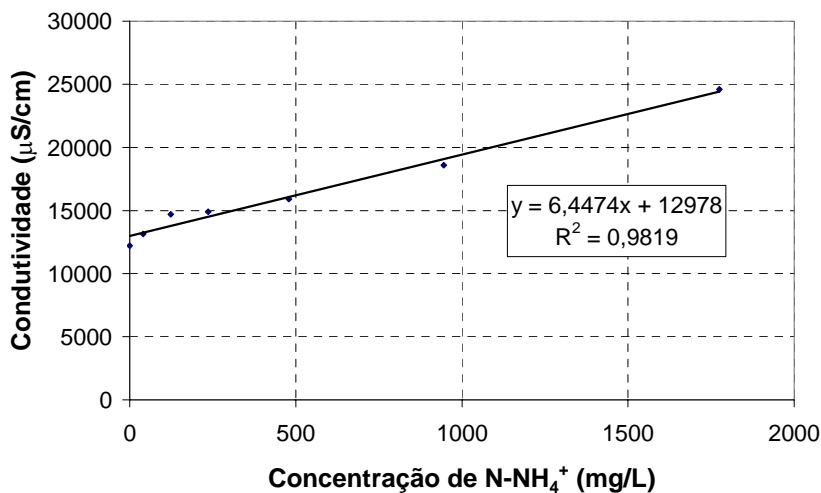


Figura 71 – Relação entre a concentração de íons amônio e a condutividade, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

Em termos do nitrogênio amoniacal total, o ajuste também é muito bom (Figura 72).

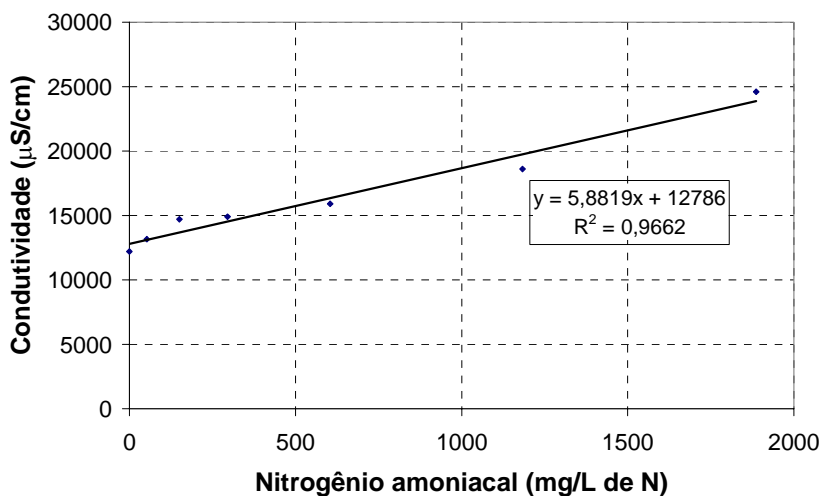


Figura 72 - Relação entre a concentração de nitrogênio amoniacal e a condutividade, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

5.7.4 4ª Etapa: operação de torre aerada, com elevação do pH

A curva de alcalinização está apresentada na Figura 73. Foram necessários 16 g de cal (P.A.) para cada litro de lixiviado. Note-se que, uma vez rompido o tamponamento da amônia, que ocorre em torno do pH 9,25, a subida do pH é muito rápida. Isso dificulta muito ajustar o pH em algum ponto definido entre 10 e 12, o que pode causar problemas na operação de uma estação. A análise de sólidos sedimentáveis mostrou uma geração de lodo de 125 mL/L, medidos em cone Imhoff. Portanto, o consumo de cal e a geração de lodo são elevados.

O resultado foi a eliminação praticamente completa da amônia dentro dos primeiros 1,5 dias, um quarto do tempo usado na torre sem correção de pH, com vazão semelhante de lixiviado (Figura 74). Isso implicou num consumo de 139 m³ de ar para remover 12 g de nitrogênio amoniacal. Calculando o consumo de ar unitário, chega-se a cerca de 12 m³ por grama, o mesmo valor encontrado para a torre sem aumento de pH. Essa igualdade pode não ser uma coincidência.

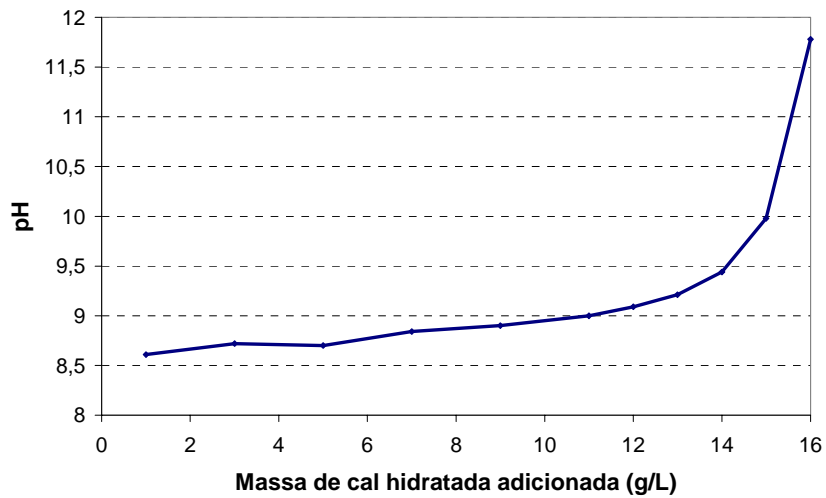


Figura 73 – Curva de alcalinização do lixiviado com o uso de cal hidratada - $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

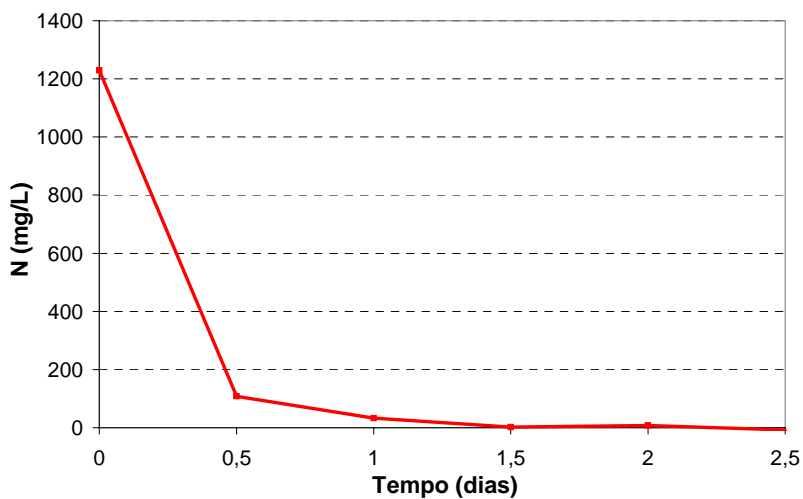


Figura 74 – Variação do nitrogênio amoniacal ao longo do tempo, em torre aerada, com vazão de lixiviado de 240 mL/min, vazão de ar de 1,1 L/s e pH inicial de 12.



Figura 75 – Lixiviado bruto (à esquerda) e o sobrenadante da alcalinização com hidróxido de cálcio. Note-se a grande remoção de cor.

Essa constância do volume conduz à hipótese de que a alcalinização talvez não seja fundamental, e que a aceleração observada tenha sido meramente função do menor volume de lixiviado usado. Se assim for, o principal parâmetro de projeto deve ser a razão entre as vazões de ar e de lixiviado.

A alcalinização por si só tem eficiência muito pequena na remoção de nitrogênio amoniacal. Medidas de NAT efetuadas nas amostras brutas e no sobrenadante do cone Imhoff revelaram a volatilização de menos de 9 % do nitrogênio amoniacal original. Entretanto, ela revelou utilidade na remoção de cor, como pode ser visto na Figura 75.

5.7.5 Relações entre variáveis

Os estudos relacionando variáveis duas a duas foram feitos usando os dados obtidos em todas as bateladas.

A participação da matéria orgânica, biodegradável ou não, na DQO pode ser avaliada fazendo-se uma análise de regressão entre os resultados de COT e DQO. Esta análise foi feita numericamente e está apresentada de forma gráfica na Figura 76.

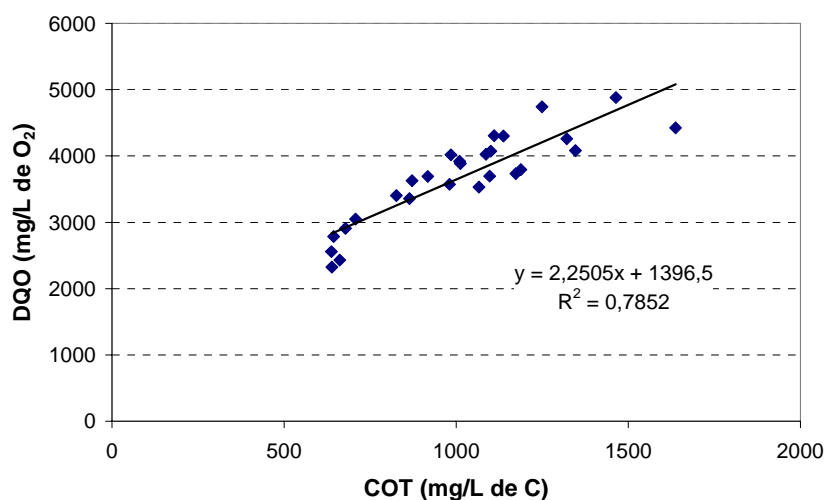


Figura 76 – Regressão entre o COT e a DQO. Amostras provenientes de 6 bateladas.

Nota-se que a medida de COT é responsável por 78 % da variação observada. Parte da dispersão dos dados pode ser creditada aos diferentes estados de oxidação do carbono nos diversos compostos. Entretanto, seria de se esperar que o lixiviado, sendo proveniente do mesmo aterro, devesse apresentar esses compostos em proporções aproximadamente constantes, de modo que este efeito de variação não seria apreciável.

A escolha de uma relação linear entre o COT e a DQO não foi casual nem devida a ser este o melhor ajuste, mesmo porque não é. A relação linear se deve ao fato de que, descontadas as variações devidas aos diferentes estados de oxidação do carbono e de outros elementos presentes na matéria orgânica, a DQO necessariamente é diretamente proporcional à concentração de carbono (cada átomo de carbono consome dois átomos de oxigênio e cada dois átomos de hidrogênio consomem um átomo de oxigênio na oxidação).

Cabe observar que Chen (1996) também estudou a relação entre COT e DQO, obtendo a Equação 52, com um coeficiente de correlação de 0,99:

$$DQO = 2,21 \times COT - 1,79 \quad (52)$$

Note-se que o coeficiente angular das duas retas é essencialmente o mesmo. Ou seja, aparentemente, a razão DQO/COT no lixiviado em geral deve estar próxima de 2,2.

Uma consequência importante da relação estabelecida acima é que a DQO não é uma medida eficaz para a estimativa da concentração de matéria orgânica no lixiviado. Isso faz com que não seja possível, por exemplo, estimar a remoção de matéria orgânica pela remoção de DQO. Melhor seria usar medidas de carbono orgânico.

Outra consequência, ainda mais importante, é o fato de que se torna bastante questionável o uso da DQO como parâmetro de qualidade de emissões, pois seu significado varia em função do efluente considerado.

Alguns autores dizem que a concentração de nitrogênio é diretamente proporcional à matéria orgânica. Para verificar esta hipótese construiu-se um gráfico relacionando carbono orgânico total com nitrogênio orgânico, a forma que em princípio estaria vinculada à matéria orgânica (Figura 77). Nota-se que não há qualquer correlação entre as duas variáveis, pelo menos no caso deste lixiviado. Isto também é um indicativo de que, nas substâncias húmicas, as proporções C/N são muito variadas.

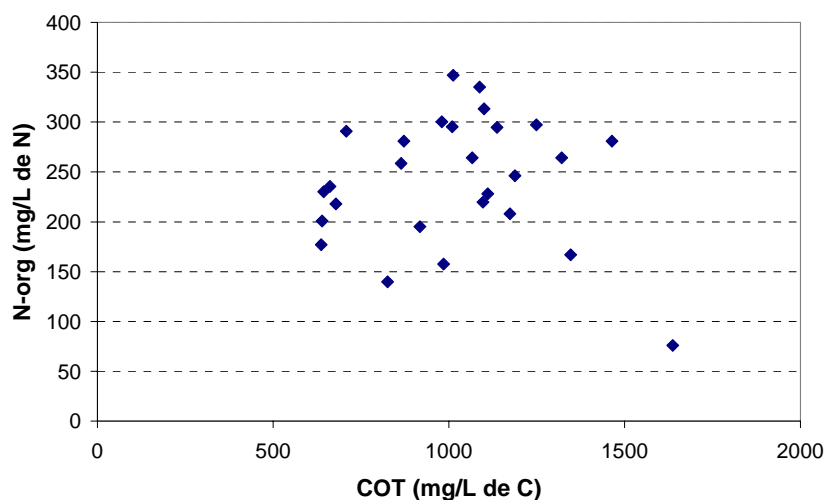


Figura 77 – Relação entre carbono orgânico total e nitrogênio orgânico.

5.7.6 Concentração de amônia na saída da torre

Tendo em vista estimar os riscos à saúde dos trabalhadores envolvidos na operação de uma torre de arraste, calculou-se a concentração de amônia no ar de saída.

Considerou-se o pior caso, uma concentração de 3 000 mg/L de NAT, totalmente na forma de amônia livre. A fração molar correspondente a essa concentração é dada por:

$$x_A \cong \frac{C_A}{M_A} \cdot \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad (53)$$

Onde: x_A é a fração molar do nitrogênio amoniacal [adimensional];

C_A é a concentração de nitrogênio amoniacal [mg/L];

M_A é a massa molar do nitrogênio amoniacal (14 g/mol);

M_{H_2O} é a massa molar da água (18 g/mol);

ρ_{H_2O} é a massa específica da água [g/L].

De modo que a fração molar da amônia no lixiviado é de 0,0039.

Essa concentração deve estar em equilíbrio com a concentração no ar de saída. A relação de equilíbrio entre essas concentrações é dada pela Lei de Henry:

$$H = \frac{x_A'}{x_A} \cdot P_T \quad (54)$$

Onde: H é a constante de Henry [atm];

x_A' é a fração molar da amônia na fase gasosa [adimensional];

P_T é a pressão atmosférica total [atm].

De modo que a fração molar no ar é dada por:

$$x_A' = \frac{x_A \cdot H}{P_T} \quad (55)$$

Ao nível do mar ($P_T = 1$ atm), a Equação 55 fornece uma fração molar no ar de 0,0029. Aplicando agora a equação:

$$C_{ppm_v} = x' \cdot 10^6 \quad (56)$$

Onde C_{ppm_v} é a concentração em ppm_v.

Tem-se que a concentração da amônia no ar na saída da torre é de 2 900 ppm_v ou 0,29 %. Para calcular a concentração em µg/m³, usa-se a equação:

$$C_A' = C_{ppm_v} \cdot M_A \cdot \frac{P_T}{R \cdot T} \quad (57)$$

Onde C_A' é a concentração de amônia na fase gasosa, em µg/m³.

Então, da Equação 57 tem-se finalmente que a concentração da amônia no ar de saída da torre é de 2,0 x 10⁶ µg/m³ = 2,0 g/m³.

Esses valores estão muito acima dos limites admissíveis para exposições ocupacionais, tanto no Brasil quanto nos EUA. Isto justificaria a tomada de medidas de proteção contra a poluição atmosférica imediata. Entretanto, como o gás amoníaco tende a subir e então se dispersar, seria interessante fazer um estudo dessa dispersão para verificar a real exposição a que estariam submetidos os trabalhadores.

5.8 Influência do cloreto na DQO

A Figura 78 apresenta os resultados do ensaio de DQO com as soluções de cloreto de potássio. A relação é linear, o que mostra que o sulfato de mercúrio tem pouca ou nenhuma ação sobre a DQO exercida pelo cloreto caso este seja o único componente da solução.

Observando agora os resultados das medidas de DQO nas soluções com mistura de cloreto e lactose em proporções variadas (Figura 79), percebe-se que o efeito do cloreto desaparece em presença da lactose. É possível que a pequena queda na DQO observada nas soluções com lactose e 1 g/L de cloreto não seja devida ao acaso, mas corresponda ao efeito (pequeno, graças ao sulfato de mercúrio) de complexação do cloreto com a prata. O ligeiro aumento na presença de 2 g/L de cloreto pode estar relacionado, agora sim, à demanda

exercida por este último, que se faria notar em concentrações mais elevadas. Entretanto, é preciso fazer ensaios mais detalhados para confirmar essa hipótese.

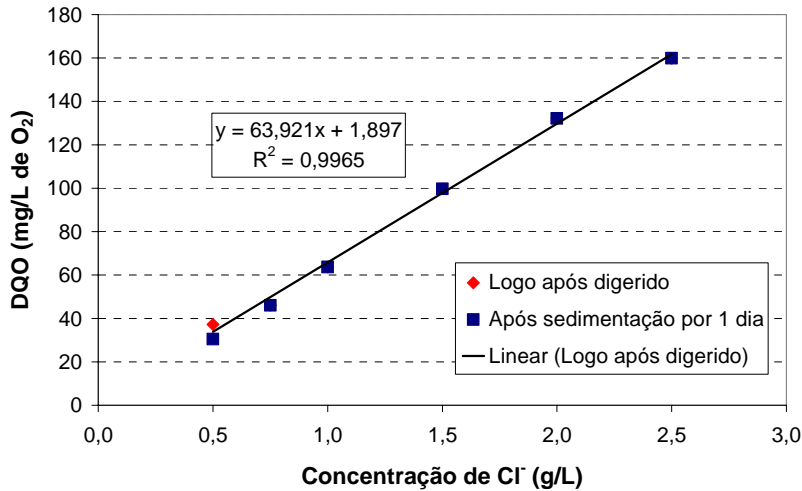


Figura 78 – DQO causada exclusivamente pelo cloreto.

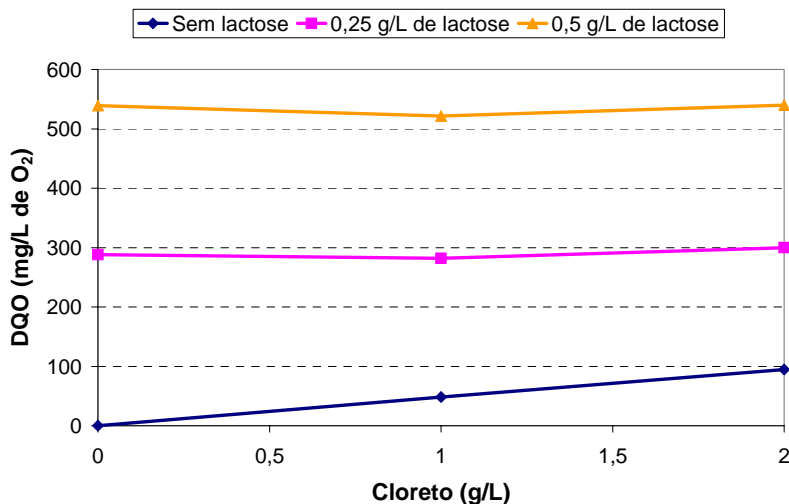


Figura 79 – DQO de soluções de cloreto e lactose em proporções variadas.

5.9 Análise de sólidos dissolvidos por centrifugação

A Figura 80 mostra os resultados do ensaio. Seria de se esperar que com o aumento do tempo de centrifugação houvesse queda no valor de sólidos totais, graças à sedimentação dos sólidos suspensos. Não foi o que aconteceu. Os valores chegaram até a aumentar.

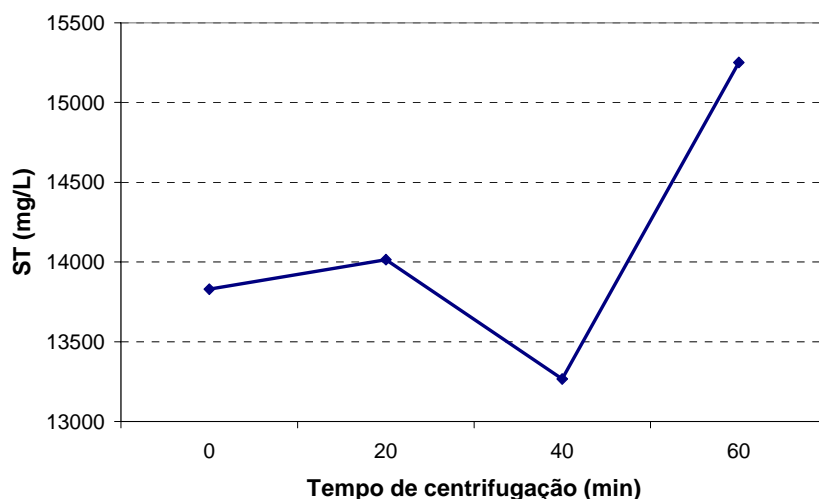


Figura 80 – Efeito do tempo de centrifugação na medida de sólidos totais do lixiviado

Dois hipóteses podem explicar o que aconteceu. Primeiro, a centrifugação pode não ter sido suficiente para remover os sólidos suspensos. Segundo, a incerteza do ensaio de sólidos é maior que a diferença de massa provocada pela remoção dos sólidos suspensos.

O teste de centrifugação (Figura 81) mostrou que houve remoção de sólidos suspensos, porém não completa.

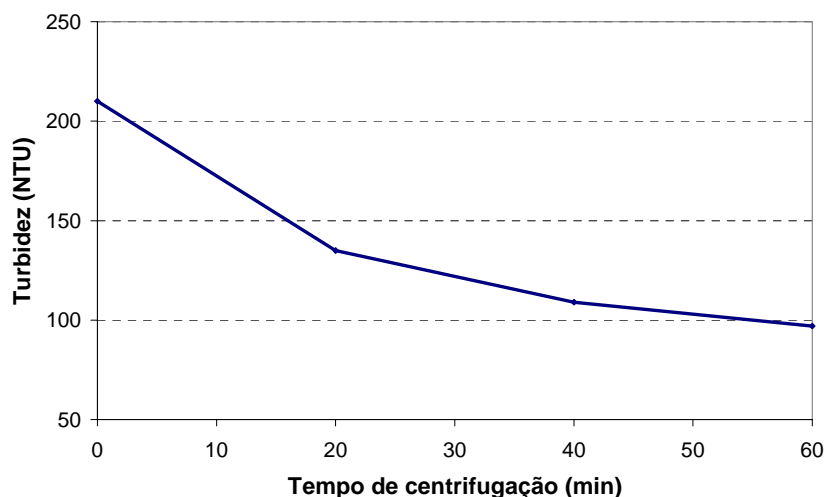


Figura 81 – Efeito do tempo de centrifugação na turbidez do lixiviado

A curvatura progressiva do gráfico mostra que à medida que o tempo passa a remoção de partículas fica mais difícil (menor remoção de turbidez para o mesmo tempo de centrifugação). Isto indica que há partículas dos mais diversos tamanhos, não havendo um

tamanho limite que seja separado pela centrifugação, pelo menos dentro do tempo máximo usado. De qualquer maneira, alguma remoção ocorre, de modo que fica validada a segunda hipótese do parágrafo anterior, ou seja, o erro da metodologia de sólidos é maior que a massa dos sólidos suspensos. Além da medida quantitativa obtida pelo ensaio de turbidez, a remoção de sólidos suspensos era visível pela massa presente no fundo das cubetas da centrífuga.

APHA, AWWA e WEF (2005), a propósito, definem como sólidos suspensos aqueles que são retidos em membranas com poros de 2 μm ou menos. Ou seja, ensaios que não utilizam filtração não podem, por definição, fornecer valores de sólidos suspensos.

Conclui-se, portanto, que essa metodologia não é adequada e resultados obtidos com seu uso devem ser desconsiderados.

5.10 Força iônica do lixiviado

A Figura 82 apresenta os valores da força iônica estimada pela equação de Langelier em função das concentrações de sólidos totais e sólidos totais fixos, e pela equação de Russell em função da condutividade. Os dados foram obtidos da segunda batelada da 3ª etapa.

Nesta figura se pode verificar que o comportamento da força iônica conforme estimado pela condutividade é completamente diverso daquele estimado pelas medidas de sólidos. A força iônica estimada pela concentração de sólidos tende a permanecer constante, ao passo que a força iônica estimada pela condutividade se comporta analogamente à concentração de nitrogênio amoniacal, diminuindo ao longo do tempo. Nota-se também que, quando a concentração de nitrogênio amoniacal se aproxima de zero, as estimativas da força iônica a partir da condutividade e dos sólidos totais fixos se tornam semelhantes. Dados obtidos na segunda etapa (Figura 83) confirmam esses resultados.

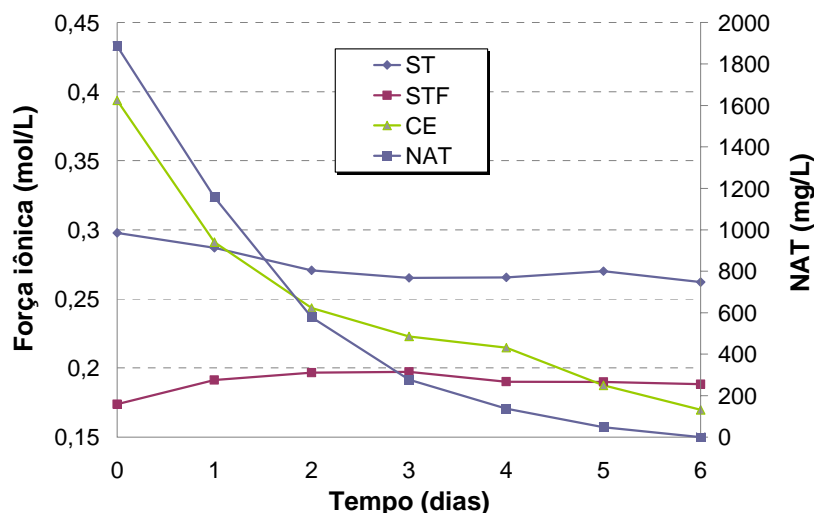


Figura 82 – Comparação entre os valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade. Dados obtidos de um experimento de arraste de amônia em torre, em batelada, com vazão de lixiviado de 300 mL/min e vazão de ar de 1,1 L/s.

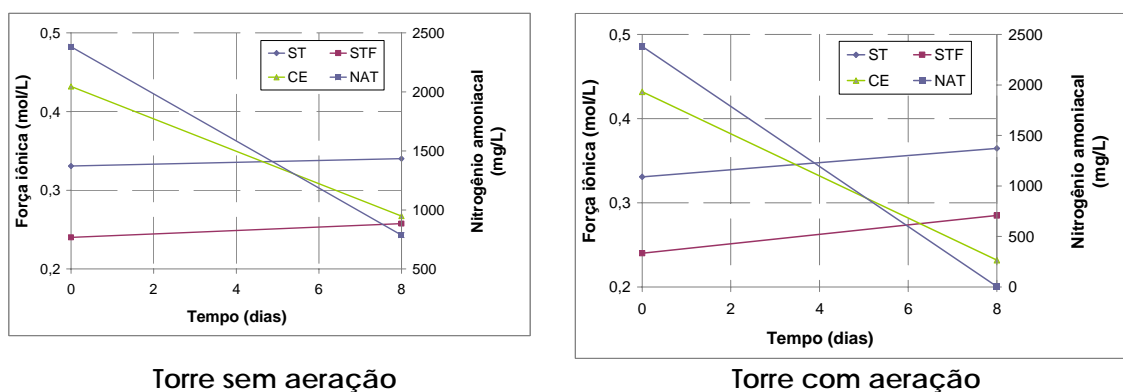


Figura 83 – Valores de força iônica estimados pela equação de Langelier a partir das concentrações de sólidos totais (ST) e sólidos totais fixos (STF) e pela equação de Russell a partir dos valores de condutividade. Experimento de arraste de amônia em torres, ambas alimentadas com 350 mL/min de lixiviado. Uma das torres recebeu aeração forçada com 1,1 L/s de ar e a outra permaneceu sem aeração. As medidas só foram feitas no início e no fim do experimento.

Seria possível argumentar que o comportamento semelhante da força iônica ao da concentração de nitrogênio amoniacal poderia ser uma mera aparência. Entretanto, a Figura 71 mostra que a correlação entre esses valores é muito grande, de modo que a condutividade está diretamente relacionada à concentração de íons amônio.

Uma vez que a força iônica é uma medida da concentração de íons presentes, o que inclui os íons amônio, a melhor forma de estimar a força iônica do lixiviado é pela equação de Russell, que parte da condutividade, pois os íons amônio não entram na medida de sólidos.

No presente trabalho, a força iônica do lixiviado, conforme estimada pela equação de Russell, variou entre 0,19 e 0,43 mol/L. Isso faz com que os coeficientes de atividade devam ser estimados pela equação de Davies, que é válida para forças iônicas de até 0,5 mol/L.

5.10.1 Conseqüências da força iônica elevada do lixiviado

A Tabela 29 apresenta os coeficientes de atividade calculados pela equação de Davies (Equação 44) para íons mono, di e trivalentes, a 25 °C, para forças iônicas típicas do lixiviado.

Tabela 29 – Coeficientes de atividade para íons mono, di e trivalentes para algumas forças iônicas típicas do lixiviado, calculados pela equação de Davies (Equação 44) para uma temperatura de 25 °C.

Força iônica (mol/L)	0,2	0,3	0,4
γ_m	0,73	0,71	0,70
γ_d	0,28	0,25	0,24
γ_t	0,058	0,045	0,039

Pela Tabela 29 é fácil apreciar a magnitude dos desvios em relação ao comportamento ideal causados pela elevada força iônica do lixiviado. Não se pode considerar a concentração molar como aproximadamente igual à atividade nas reações químicas que acontecem neste. Os coeficientes de atividade devem ser calculados e incluídos nas equações de equilíbrio.

Com isto surge uma possível explicação para o fracasso nas tentativas de coagular o lixiviado por varredura com o uso de cloreto férrico ou sulfato de alumínio. Os íons de ferro e alumínio que executam a ação coagulante são trivalentes. Numa condição de força iônica de 0,4 mol/L e temperatura de 25 °C o coeficiente de atividade desses íons é igual a 0,04, ou seja, a quantidade de íons que participa das reações é apenas 4 % da quantidade total adicionada. Com isso, as dosagens requeridas necessariamente ficam muito maiores. Também deve estar acontecendo o efeito da desestabilização prévia, conforme descrito em 3.4. Possivelmente,

deve haver outros fatores que influem no insucesso da coagulação, mas o papel da força iônica é certamente bastante significativo.

5.11 Sobrevivência de larvas de insetos no lixiviado

Os ensaios realizados, independentemente da presença de recheio, mostraram que larvas de mosquito não se desenvolvem no lixiviado. Por outro lado, larvas de mosca se desenvolvem muito bem, porém não atingem a fase de pupa. É provável que elas tenham necessidade de sair da água para dar continuidade ao seu desenvolvimento.

O cultivo das larvas mostrou que os adultos resultantes eram moscas varejeiras. A Figura 84 mostra as larvas já sendo cultivadas e a Figura 85 um dos adultos obtidos.



Figura 84 – Larvas de mosca que cresceram no lixiviado, sendo cultivadas em mistura de lixiviado e restos de frutas.



Figura 85 – Mosca adulta obtida com o cultivo.

Considerando que os frascos foram deixados próximo a locais onde haviam sido detectados focos do mosquito *Aedes aegypti*, conclui-se que as lagoas de lixiviado não são local propício à proliferação destes vetores da dengue.

6 CONCLUSÕES

As conclusões podem ser traçadas em função dos objetivos propostos.

6.1 *Objetivo i:*

Apresentar as características típicas do lixiviado de aterros brasileiros, obtidas a partir de dados publicados, e verificar sua similaridade com as características do lixiviado de aterros localizados em regiões de clima temperado.

Conclusões:

- 1) Em comparação com as tabelas de Ehrig, consideradas as mais confiáveis pela literatura internacional, pôde-se ver que as amplitudes de variação do pH, alcalinidade total, DBO, DQO e fósforo total são maiores nos aterros brasileiros, independentemente da fase do aterro. As concentrações de nitrogênio amoniacal tendem a ser menores nos aterros brasileiros, ao passo que as concentrações de cloreto tendem a ser maiores. No caso dos metais, nos aterros brasileiros suas concentrações durante a fase ácida são menores e durante a fase metanogênica, maiores que as previstas na literatura internacional.

6.2 Objetivo ii:

Verificar em que condições os modelos convencionais de evolução das fases são válidos para os aterros brasileiros, e propor um modelo didático para facilitar a compreensão da evolução das fases.

Conclusões:

- 2) Os modelos convencionais da evolução de aterros de Farquhar e Rovers, Rees e Pohland e colaboradores são válidos para os aterros brasileiros;
- 3) Os modelos convencionais, embora baseados no princípio da célula única (reator em batelada), ilustram bem as fases dos aterros, embora possam conduzir a um entendimento errôneo de sua dinâmica.

6.3 Objetivo iii:

Verificar se são significativos os efeitos de tratamento proporcionados pelas camadas mais antigas de resíduo em conjunto com o sistema de drenagem de lixiviado.

Conclusões:

- 4) O lixiviado de um aterro sanitário é o resultado do tratamento efetuado pela biomassa presente tanto nas camadas mais antigas quanto no sistema de drenagem;
- 5) O sistema de drenagem de base é elemento fundamental para a antecipação da fase metanogênica, com implicações significativas nos custos dos sistemas de tratamento;
- 6) A fase ácida, nos aterros brasileiros dotados de sistema de drenagem de lixiviado na base, normalmente não dura mais do que dois anos.

6.4 Objetivo iv:

Identificar o padrão de variação temporal dos diversos metais nos aterros brasileiros.

Conclusões:

- 7) Alumínio, bário, cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco são componentes do tipo 1. Potássio e manganês se encaixam no tipo 2, ao passo que arsênio e prata pertencem ao tipo 3. O ferro revelou um padrão diferenciado dos demais. O significado dessa divisão está descrito no item 3.1.2.3.

6.5 Objetivo v:

Avaliar a aplicabilidade do processo de remoção de amônia por arraste com ar (*stripping*) para o tratamento do lixiviado

Conclusões:

- 8) O uso da técnica de arraste com ar em torres recheadas é uma técnica promissora para a remoção da amônia do lixiviado de aterros sanitários;
- 9) O arraste com ar remove a alcalinidade do lixiviado, facilitando uma posterior correção do pH;
- 10) O arraste com ar remove compostos orgânicos voláteis presentes no lixiviado;
- 11) A alcalinização prévia do lixiviado não é essencial para a remoção completa da amônia.

6.6 Objetivo vi:

Estudar a importância da força iônica no tratamento físico-químico do lixiviado

Conclusões:

- 12) A força iônica do lixiviado é elevada e deve ser levada em consideração nos cálculos de equilíbrio;
- 13) Parte da baixa eficiência dos sistemas de tratamento por coagulação-floculação se deve à alta força iônica do lixiviado.

6.7 Outras conclusões:

- 14) Ao que tudo indica, as substâncias húmicas são responsáveis por boa parte da DQO do lixiviado “velho”, o que indica que processos biológicos não são a melhor alternativa para o seu tratamento;
- 15) A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) ainda não é uma técnica adequada para identificar substâncias no lixiviado de aterros sanitários;
- 16) A centrifugação não é um método eficaz para remover sólidos suspensos do lixiviado;
- 17) O efeito do cloreto na DQO do lixiviado é pequeno, podendo ser desconsiderado;
- 18) O lixiviado não é um meio propício ao desenvolvimento de mosquitos, mas permite o desenvolvimento de moscas.

7 Sugestões para futuras pesquisas

- 1) As tabelas apresentadas nesta tese mostraram a probabilidade de ocorrência de determinados valores das diversas variáveis em termos do número de aterros. Entretanto, o ideal seria conhecer a distribuição de frequências das diversas variáveis do lixiviado ao longo do tempo, num mesmo aterro. Dado que isto requer dados brutos da operação de um grande número de aterros (não menos que 10), sugere-se a montagem de um grupo de pesquisa nacional, de modo semelhante ao PROSAB, que se dedicasse a esse trabalho. Faixas de variação não se aplicam a esse tipo de estudo. Os dados brutos não são fornecidos muitas vezes por receio – real – dos operadores de que haja denúncias aos órgãos ambientais. Portanto, é preciso que o trabalho do grupo seja oficial e ao mesmo tempo sigiloso. Os órgãos de meio ambiente também devem estar cientes de que esses dados permitirão estabelecer parâmetros de projeto e operação, que vão facilitar a proteção do meio ambiente no futuro.
- 2) Sugere-se estudar a viabilidade da absorção da amônia liberada nas torres de arraste, evitando riscos ocupacionais aos trabalhadores e ao mesmo tempo possibilitando a produção de efluente nitrogenado.
- 3) Sugere-se a elaboração de um guia com metodologias apropriadas para o estudo de lixiviados. No próprio APHA, AWWA e WEF (2005) deixa-se claro que as metodologias ali expostas não são necessariamente válidas para quaisquer águas residuárias, principalmente aquelas que diferem significativamente do esgoto sanitário.

- 4) Sugere-se, por fim, a execução de experimentos com torres de arraste variando a temperatura, material de recheio, vazão de lixiviado, vazão de ar e altura da torre, com número suficiente de repetições para que se possa mostrar quantitativamente se as eventuais diferenças observadas são ou não significativas.

Referências bibliográficas

- ABLP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA. Aterros sanitários – uma maneira ambientalmente adequada para o destino final de resíduos. **Limpeza Pública**, v. 62, p. 16-32, 2006.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004). **Norma Brasileira NBR 10004/04. Resíduos Sólidos – Classificação**. 2004. 71 p.
- ABREU, N.R.; SANTOS, L.V.S.; VASCONCELOS, O.M.S.R. Avaliação da interferência da concentração de cloretos na determinação de DQO com redução de mercúrio – Hg em dejetos de suinocultura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- AGUIAR, M.R.M.P.; VIGNOLI, C.N. Monitoramento de parâmetros ambientais do processo de evaporação de chorume. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- ALCÂNTARA, P.B. **Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados**. 364 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2007.
- ALMEIDA, T.L. **Estudo da atenuação dos contaminantes de líquidos percolados no solo**. 100 p. + apêndices. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2005.
- ALUKO, O.O.; SRIDHAR, M.K.C. Application of constructed wetlands to the treatment of leachates from a municipal solid waste landfill in Ibadan, Nigeria. **Journal of Environmental Health**, v. 67, n. 10, p. 58-62, 2005.
- ALVES, J.F.; LANGE, L.C. Avaliação da eficiência de remoção de matéria orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de Fenton. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 2004, Natal, RN. **Anais...** CD-ROM.
- ALVES, W.; COSTA, A.J.M.P.; LEITE, J.V.; URENHA, L.C. Tratamento de Efluentes Líquidos de Aterros Sanitários. In: D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2ª ed. São Paulo: IPT/CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM, 2000. Cap. 6, p. 295-313.
- AMARAL, M.C.S.; FERREIRA, C.F.A.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F.; FLORA, R.S. Avaliação da DQO inerte solúvel de lixiviados de aterro sanitário. In: Congresso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 30, 2006, Punta Del Este, Uruguai. **Anais...** CD-ROM.

- AMARAL, M.C.S.; FERREIRA, C.F.A.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F.; BONITESE, K. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia do lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte por meio da determinação da produção acumulada de metano. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007a, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- AMARAL, M.C.S.; FERREIRA, C.F.A.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F.; GONÇALVES, F.M. Avaliação da DQO solúvel inerte a processos aeróbio e anaeróbio presente em lixiviados de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007b, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005. Paginação variada.
- AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295-304, 2006.
- ARAGÃO, J.M.S. Estudo sobre a remoção de metais pesados em águas residuárias de indústrias de acabamento de metais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 1985, Maceió, AL. **Anais...** Vol. 2, p. 198.
- ARRUDA, A.C.S.; TEIXEIRA, C.E.; MANDELLI, S.M.D.C.; PESSIN, N.; SILVA, A.R. Sistema de tratamento de líquidos percolados implantado no aterro sanitário de São Giacomo Caxias do Sul – RS. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 1996, Porto Alegre, RS. **Anais...** p. 64-68.
- ATKINS, P.W. **Físico-química**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 252 p. Vol. 1.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for ammonia**. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 2004. 269 p.
- _____. **Toxic substances portal**. Disponível em:
<<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.html>>. Acesso em: 13 dez 2007.
- AZEVEDO, M.A. **Avaliação do risco à saúde da população vizinha às áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos: o aterro sanitário como cenário de exposição ambiental**. 263 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2004.
- BAHÉ, J.M.C.F.; VERÓL, A.P.; ALVES, L.V.; CANTANHEDE, A.; FIGUEIREDO, I.C. Estudo do desempenho de evaporador unitário como opção de tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários do Rio de Janeiro. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

- BALDOCHI, V.; VARESCHE, M.; POVINELLI, J.; VAZOLLER, R. Anaerobic biomass evaluation during biodigestion of solid wastes amended with organic substrates and using leachate as a seed. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25, 1996, Cidade do México, México. **Anais...** Disponível no REPIDISCA (<http://www.bireme.org/php/index.php>).
- BARLAZ, M.A.; HAM, R.K. Leachate and gas generation. In: DANIEL, D.E. (Ed.). **Geotechnical practice for waste disposal**. London, UK: Chapman & Hall, 1993. Cap. 6.
- BARNES, D.; BLISS, P.J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment**. London: E. & F.N. Spon Ltd, 1983. 146 p.
- BARTHELMIE, R.J.; PRYOR, S.C. Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment – a case study from the Lower Fraser Valley, British Columbia. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 3, p. 345-352, 1998.
- BATES, R.G.; PINCHING, G.D. Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50 °C from e.m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 3, p. 1393-1396, 1950.
- BEAL, L.L. **Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento associado a membranas de micro e ultrafiltração**. 221 p. + anexos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.
- BELTRÃO, K.G.Q.B.; ALVES, M.C.M.; JUCÁ, J.F.T.; FIRMO, A.I.B.; BRITO, A.R. Estudo da sorção de metais do chorume da Muribeca em compósitos de solo caulinitico e carvão de coco. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- BELTRÃO, K.G.Q.B. **Sistema de barreira bioquímica como alternativa para o tratamento de percolado**. 168 p. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2006.
- BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J.; COTRIM, S.L.S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de filtros percoladores. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** CD-ROM.
- BIDONE, R.F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: estudo de caso – Central de Resíduos do Recreio, Minas do Leão/RS**. 142 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2008.
- BILA, D.M.; MONTALVÃO, A.F.; SILVA, A.C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, v. B11, p. 235-242, 2005.

- BILITEWSKI, B. Leachate from landfills. In: Simpósio Internacional de Tecnologias e Tratamento de Resíduos Sólidos, 2006, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** CD-ROM.
- BORBA, S.M.P. **Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudo de caso**. 134 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2006.
- BORGES, R.M.H.; SILVA, L.R.; CAMPOS, J.C. Processo híbrido aplicado ao tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho (RJ). In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, 2002, Vitória, ES. **Anais...** CD-ROM.
- BRANCO, S.M.; HESS, M.L. Tratamento de Resíduos. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U.A. (Coords.). **Tópicos de microbiologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, EDUSP, 1975. Cap. 3, p. 47-76. (Coleção biotecnologia, vol. 2).
- BRØNSTED, J.N. Studies on solubility. I the solubility of salts in salt solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, p. 761-786, 1920.
- BURKHARDT, J.; SUTTON, M.A.; MILFORD, C.; STORETON-WEST, R.L.; FOWLER, D. Ammonia concentrations at a site in southern Scotland from 2 yr of continuous measurements. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 3, p. 325-331, 1998.
- CALÇAS, D.A.N.Q.P.; HAMADA, J.; GIACHETI, H. Atenuação natural de contaminantes do chorume em solos arenosos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- CALDAS, J.N.; LACERDA, A.I.; VELOSO, E.; PASCHOAL, L.C.M. **Internos de torres – pratos e recheios**. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2007. 510 p.
- CAMPOS, J.C.; FERREIRA, J.A.; MANNARINO, C.F.; SILVA, H.R.; BORBA, S.M.P. Tratamento do chorume do aterro sanitário de Piraí (RJ) usando wetlands. In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, 2002, Vitória, ES. **Anais...** CD-ROM.
- CAMPOS, J.C.; YOKOYAMA, L.; FERREIRA, J.A.; BILA, D.M.; MANNARINO, C.F. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos em estação de tratamento de esgoto: resultados preliminares. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007a, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- CAMPOS, J.C.; YOKOYAMA, L.; MOURA, D.A.G.; BARCELLOS, J.F.; CARDILLO, L. Remoção de amônia por arraste de ar em chorume visando o aumento de sua biotratabilidade: resultados preliminares. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007b, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- CAMPOS, J.R. **Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série**. 295 p. + apêndice. Tese de Livre-Docência. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1989.

CAPELO NETO, J.; MOTA, S. Caracterização e avaliação da tratabilidade biológica do percolato gerado no aterro sanitário Oeste em Caucaia (Ceará). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** CD-ROM.

CARNEIRO, P.H. **Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 115 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2005.

CARVALHO, A.L. **Contaminação de águas subsuperficiais em área de disposição de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo lixão de Viçosa (MG)**. 122 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa (MG), 2001.

CAS – CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. Disponível em: <www.cas.org>. Acesso em: 16 jan. 2008.

CASTILHOS JÚNIOR, A.B. (1991). Estudo da previsão dos volumes de líquidos percolados gerados em aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 16, 1991, Goiânia, GO. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES. Vol. 2, Tomo III, p. 113-126.

CASTILHOS JÚNIOR, A.B.; LANGE, L.C.; COSTA, R.H.R.; MÁXIMO, V.A.; RODRIGUES, M.C.; ALVES, J.F. Principais processos físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. In: CASTILHOS JÚNIOR, A.B. (Coord.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 6, p. 301-362. (Projeto PROSAB).

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

CCOHS – CANADIAN CENTRE OF OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. Disponível em: <www.ccohs.ca>. Acesso em: 12 dez 2007.

CECCONELLO, C.M. **Pós-tratamento de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos utilizando leitos cultivados**. 148 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo (UPF), Passo Fundo, RS, 2005.

ÇEÇEN, F.; ERDİNÇLER, A.; KILIÇ, E. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 707-713, 2003.

CELERE, M.S.; OLIVEIRA, A.S.; TREVILATO, T.M.B.; SEGURA-MUÑOZ, S.I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

- CEPOLLINA, M.; KAIMOTO, L.S.A.; MOTIDOME, M.J.; LEITE, E.F. Monitoramento em aterros sanitários durante a operação: desempenho mecânico e ambiental. In: Seminário sobre Resíduos Sólidos – RESID, 2, 2004, São Paulo, SP. **Anais...** CD-ROM.
- CHAE, K.J., OH, S.E., LEE, S.-T., BAE, J.-W., KIM, In S. The optimum substrate to biomass ratio to reduce net biomass yields and inert compounds in biological leachate treatment under pure-oxygen conditions. **Bioprocess Engineering**, v. 23, p. 235-243, 2000.
- CHAGAS, A.P. **Termodinâmica química: fundamentos, métodos e aplicações**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1999. 409 p. (Coleção livro-texto).
- CHAUVENET, W. **A manual of spherical and practical astronomy**: Vol. II – Theory and use of astronomical instruments. Method of least squares. Philadelphia, EUA: J.B. Lippincott & Co., 1863. 682 p + pranchas.
- CHAUVENET, W. **A manual of spherical and practical astronomy**: Vol. II – Theory and use of astronomical instruments. Method of least squares. 5ª ed, revisada. Republicação de 1960. New York: Dover Publications, Inc., 1891. 631 p + pranchas.
- CHEN, K.Y.; BOWERMAN, F.R. Mechanisms of leachate formation in sanitary landfills. In: YEN, T.F. (Ed.). **Recycling and disposal of solid wastes: industrial, agricultural, domestic**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1974. Cap. 12, p. 349-367.
- CHEN, P.H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v. 22, n. 2, p. 225-237, 1996.
- CHEUNG, K.C.; CHU, L.M.; WONG, M.H. Ammonia stripping as a pretreatment for landfill leachate. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 94, p. 209-211, 1997.
- CHOO, K.Y., SHINOHARA, H., NISHI, N. Molecular beam multiphoton-ionization studies on ammonia-water binary clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 95, n. 2, p. 102-105, 1983.
- CINTRA, F.H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G.S. Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos sólidos urbanos. In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, 2002, Vitória, ES. **Anais...** CD-ROM.
- CINTRA, I.S.; COSTA, B.M.P.; LIBÂNIO, P.A.C.; CHERNICHARO, C.A.L. Estudo da aclimação da biomassa aeróbia na degradação de chorume de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- CLARETO, C.R.; CAMPOS, J.R. Tratamento biológico de líquidos percolados em reator anaeróbio compartimentado. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25, 1996, Cidade do México, México. **Anais...** Disponível no REPIDISCA (<http://www.bireme.org/php/index.php>).

- CLEMENTINO, M.M.; FERNANDES, C.C.; VIEIRA, R.P.; CARDOSO, A.M.; POLYCARPO, C.R.; MARTINS, O.B. Archaeal diversity in naturally occurring and impacted environments from a tropical region. **Journal of Applied Microbiology**, v. 103, n. 1, p. 141-151, 2007.
- COELHO, M.G.; ANDRADE, S.M.A.; SANTOS, L.P.; SANTOS, C.L. Caracterização e tratabilidade por coagulação-floculação de líquidos percolados provenientes de aterro sanitário municipal de Uberlândia–MG/Brasil. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002a, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.
- COELHO, M.G.; SANTOS, L.P.; SANTOS, C.L.; ANDRADE, S.M.A. Utilização de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia–MG/Brasil. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002b, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar. Resolução CONAMA nº 003, 28 de junho de 1990. **D.O.U.**, Brasília, Seção I, p. 15.937-15.939, de 22 ago 1990.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar. Resolução CONAMA nº 008, 06 de dezembro de 1990. **D.O.U.**, Brasília, Seção I, p. 25.539, de 28 dez 1990.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos d’água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução CONAMA nº 357, 17 de março de 2005. **D.O.U.**, Brasília, de 18 mar. 2005.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d’água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução CONAMA nº 397, 03 de abril de 2008. **D.O.U.**, de 07 abril de 2008.
- CONSONI, A.J.; SILVA, I.C.; GIMENEZ FILHO, A. (2000). Disposição Final do Lixo. In: D’ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 2ª ed. São Paulo: IPT/CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM, 2000. Cap. 5, p. 251-291.
- CONTRERA, R.C.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. Partida e adaptação de um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento biológico de líquidos percolados de aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.

- COSTA, C.A. **Pesquisa e desenvolvimento de nova técnica para o tratamento de águas efluentes amoniacais**. XIX Prêmio Jovem Cientista – água fonte de vida. Categoria graduado. 2003. 34 p.
- COTRIM, S.L.S.; REICHERT, G.A. Reforço da drenagem de gases no aterro sanitário da Extrema – estudo de caso. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.
- COUTO, M.C.L.; BRAGA, F.S. Tratamento de chorume de aterro sanitário por associação de reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo e reator anaeróbico por infiltração rápida. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- COUTO, M.C.L.; BRAGA, F.S.; GONÇALVES, R.F.; BASTOS, T.M. Tratamento de chorume de aterro sanitário pelo processo de infiltração rápida. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 2004, Natal, RN. **Anais...** CD-ROM.
- CUNHA, R.P. **Influência dos líquidos percolados do aterro de lixo da cidade de Florianópolis-SC, Brasil, no desenvolvimento de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman ex Moldenke**. 146 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Biologia Vegetal, Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2003.
- DE LUCA, S.J.; VÁSQUEZ, S.G. Qualidade do ar e das chuvas na Região Metropolitana de Porto Alegre. In: ZURITA, M.L.L.; TOLFO, A.M. (Orgs.). **A qualidade do ar em Porto Alegre**. Porto Alegre, RS: Secretaria Municipal do Meio Ambiente, 2000. p. 54-60.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Coagulação e floculação. In: _____. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: RiMa, 2005. Vol. 1, Cap. 5, p. 167-254.
- DURMUSOGLU, E. & YILMAZ, C. Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachate quality from an active solid waste landfill. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 171, p. 359-382, 2006.
- ECKENFELDER JUNIOR, W.W. Aeration and mass transfer. In: _____. **Industrial water pollution control**. 2ª ed. International Edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1989. Cap 5, p. 111-144.
- ECKENFELDER, W.W.; ARGAMAN, Y. Principles of biological and physical/chemical nitrogen removal. In: SEDLAK, R.I. (Ed.). **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice**. 2ª ed. New York: Lewis Publishers, 1991. Cap. 2.
- EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ – Brasil)**. 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro de Tecnologia e Ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, RJ, 2007.

EHRIG, H.-J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53-68, 1983.

_____. Leachate quality. In: CHRISTENSEN, T.H., COSSU, R., STEGMANN, R. (Eds.). **Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact**. London: Academic Press, 1989. Cap. 4.2., p. 213-229.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

ENVIRONMENT CANADA. Disponível em: <www.ec.gc.ca>. Acesso em: 05 dez. 2007.

ESCOSTEGUY, P.A.V.; DUTRO, A.L.; PEREIRA, S.A.; LIMA, L.M.Q. (1991). Projeto de recuperação ambiental do “lixão” da zona norte de Porto Alegre. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 16, 1991, Goiânia, GO. **Anais...** Rio de Janeiro, ABES. Vol. 2, p. 3-20.

FACCHIN, J.M.J.; COLOMBO, M.C.R.; COTRIM, S.L.S.; REICHERT, G.A. Avaliação do tratamento combinado de esgoto e lixiviado de aterro sanitário na ETE Lami (Porto Alegre) após o primeiro ano de operação. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.

FACÓ, A.M.; SANTAELLA, S.T. Tratamento de percolado de aterro sanitário através de processo biológico com fungos. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.

FADINI, P.S.; FADINI, A.A.B. Lixo: desafios e compromissos. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, n. 1, p. 9-18, maio 2001.

FARIAS, D.O.; VIEIRA, F.F.; ROSAS, J.F.; LIMA, G.G.C.; LIMA, C.A.P. Aplicação do reagente Fenton e da fotodegradação foto-Fenton no tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

FARQUHAR, G.J.; ROVERS, F.A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FERNANDES, F.; COSTA, R.H.R.; GOMES, L.P.; FERREIRA, J.A.; BEAL, L.L.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B.; SILVA, S.M.C.P.; CAMPOS, J.C.; LOPES, D.D.; BOFF, R.D.; SILVA, J.D. Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JÚNIOR, A.B. (Coord.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 5, p. 209-299. (Projeto PROSAB).

- FERREIRA, C.F.A.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F.; ITO, A. Estudo da distribuição de peso molecular da DQO de lixiviados de aterro sanitário. In: Congresso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 30, 2006, Punta Del Este, Uruguai. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, C.F.A.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C.; AQUINO, S.F.; MENDONÇA, R.J.R. Estudo da distribuição de peso molecular de lixiviados de aterros sanitários de diferentes idades. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007a, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, C.F.A.; MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C.; VON SPERLING, M. Implantação de um sistema filtro anaeróbio e lagoas de polimento no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007b, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, J.A.; AMARAL, G.C.; PEREZ, A.G.S.; COSTA, H.R. Utilização do lixo urbano como atenuante da ação poluidora de resíduos com metais pesados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 1985, Maceió, AL. **Anais...** Vol. 2, p. 362.
- FERREIRA, J.A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T.C.A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P.Z.M. Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, J.A. Aterro de pequeno e médio porte – o caso de Pirai. In: Seminário Internacional “As melhores práticas em gestão integrada de resíduos sólidos”, 2003, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** Rio de Janeiro: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, Governo do Estado do Rio de Janeiro; Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID). p. 194-200.
- FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E.; GIORDANO, G.; MANNARINO, C.F. Eficiência global do sistema de tratamento de chorume do aterro sanitário de Pirai – RJ. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E.; MANNARINO, C.F.; PAULA, A.P.J. Reestruturação do sistema de tratamento de lixiviado no aterro sanitário de Pirai – resultados iniciais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- FERREIRA, J.A.; MANNARINO, C.F.; MOREIRA, J.C.; ARIAS, A.R.L.; BILA, D.M. Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos em estações de tratamento de esgotos usando ensaios ecotoxicológicos – estudo de casos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

- FIÚZA, J.M.S.; AGUIAR, C.B.; MENEZES, C.T.; SANTOS, D.M.J. Monitoramento do chorume do Aterro Centro de Salvador. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.
- FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 176 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2003.
- ⁷⁸Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- FRASCÁ, M.H.B.O.; SARTORI, P.L.P. Minerais e rochas. In: OLIVEIRA, A.M.S.; BRITO, S.N.A. (Eds.). **Geologia de engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE), 1998. Cap. 2.
- FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**, v. 54, p. 335-343, 2004.
- FREITAS, L.S.; ARAÚJO, M.B.C.; VALE, M.G.R.; CARAMÃO, E.B. Application of activated carbon in the characterization of nitrogen compounds and phthalates in a landfill leachate. **Microchemical Journal**, v. 78, p. 61-64, 2004.
- GARCIA, G.C.P.; BARBOZA, I.M.; RIZK, M.C. Avaliação da capacidade de adaptação de diferentes plantas aquáticas em chorume bruto visando sua tratabilidade. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- GIORDANO, G.; FERREIRA, J.A.; PIRES, J.C.A.; RITTER, E.; CAMPOS, J.C.; ROSSO, T.C.A. Tratamento do chorume do aterro metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.
- GIORDANO, G. Chorume – técnicas de tratamento e monitoramento. In: Seminário Internacional “As melhores práticas em gestão integrada de resíduos sólidos”, 2003, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** Rio de Janeiro: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Desenvolvimento Urbano, Governo do Estado do Rio de Janeiro; Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID). p. 210-218.

⁷⁸ Essa citação está feita na forma como sugerida pelos próprios autores, diferindo assim do formato das demais referências.

- GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R.J. Método de análise orgânica por GC/MS para os chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- GOMES, L.P.; POVINELLI, J.; VAZOLLER, R.F. Biodegradação anaeróbia de celulose a partir de cultura bacteriana mista presente no chorume de depósito de lixo urbano à céu aberto. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 1996, Porto Alegre, RS. **Anais...** p. 122-127.
- _____. Biodegradação anaeróbia de celulose a partir de cultura bacteriana mista presente no chorume de depósito de lixo urbano a céu aberto. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** CD-ROM.
- GOMES, T.L.; SILVA, C.E. Avaliação quali-quantitativa do percolado gerado no Aterro da Caturrita em Santa Maria – RS. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- GUERRA, A.F.; SOUZA, J.B. Aterro sanitário como alternativa para o tratamento e disposição final dos resíduos sólidos urbanos de Taquarituba – SP. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- GUMBEL, E.J. **Statistics of extremes**. Reimpressão de 2004. Mineola, New York, EUA: Dover Publications, 1958. 375 p.
- HACH COMPANY. **Manual de analisis de agua**. Segunda edición em español. Loveland, Colorado, EUA: Hach Company, 2000. 220 p.
- HAMADA, J. Estimativas de geração e caracterização do chorume em aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** CD-ROM.
- HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G.S.; FARIA, S.; CINTRA, F.H. Aplicabilidade de processos físico e físico-químico no tratamento do chorume de aterros sanitários. Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, 2002, Vitória, ES. **Anais...** CD-ROM.
- HAMADA, J.; GIACHETI, H.L.; IWAI, C.K. Metodologia para previsão da carga orgânica do chorume de aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- HAND, D.W.; HOKANSON, D.R.; CRITTENDEN, J.C. Air stripping and aeration. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5ª ed. New York: McGraw-Hill, Inc., American Water Works Association (AWWA), 1999. Cap. 5, p. 5.1-5.68.
- HEAVEY, M. Low-cost treatment of landfill leachate using peat. **Waste Management**, v. 23, p. 447-454, 2003.

- HELLER, L.; CATAPRETA, C.A.A. Solid waste disposal in urban areas and health – the case of Belo Horizonte, Brazil. **Waste Management & Research**, v. 21, n. 6, p. 549-556, 2003.
- HOSSAKA, A.L.; FERNANDES, F.; SILVA, S.M.C.P. Avaliação de um sistema de lagoa aerada de mistura completa na remoção da carga orgânica de lixiviado de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- HOUAISS, A.; VILLAR, M.S.; FRANCO, F.M.M. **Dicionário Houaiss da língua portuguesa**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Objetiva, Instituto Antônio Houaiss de Lexicografia e Banco de Dados da Língua Portuguesa, 2001. 2 922 p.
- HOWARD, C.S. Determination of total dissolved solids in water analysis. **Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition**, v. 5, n. 1, p. 4-6, 1933.
- HUANG, L.-N.; CHEN, Y.-Q.; ZHOU, H.; LUO, S.; LAN, C.-Y.; QU, L.-H. Characterization of methanogenic Archaea in the leachate of a closed municipal solid waste landfill. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 46, n. 2, p. 171-177, 2003.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Apresentada em 2000. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 03 nov. 2008.
- IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC compendium of chemical terminology**. Disponível em: <www.iupac.org/publications/compendium>. Acesso em: 06 mar. 2008.
- IWAI, C.K. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos**. 205 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola de Engenharia da UNESP – Campus de Bauru, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Bauru, SP, 2005.
- JARDIM, F. Destino Final – Problema ou Solução? **Gestão de Resíduos**, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2006.
- JAWETZ, E.; MELNICK, J.L.; ADELBERG, E.A.; BROOKS, G.F.; BUTEL, J.S.; ORNSTON, L.N. **Microbiologia médica**. 18ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991. 519 p.
- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4ª ed. Rio de Janeiro: SEGRAC, ABES, 2005. 906 p.
- JUCÁ, J.F.T.; MELO, V.L.A.; BASTOS, E.G. Monitoramento ambiental do Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca – PE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** CD-ROM.

- JUCÁ, J.F.T.; MELO, V.L.A.; BELTRÃO, K.G.Q.B.; PAES, R.F.C. **Sistema de tratamento de chorume proposto para o Aterro da Muribeca, Pernambuco - Brasil**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2002. 13 p. (Relatório técnico). Disponível em: <www.grs-ufpe.com.br>.
- KIELLAND, J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, p. 1675-1678, 1937.
- KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.
- KUAJARA, O.; SANCHEZ, J.C.D.; BALLESTRIN, R.A.; TEIXEIRA, E.C. Environmental monitoring of the North Porto Alegre landfill, Brazil. **Water Environment Research**, v. 69, p. 1170-1177, set/out 1997.
- KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 146, n. 1-4, p. 153-169, 2003.
- LaGREGA, M.D.; BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C.; ENVIRONMENTAL RESOURCES MANAGEMENT. **Hazardous waste management**. 2^a ed. International Edition. Singapore: McGraw-Hill, 2001. 1 202 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).
- LANGE, L.C.; ALVES, J.F.; AMARAL, M.C.S.; MELO JÚNIOR, W.R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.
- LANGE, L.C.; CUSSIOL, N.A.M. Avaliação da sustentabilidade técnica e ambiental de aterros sanitários como método de tratamento e de disposição final de resíduos de serviços de saúde. In: FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **2º caderno de pesquisa em engenharia de saúde pública**. Brasília: FUNASA, 2006. p. 45-72.
- LANGLET, J.; CAILLET, J.; CAFFAREL, M. A perturbational study of some hydrogen-bonded dimers. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 18, p. 8043-8057, nov 1995.
- LEITE, V.D.; LUNA, M.L.D.; BENTO, E.R.; LOPES, W.S.; SILVA, R.R.F. Estudo do pH e nitrogênio amoniacal no processo de *stripping* de amônia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- LEO, A.; HANSCH, C.; ELKINS, D. Partition coefficients and their uses. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 6, p. 525-616, dez 1971.
- LEPSCH, I.F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 178 p.
- LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A., O'MELIA, C.R. Coagulation and flocculation. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5^a ed. New York: McGraw-Hill, Inc., American Water Works Association (AWWA), 1999. Cap. 6, p. 6.1-6.66.

LEWIS, G.N. The development and application of a general equation for free energy and physico-chemical equilibrium. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 35, n. 1, p. 3-38, 1899. Disponível em: www.openlibrary.org.

_____. The law of physico-chemical change. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 37, p. 49-69, 1901. Disponível em: www.openlibrary.org.

_____. Outlines of a new system of thermodynamic chemistry. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, v. 43, p. 259-293, 1907.

_____. The free energy of chemical substances. **Journal of the American Chemical Society**, v. 35, n. 1, p. 1-30, 1913.

LEWIS, G.N.; RANDALL, M. The thermodynamic treatment of concentrated solutions, and applications to thallium amalgams. **Journal of the American Chemical Society**, v. 43, n. 2, p. 233-254, 1921a.

_____. The activity coefficient of strong electrolytes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 43, n. 5, p. 1112-1154, 1921b.

LIBÂNIO, P.A.C. **Avaliação da eficiência e aplicabilidade de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume**. 156 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2002.

LIBÂNIO, P.A.C.; COSTA, B.M.P.; CINTRA, I.S.; CHERNICHARO, C.A.L.; VON SPERLING, M. Estudo da influência da recirculação e da inoculação na digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.

LIDE, D.R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 88ª Ed, 2007-2008. Disponível em: <http://www.hbcpnetbase.com/>.

LIMA, E.N.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 823-826, 2007.

LIMA, L.M.Q. **Estudo da influência da reciclagem de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário**. 242 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1988.

LIMA, W.S. **Avaliação do desempenho de remoção de poluentes de lixiviados: um estudo de caso para o sistema de tratamento do aterro municipal de Betim – Minas Gerais**. 117 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2006.

- LINDE, K.; JÖNSSON, A.-s.; WIMMERSTEDT, R. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. **Desalination**, v. 101, p. 21-30, 1995.
- LINS, E.A.M.; PURIFICAÇÃO, R.C.; JUCÁ, J.F.T. Soluções e propostas para a melhoria do tratamento de chorume no Aterro da Muribeca. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 2004, Natal, RN. **Anais...** CD-ROM.
- LINS, E.A.M.; LINS, M.C.M.; LIMA, M.A.G.A.; ARAÚJO, J.M.; JUCÁ, J.F.T. Monitoramento de lagoas de estabilização no tratamento de chorume – Aterro da Muribeca. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- LINS, M.C.M. **Avaliação microbiológica e fitotóxica do chorume da estação de tratamento do Aterro da Muribeca – PE**. 91 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia de Produtos Bioativos, Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2005.
- LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. (Eds.). **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>.
- LÔBO, E.M.P.S. **Estudo comparativo das características dos líquidos percolados gerados no Aterro Metropolitano – PB e no Aterro da Muribeca – PE**. 127 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2006.
- LOPES, W.S.; LEITE, V.D.; ATHAYDE JÚNIOR, G.B.; SILVA, S.A.; SOUSA, M.A. Estudo do stripping de amônia em líquido percolado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- LUZIA, M.R.; CAMPOS, J.C.; FERREIRA, J.A.; FRANCO, R.S.O.; BARBOSA, W.F. Utilização de filtros aeróbios em escala de laboratório para o tratamento do lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- MACHADO, C.F. **Avaliação da presença de microrganismos indicadores de contaminação e patogênicos em líquidos lixiviados do Aterro Sanitário de Belo Horizonte**. 125 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2004.
- MARIANO, M.O.H. **Recalques no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca – PE**. 108 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 1999.
- MARINGONDA JÚNIOR, A.; LOPES, D.D. Avaliação do processo de nitrificação-desnitrificação para remoção de nitrogênio de lixiviados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

- MARTINS, C.L.; SILVA, J.D.; RODRIGUES, M.C.; MÁXIMO, V.A.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B. O uso conjugado de processos físico-químicos e biológicos para o tratamento de líquidos percolados gerados em aterros sanitários no estado de Santa Catarina. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, p. 851-858, 2002.
- MÁXIMO, V.A. **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis**. 186 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2007.
- McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.
- MELO, M.C. **Uma análise de recalques associada à biodegradação no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca**. 127 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2003.
- MELO, V.L.A.; JUCÁ, J.F.T. Diagnóstico ambiental em aterros de resíduos sólidos a partir de estudos de referência. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- MENDONÇA, A.J.G.; VAZ, M.I.P.M.; MENDONÇA, D.I.M.D. Activity coefficients in the evaluation of food preservatives. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 2, p. 175-179, 2001.
- MENDONÇA, J.C. **Influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal**. 126 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2003.
- MENDONÇA, N.M.; MACHADO, L.C.G.T.; CUNHA, M.V.P.O.; ROSÁRIO, A.S.; GOMES, S.J.S. Caracterização das águas superficiais da microbacia do Maicá e do percolado proveniente do aterro sanitário de Santarém (PA). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- MENSER, H.A.; WINANT, W.M. O sumeiro de aterro como fonte de nutrientes para o cultivo de vegetais. Tradução de Clóvis de Almeida. **Limpeza Pública**, v. 20, p. 3-8, 1981.
- METCALF & EDDY, INC **Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse**. 2ª ed. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G. New York: McGraw-Hill, 1979. 920 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).

- METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse.** 3ª ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L. Singapore: McGraw-Hill, 1991. 1 334 p. (McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering).
- METCALF & EDDY, INC **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4ª ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. New York: McGraw-Hill, 2003. 1 819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).
- MIHELICIC, J.R.; HONRATH JUNIOR, R.E.; URBAN, N.R. Units of concentration. In: MIHELICIC, J.R. (Coord.). **Fundamentals of environmental engineering.** New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. Cap. 2, p. 11-41.
- MIHELICIC, J.R.; URBAN, N.R.; PERLINGER, J.A.; HAND, D.W. Chemistry. In: MIHELICIC, J.R. (Coord.). **Fundamentals of environmental engineering.** New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. Cap. 3, p. 43-137.
- MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <www.mindat.org>. Acesso em: 21 nov. 2007.
- MIRANDA, V.F. **Avaliação da toxicidade de líquidos percolados gerados no Aterro Controlado de Pau Queimado (município de Piracicaba, SP) para organismos aquáticos.** 139 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2005.
- MONDELLI, G. **Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia do piezocone.** 264 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 2004.
- MONTEIRO, J.H.P.; MANSUR, G.L. **Manual de gestión integrada de residuos sólidos municipales em ciudades de América Latina y el Caribe.** Rio de Janeiro: IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal, 2006. 264 p.
- MONTEIRO, V.E.D.; JUCÁ, J.F.T. Geotécnicos de uma cortina de arcilla em um relleno sanitario en Brasil. In: Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 26, 1998, Lima, Peru. **Anais...** Disponível no REPIDISCA (<http://www.bireme.org/php/index.php>).
- MONTEIRO, V.E.D.; JUCÁ, J.F.T.; RÊGO, C.C. Influência das condições climáticas no comportamento do aterro de resíduos sólidos da Muribeca. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- MONTEIRO, V.E.D. **Análises físicas, químicas e biológicas no estudo do comportamento do Aterro da Muribeca.** 232 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2003.

- MORAES, P.B.; BERTAZZOLI, R. Eletrodegradação de chorume de lixo gerado em aterros sanitários. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- MORAES, P.B. **Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida**. 118 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 2004.
- MORAES, P.B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, p. 41-46, 2005.
- MORAES, V.A.; GOMES, J.A. Tratamento de líquidos percolados de aterros sanitários em reator anaeróbio híbrido. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, 1993, Natal, RN. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES. Vol. 2, Tomo III, p. 226-242.
- MORAIS, J.L.; SIRTORI, C.; KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados integrados a processos biológicos para tratamento de chorume de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 207 p. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2005.
- MORAIS, J.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. B123, p. 181-186, 2005.
- MORAIS, J.L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.
- MORAVIA, W.G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 161 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2007.
- MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; FERREIRA, C.F.A.; LANGE, L.C.; MARTINS, L.K.A. Estudo de diferentes métodos de partida de sistema de tratamento aeróbio para lixiviados de aterro sanitário estabilizado em escala de bancada. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- MOREIRA, F.A.; LANGE, L.C.; FLORA, R.S. Avaliação da eficiência de remoção de amônia em lixiviados de aterro sanitário como pré e pós tratamento na digestão aeróbia e anaeróbia. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

MOSER, G.I.F.; ALEM SOBRINHO, P. Estudo da nitrificação de líquido percolado de aterro sanitário utilizando-se sistemas de lagoa aerada e lodos ativados. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 2004, Natal, RN. **Anais...** CD-ROM.

NAGALLI, A. **Diagnóstico e avaliação dos impactos ambientais de aterros de disposição de resíduos no estado do Paraná – estudo de caso dos municípios de Jacarezinho e Barra do Jacaré.** 169 p. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2005.

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C.; CARAMÃO, E.B. Phtalic esters in landfill leachate. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.

_____ Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

NAVAJAS, R.R.G.; DALCORNIO, R.V.; MIGLIAVACCA, M.A. Readequação do sistema de drenagem de percolados do Aterro Sanitário de São Giácomo. In: Assembléia Nacional da Associação Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento (ASSEMAE), 34, 2004, Caxias do Sul, RS. **Anais...** Disponível no REPIDISCA (<http://www.bireme.org/php/index.php>).

NAVAL, L.P.; CAVALCANTE, L.A.S.; BRITO, T.G. Estudo da remoção de matéria orgânica e nutrientes no sistema de tratamento de chorume do aterro sanitário de Palmas / TO. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.

NETO, J.C.; CASTRO, M.A.H. Estudo do escoamento de percolado em resíduos sólidos domiciliares (RSD) em regime transiente. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

NIOSH – NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Disponível em: <www.cdc.gov/niosh/>. Acesso em: 18 dez 2007.

NÓBREGA, S.W.; RODRIGUES, C.C.; SILVA JÚNIOR, J.R.; COELHO, D.G. Remoção de cor do chorume através da combinação de processos físico-químicos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

NOYES, A.A.; BRAY, W.C. The effect of salts on the solubility of other salts. I. **Journal of the American Chemical Society**, v. 33, p. 1643-1649, 1911.

OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A. Monitoramento do lixiviado de aterro sanitário. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.

_____ Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 240-249, 2004.

- OLTHOF, E.H.T.; VAN DER AVOIRD, A.; WORMER, P.E.S. Structure, internal mobility, and spectrum of the ammonia dimer: calculation of the vibration-rotation-tunneling states. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 10, p. 8430-8442, nov 1994.
- OMS – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Ammonia in drinking water**. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. WHO/SDE/WSH/03.04/01. World Health Organization (WHO), 2003. 9 p.
- OSHA – OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION. Disponível em: <www.osha.gov>. Acesso em: 18 dez 2007.
- OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, v.23, p. 441-446, 2003.
- PACHECO, J.R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 81 p. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2004.
- PACHECO, J.R.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.
- PAES, R.F.C. **Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca – PE**. 150 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, PB, 2003.
- PAGANINI, W.S.; BOCCHIGLIERI, M.M.; LOPES, G.F. 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: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- PAINTER, H.A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. **Water Research**, v. 4, p. 393-450, 1970.
- PALMEIRA, E.M. Geosynthetics in drainage systems of waste disposal areas. In: Simpósio Internacional de Tecnologias e Tratamento de Resíduos Sólidos, 2006, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** CD-ROM.
- PARKER, A. Behaviour of wastes in landfill – leachate. In: HOLMES, J.R. (Ed.). **Practical waste management**. Bath, UK: John Wiley & Sons Ltd, 1983a. Cap. 7, p. 209-222.
- _____. Behaviour of wastes in landfill – methane generation. In: HOLMES, J.R. (Ed.). **Practical waste management**. Bath, UK: John Wiley & Sons Ltd, 1983b. Cap. 8, p. 223-234.

- PARKER, J.; STAHEL, M. (Eds.) **Password – english dictionary for speakers of portuguese**. 2ª ed. 8ª tiragem. São Paulo: Martins Fontes, 1998. 783 p.
- PASCHOALATO, C.F.P.R. **Caracterização dos líquidos percolados gerados por disposição de lixo urbano em diferentes sistemas de aterramento**. 97 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2000.
- PAVONI, J.L.; HEER JUNIOR, J.E.; HAGERTY, D.J. Innovations in disposal. In: _____. **Handbook of solid waste disposal – materials and energy recovery**. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1975. Cap 5, p. 224-277. (Van Nostrand Reinhold environmental engineering series).
- PEREIRA, G.G. A influência de algumas diretrizes da norma ABNT NBR ISSO/IEC 17025 na qualidade das pesquisas realizadas em laboratório de pós-graduação. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais... CD-ROM**.
- PEREIRA NETTO, A.D.; SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in leachate from a municipal solid waste dump of Niterói City, RJ, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, p. 148-154, 2002.
- PESSIN, N.; SILVA, A.R.; BRUSTOLIN, I.; MANDELLI, S.M.D.C.; PANAROTTO, C.T. Variação da composição dos líquidos percolados do aterro sanitário de São Giacomo – Caxias do Sul – RS. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, PR. **Anais... CD-ROM**.
- PESSIN, N.; SILVA, A.R.; PANAROTTO, C.T. Monitoramento de aterros sustentáveis para municípios de pequeno porte. In: CASTILHOS JÚNIOR, A.B. (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. Cap. 4, p. 108-141. (Projeto PROSAB).
- PEVERLY, J.H.; SURFACE, J.M.; WANG, T. Growth and trace metal absorption by *Phragmites australis* in wetlands constructed for landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 5, p. 21-35, 1995.
- PICANÇO, A.P.; SALGADO, M.T.; MENDONÇA, J.C.; POVINELLI, J. Sistemas de duas fases para degradação anaeróbia de resíduos sólidos urbanos (RSU). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais... CD-ROM**.
- PICANÇO, A.P. **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 135 p + anexos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2004.

- PIMENTEL JÚNIOR, A.C.N. **Monitoramento integrado em aterro sanitário com codisposição de resíduos sólidos industriais não inertes e inertes: experiência do município de Limeira – SP.** 98 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1998.
- POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills.** EPA/600/2-86/073. Hazardous Waste Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, 1985. 165 p. (U.S. EPA Cooperative Agreement CR-809997, Georgia Tech Project nº E-20-G01).
- PONTOLILLO, J.; EGANHOUSE, R.P. **The search for reliable aqueous solubility (S_w) and octanol-water partition coefficient (K_{ow}) data for hydrophobic organic compounds: DDT and DDE as a case study.** Reston, Virginia, USA: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2001. 51 P. (Water-Resources Investigations Report 01-4201). Disponível em: <<http://pubs.water.usgs.gov/wri01-4201/>>.
- PRIM, E.C.C.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B.; OLIVEIRA, J.C.; MATIAS, W.C. Aterros sanitários: estudo dos mecanismos de retenção de líquidos percolados em solos argilosos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- QASIM, S.R.; CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment.** Lancaster, Pennsylvania, EUA: Technomic Publishing Company, Inc, 1994. 339 p.
- RAMOS, J.B.E. **Estudo da viabilidade técnica dos processos de georremediação e oxidação úmida para tratamento de percolados de aterros sanitários (chorume da ETP Muribeca: um estudo de caso).** 153 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2008.
- REES, J.F. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, p. 161-175, 1980.
- REGATTIERI, C.R. **Estudo da utilização da energia do biogás na incineração do chorume em aterros sanitários – eliminação simultânea de duas fontes poluentes – gasosa e líquida.** Paginação irregular. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2003.
- REICHERT, G.A. **A vermicompostagem aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 136 p. + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 1999.

- REICHERT, G.A.; COTRIM, S.L.S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário realizado em filtro anaeróbio em leito de brita construído sob aterro: concepção de projeto. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000, Porto Alegre, RS. **Anais...** CD-ROM.
- REIS, J.A.T.; MENDONÇA, A.S.F. Teores limites para compostos amoniacais em efluentes e corpos receptores – conflitos e interrelações. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** CD-ROM.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468-493, 2008.
- REYNOLDS, C.S. **The ecology of freshwater phytoplankton**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1984. 384 p.
- RIBEIRO, L.S.; SILVA, A.S.; LIMA, C.A.P.; LIMA, G.G.C.; VIEIRA, F.F. Degradação fotocatalítica de chorume gerado em aterros sanitários: avaliação das propriedades microbiológicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- RITA, F.; PINTO, R.O.; MATHIAS, W.G.; BELLI FILHO, P.; SOARES, H.M. (2002). Desempenho de um reator UASB em escala piloto para o tratamento de chorume de resíduos sólidos urbanos. In: Taller y Simposio Latino Americano sobre Digestión Anaeróbia, 7, 2002, Mérida, México. **Anais...** Vol. 1, p. 162-165.
- RITTER, E.; LEITE, A.E.B.; MACHADO, V.F. Avaliação da capacidade de mitigação da argila orgânica presente na fundação e nas valas de contenção lateral para o chorume gerado no aterro metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21, 2001, João Pessoa, PB. **Anais...** CD-ROM.
- ROCHA, E.M.R. **Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização na redução da carga orgânica do percolado gerado no Aterro da Muribeca (PE)**. 151 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2005.
- RODRIGUES, F.S.F.; BILA, D.M.; CAMPOS, J.C.; DEZOTTI, M. A influência da remoção prévia de amônia no tratamento biológico do chorume ozonizado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.
- RODRIGUES, M.C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 109 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2007.
- RODRIGUES FILHO, G.M. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário da Muribeca (PE)**. 111 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2007.

- ROEHRS, F. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário por filtração direta ascendente**. 129 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2007.
- ROSS, S.M. Peirce's criterion for the elimination of suspect experimental data. **Journal of Engineering Technology**, v. 20, n. 2, p. 38-41, 2003.
- ROWE, R.K. Barrier systems. In: _____. (Ed.). **Geotechnical and geoenvironmental engineering handbook**. Boston, EUA: Kluwer Academic Publishers, 2001. Cap. 25, p. 739-788.
- RÜGER, K.F.; GODOI, M.O.; MACHADO, P.G.; CAVALCANTI, J.E.W. Avaliação de alternativas para o tratamento de chorume do aterro sanitário Bandeirantes – São Paulo. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 1996, Porto Alegre, RS. **Anais...** p. 209-213.
- RUSSELL, J.B. **Química geral**. 2 vols. São Paulo: Makron Books, 1994. 1 268 p. + apêndices.
- RZEPKOWSKA, J.; URAS, N.; SADLEJ, J.; BUCH, V. Intermolecular potentials for ammonia-aqueous mixture. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 9, p. 1790-1796, 2002.
- SÁ, L.A.C.M.; KIRCHNER, F.F.; LOCH, C. Resíduos sólidos: uma solução através do sensoriamento remoto. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 7, 1993, Curitiba, PR. **Anais...** p. 129-134.
- SÁ, L.F. **Evaporação Natural do Lixiviado do Aterro da Muribeca Através de um Destilador Solar**. 116 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE, 2008.
- SADLEJ, J.; LAPINSKI, L. Ammonia dimer, linear or cyclic? **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 139, n. 3-4, p. 233-240, 1986.
- SALGADO, M.T. **Influência da variação da taxa de recirculação de percolado na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. 76 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2003.
- SALGADO, M.T.; PIKANÇO, A.P.; MENDONÇA, J.C.; POVINELLI, J. Degradação anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos em sistemas com recirculação de percolado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.

- SAMPAIO, A.O.; OLIVEIRA, M.E.T.; BOCCHIGLIERI, M.M. Avaliação de metodologia para o controle do recebimento de efluentes não domésticos no sistema público de esgoto. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1999, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** CD-ROM.
- SANTANA, G.P.; BARRONCAS, P.S.R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 111-118, 2007.
- SANTOS, A.F.M.S. **Caracterização, avaliação da biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia e tratamento em reator UASB do chorume do Aterro da Muribeca**. 188 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2003.
- SANTOS, A.F.M.S.; KATO, M.T.; FLORENCIO, L. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia e do tratamento de chorume através de reator UASB em escala experimental. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.
- _____. Estudo comparativo entre a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia de chorume de aterro controlado. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 11, 2004, Natal, RN. **Anais...** CD-ROM.
- _____. Determinação de variáveis operacionais de reator UASB para tratamento de chorume com alta relação DQO/DBO. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- SANTOS, L.V.S.; ABREU, N.R.; VASCONCELOS, O.M.S.R. Estudo da redução do uso de sulfato de mercúrio nas determinações de DQO em efluentes sanitários e em chorume. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- SCHALCH, V. **Produção e características do chorume em processo de decomposição de lixo urbano**. 103 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1984.
- _____. **Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia**. 348 p. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 1992.
- SCHUELER, A.S. **Estudo de caso e proposta para classificação de áreas degradadas por disposição de resíduos sólidos urbanos**. 222 p + anexos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2005.

SEGURA-MUÑOZ, S.I. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. 131 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação de Enfermagem em Saúde Pública, Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, SP, 2002.

SHINOHARA, H.; NISHI, N.; WASHIDA, N. Photoionization of ammonia clusters in a pulsed supersonic nozzle beam by vacuum-UV rare-gas resonance lines. **Chemical Physics Letters**, v. 106, n. 4, p. 302-306, 1984.

SHINOHARA, H.; NAGASHIMA, U.; TANAKA, H.; NISHI, N. Magic numbers for water-ammonia binary clusters: enhanced stability of ion clathrate structures. **Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 8, p. 4183-4192, 1985.

SILVA, A.B.; LIMA, E.S.; PALHA, M.L.A.F.P.; LIMA, M.A.G.A.; JUCÁ, J.F.T. Avaliação do impacto ambiental causado pelo chorume no rio Jaboatão durante o ano de 2004. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande, MS. **Anais...** CD-ROM.

SILVA, A.C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 111 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2002.

SILVA, A.C.; BONECKER, A.C.T.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. Avaliação da sensibilidade de *Brachydanio rerio* e *Poecilia vivipara* (Pisces) ao chorume do aterro de Gramacho / RJ. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, 2003, Joinville, SC. **Anais...** CD-ROM.

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

SILVA, A.R. **Estudo da degradação biológica da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. 130 p + anexos. Tese de Doutorado, **não defendida**. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2004. Exemplar prévio gentilmente cedido pelo Prof. Jurandyr Povinelli exclusivamente para uso na presente tese.

SILVA, C.L.; SEGATO, L.M. Tratamento de líquidos percolados por evaporação através do aproveitamento de gás de aterros sanitários. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.

SILVA, G.S.; JARDIM, W.F. Aplicação do método da Carga Máxima Total Diária (CMTD) para a amônia no rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia – SP. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 160-168, abr/jun 2007.

SILVA, J.D.; MARTINS, C.L.; RODRIGUES, M.C.; MÁXIMO, V.A.; CASTILHOS JÚNIOR, A.B. Caracterização físico-química e biológica do lixiviado produzido no aterro sanitário de Biguaçu – SC. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

- SILVA, S.M.C.P.; HOSSAKA, A.L.; FERNANDES, F.; ALEM SOBRINHO, P. Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- SILVEIRA, A.L.; LOUZADA, J.A.; BELTRAME, L.F. Infiltração e armazenamento no solo. In: TUCCI, C.E.M. (Org.). **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2ª ed, 1ª reimpressão. Porto Alegre, RS: Editora da Universidade (UFRGS), 2000. Cap. 9, p. 335-372.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 460 p.
- SINGLES, R.; SUTTON, M.A.; WESTON, K.J. A multi-layer model to describe the atmospheric transport and deposition of ammonia in Great Britain. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 3, p. 393-399, 1998.
- SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.
- SISINNO, C.L.S.; OLIVEIRA-FILHO, E.C.; DUFRAYER, M.C.; MOREIRA, J.C.; PAUMGARTTEN, F.J.R. Toxicity evaluation of a municipal dump leachate using zebra fish acute tests. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, n. 1, p. 107-113, 2000.
- SISINNO, C.L.S. **Destino dos resíduos sólidos urbanos e industriais no estado do Rio de Janeiro: avaliação da toxicidade dos resíduos e suas implicações para o ambiente e para a saúde humana**. 102 p. Tese de Doutorado. Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.
- SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1980. 463 p.
- SOARES, R.P. **Caracterização geoquímica dos solos lateríticos da área do sítio de disposição final de resíduos sólidos urbanos de Londrina, PR**. 155 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR, 2006.
- SOUTO, G.D.B. **Efeito da variação gradual da taxa de recirculação do lixiviado em reatores anaeróbios híbridos na digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos**. 91 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2005.
- SOUTO, G.D.B.; POVINELLI, S.C.S.; POVINELLI, J. Ammonia stripping from landfill leachate using packed towers. In: International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering – SIDISA 08, 2008, Florença, Itália. **Anais...** CD-ROM.

- SOUZA, G. **Monitoramento de parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterros sanitários - estudo em piloto experimental**. 85 p + anexos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2005.
- SOUZA, L.F. **Codisposição de resíduos sólidos de serviços de saúde com resíduos sólidos urbanos**. 170 p + anexos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2003.
- SPERRY, G.; FRANÇA, R.G.; RUARO, E.C.R.; MIBIELLI, G.M. Avaliação do sistema de tratamento de chorume do aterro sanitário de Xanxerê (SC). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- STRELAU, J.R.M. **Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)**. 501 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2006.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 780 p.
- TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 197-201, 2004.
- TAUCHERT, E.; SCHNEIDER, S.; MORAIS, J.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. **Chemosphere**, v. 64, p. 1458-1463, 2006.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1993. 978 p.
- TECNOTRATER - GRUPO DE DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS AVANÇADAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS. Disponível em: <www.quimica.ufpr.br/tecntrat/>. Acesso em: 19 mai. 2008.
- TEIXEIRA, G.P.; RITTER, E.; LACERDA, G.B.M.; FERREIRA, J.A.; FRANÇA, R.A. Considerações sobre a remediação e monitoramento geotécnico e ambiental do lixão de Salvaterra – Juiz de Fora / MG. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- TORGA, L.F. **Percepção da influência da forma de disposição final de resíduos de serviços de saúde sobre a ocorrência de fatores de riscos aos trabalhadores de aterros sanitários**. 202 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2005.

- TREYBAL, R.E. **Mass-transfer operations**. 3ª ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. 784 p. (McGraw-Hill chemical engineering series).
- TSUJI, M.; NAKANO, T.; OKUNO, T. Desorption of odor substances from water bodies to the atmosphere. **Atmospheric Environment Part A**, v. 24A, n. 8, p. 2019-2021, 1990.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Process design manual for nitrogen control**. U.S. Environmental Protection Agency - Technology Transfer, 1975. Paginação irregular.
- _____. **Control and Pollution Prevention Options for Ammonia Emissions**. EPA-456/R-95-002. Control Technology Center, U.S. Environmental Protection Agency, 1995. 69 p.
- _____. **1999 Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia**. EPA-822-R-99-014. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. 147 p.
- _____. **IRIS: integrated risk information system**. Disponível em: <www.epa.gov/iris>. Acesso em: 07 dez. 2007.
- VAN DEN HOEK, C.; MANN, D.G.; JAHNS, H.M. **Algae: an introduction to phycology**. 1ª ed., 1ª reimpressão (1997). Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1995. 627 p.
- VAN DER EERDEN, L.; DE VRIES, W.; VAN DOBBEN, H. Effects of ammonia deposition on forests in the Netherlands. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 3, p. 525-532, 1998.
- VAN ELK, A.G.H.P. **Redução de emissões na disposição final**. Rio de Janeiro: IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal, 2007. 40 p. (Série mecanismo de desenvolvimento limpo aplicado a resíduos sólidos, 3, coord. Segala, K.).
- VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 1994. 240 p.
- VIANA, A.S.P.S.; FIGUEIREDO, I.C.; CANTANHEDE, A. Avaliação do cotratamento biológico de lixiviados de aterros sanitários com esgoto doméstico no município do Rio de Janeiro. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.
- VILLAS BÔAS, D.M.F. **Estudo da microbiota anaeróbia hidrolítica-fermentativa em aterro sanitário**. 157 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 1990.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª ed, 4ª reimpressão (2000). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243 p. (Série princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1).
- WETZEL, R.G. **Limnologia**. Tradução da 2ª ed. inglesa. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993. 919 p. + ref.

WORTHING, A.G.; GEFFNER, J. The normal frequency distribution (continued). In: _____ . **Treatment of experimental data**. 7ª reimpressão. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1943. Cap 7, p. 170-171.

YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J.C.; CARDILLO, L.; TEIXEIRA, L.A.C.; PEREIRA, A.R. Precipitação do nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em chorume de aterro sanitário. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...** CD-ROM.

Apêndice A

Substâncias identificadas no lixiviado a partir de análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

Substância	Nº CAS	MM (kDa)	Fontes
Ácidos monocarboxílicos			
Ácido caprónico (C ₆ H ₁₂ O ₂)	142-62-1	116,1583	2f
Ácido benzóico (C ₇ H ₆ O ₂)	65-85-0	122,1213	3
Ácido ciclohexanocarboxílico (C ₇ H ₁₂ O ₂)	98-89-5	128,1690	7b
Ácido heptanóico (C ₇ H ₁₄ O ₂)	111-14-8	130,1849	2f
Ácido fenilacético (C ₈ H ₈ O ₂)	103-82-2	136,1479	7b
Ácido caprílico (C ₈ H ₁₆ O ₂)	124-07-2	144,2114	2f
Ácido 3-fenilpropanóico (C ₉ H ₁₀ O ₂)	501-52-0	150,1745	7b
Ácido láurico (C ₁₂ H ₂₄ O ₂)	143-07-7	200,3178	3
Ácido mirístico (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	544-63-8	228,3709	1
Ácido 9- hexadecenóico (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	2091-29-4	254,4082	2d, 7a
Ácido palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	57-10-3	256,4241	3, 7a
Ácido heptadecanóico (C ₁₇ H ₃₄ O ₂)	506-12-7	270,4507	2f
Ácido α-linolênico (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	463-40-1	278,4296	3
Ácido linoléico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	60-33-3	280,4455	3
Ácido oléico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	112-80-1	282,4614	3
Ácido octadecenóico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	26764-26-1	282,4614	2b, 7a
Ácido esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	57-11-4	284,4772	1, 3
Ácido araquídico (C ₂₀ H ₄₀ O ₂)	506-30-9	312,5304	3
Ácido lignocérico (C ₂₄ H ₄₈ O ₂)	557-59-5	368,6367	2b
Ácidos dicarboxílicos			
Ácido oxálico (C ₂ H ₂ O ₄)	144-62-7	90,0349	1
Ácido succínico (C ₄ H ₆ O ₄)	110-15-6	118,0880	3
Ácido <i>o</i> -ftálico (C ₈ H ₆ O ₄)	88-99-3	166,1308	3, 5a
Ácidos – alcoóis (função mista)			
Ácido láctico (C ₃ H ₆ O ₃)	50-21-5	90,0779	3
Alcanos			
Biciclo[3.2.1]octano (C ₈ H ₁₄)	6221-55-2	110,1968	2f
Dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	112-40-3	170,3348	3
Tridecano (C ₁₃ H ₂₈)	629-50-5	184,3614	5b
Ciclopentadecano (C ₁₅ H ₃₀)	295-48-7	210,3987	1
Pentadecano (C ₁₅ H ₃₂)	629-62-9	212,4146	5a
Hexadecano (C ₁₆ H ₃₄)	544-76-3	226,4412	1
Heptadecano (C ₁₇ H ₃₆)	629-78-7	240,4677	1, 5b
Octadecano (C ₁₈ H ₃₈)	593-45-3	254,4943	1
Eicosano (C ₂₀ H ₄₂)	112-95-8	282,5475	1, 5a, 5b
10-Metilnonadecano (C ₂₀ H ₄₂)	56862-62-5	282,5475	5b
Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	629-94-7	296,5741	2c, 5a
Docosano (C ₂₂ H ₄₆)	629-97-0	310,6006	2c, 5a
Tricosano (C ₂₃ H ₄₈)	638-67-5	324,6272	2c, 5a
Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	646-31-1	338,6538	2c, 5a
Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂)	629-99-2	352,6804	2b, 5a
9-octil-Heptadecano (C ₂₅ H ₅₂)	7225-64-1	352,6804	1
Hexacosano (C ₂₆ H ₅₄)	630-01-3	366,7070	1, 2b, 2c, 5a, 5b
Heptacosano (C ₂₇ H ₅₆)	593-49-7	380,7335	2b, 2c, 2f
Octacosano (C ₂₈ H ₅₈)	630-02-4	394, 7601	1, 2b, 2c, 2d, 2f

n-Nonacosano (C ₂₉ H ₆₀)	630-03-5	408,7867	2b, 2c, 2d, 2f
n-Triacontano (C ₃₀ H ₆₂)	638-68-6	422,8133	2b, 2c, 2d, 2e, 2f
Hentriacontano (C ₃₁ H ₆₄)	630-04-6	436,8399	1, 2b, 2c, 2f
Dotriacontano (C ₃₂ H ₆₆)	544-85-4	450,8664	2c, 2f
Tritriacontano (C ₃₃ H ₆₈)	630-05-7	464,8930	2c, 2f
Pentatriacontano (C ₃₅ H ₇₂)	630-07-9	492,9462	2c
Hexatriacontano (C ₃₆ H ₇₄)	630-06-8	506,9728	5b
Tetratetracontano (C ₄₄ H ₉₀)	7098-22-8	619,1854	1
Alcenos			
(E)-3-Octadeceno (C ₁₈ H ₃₆)	7206-19-1	252,4784	2b
9-Hexacoseno (C ₂₆ H ₅₂)	71502-22-2	364,6911	2f
Álcoois alifáticos			
pentametil-Etanol (C ₇ H ₁₆ O)	594-83-2	116,2013	2b, 2f
2,4-dimetil-2,3-Pentanodiol (C ₇ H ₁₆ O ₂)	66225-53-4	132,2007	2f
Fitol (C ₂₀ H ₄₀ O)	150-86-7	296,5310	2f
Eicosanol (C ₂₀ H ₄₂ O)	629-96-9	298,5469	2b, 2f
Álcoois com cadeias cíclicas			
3-fenil-propanol (C ₉ H ₁₂ O)	122-97-4	136,1910	4
3,3,5-trimetil-, cis-Ciclohexanol (C ₉ H ₁₈ O)	933-48-2	142,2386	1
α-etil-α-metilbenzil álcool (C ₁₀ H ₁₄ O)	1565-75-9	150,2176	1
Hidrato de terpineol (C ₁₀ O ₂)	2451-01-6	152,1058	1, 7b
α-Terpinenol (C ₁₀ H ₁₈ O)	98-55-5	154,2493	1, 2f
L-4-Terpineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	20126-76-5	154,2493	1, 2f
4-Terpinenol (C ₁₀ H ₁₈ O)	562-74-3	154,2493	2f
β-fenchil álcool (C ₁₀ H ₁₈ O)	ND	154,2493	5b
Mentol (C ₁₀ H ₂₀ O)	1490-04-6	156,2652	1
α,α,4-trimetil-, trans-ciclohexanometanol (C ₁₀ H ₂₀ O)	5114-00-1	156,2652	1,2c
5-metil-2-(1-metiletil)-, [1S-(1α,2β,5β)]-Ciclohexanol (C ₁₀ H ₂₀ O)	23283-97-8	156,2652	1
1-metil-4-(1-metiletenil)-1,2-ciclohexanodiol (C ₁₀ H ₁₈ O ₂)	1946-00-5	170,2487	1, 2b, 2e, 2f
Terpineol (C ₁₀ H ₂₀ O ₂)	80-53-5	172,2646	1, 2b, 2f
α,α,α',α'-tetrametil-1,4-benzenodimetanol (C ₁₂ H ₁₈ O ₂)	2948-46-1	194,2701	1
β-Bisabolol (C ₁₅ H ₂₆ O)	15352-77-9	222,3663	2f
β-Eudesmol (C ₁₅ H ₂₆ O)	473-15-4	222,3663	2f
Campesterol (C ₂₈ H ₄₈ O)	474-62-4	400,6801	3
Estigmasterol (C ₂₉ H ₄₈ O)	83-48-7	412,6908	2b, 2f
Sitosterol (C ₂₉ H ₅₀ O)	414,7067	414,7067	3
Álcool-éter (função mista)			
Dipropilenoglicol (DPG) (C ₆ H ₁₄ O ₃)	25265-71-8	134,1736	3
1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol (C ₇ H ₁₆ O ₃)	13429-07-7	148,2001	1
Dipropileno glicol dibenzoato (C ₂₀ H ₂₂ O ₅)	20109-39-1	320,2110	3
Aldeídos			
Benzaldeído (C ₇ H ₆ O)	100-52-7	106,1219	4
β-Ciclocitral (C ₁₀ H ₁₆ O)	432-25-7	152,2334	7b
2-Pentilnonenal (C ₁₄ H ₂₆ O)	3021-89-4	210,3556	2b
Amidas			
n,n-dimetil Formamida (C ₃ H ₇ NO)	68-12-2	73,0938	4
Valdetamida (C ₉ H ₁₇ NO)	512-48-1	155,2374	2f
n-fenetil-Acetamida (C ₁₀ H ₁₃ NO)	877-95-2	163,2164	7b
Dietiltoluamida (C ₁₂ H ₁₇ NO)	134-62-3	191,2695	1
n-etil-4-Toluenosulfonamida (C ₉ NO ₂ S)	80-39-7	199,271	1, 4
n-butil-Benzenosulfonamida (C ₁₀ NO ₂ S)	3622-84-2	213,298	1, 4*
(Z)-N,N-dimetil-9-octadecenamida (C ₂₀ H ₃₉ NO)	2664-42-8	309,5298	2c

Aminas			
Etilamina (C ₂ H ₇ N)	75-04-7	45,0837	3
Ciclohexanamina (C ₆ H ₁₃ N)	108-91-8	99,1742	1
Vincubina (C ₉ H ₁₇ NO)	826-36-8	155,2374	2f
Cetonas			
3,4-dimetilciclopentanona (C ₇ H ₁₂ O)	58372-16-0	112,1696	2b
Acetofenona (C ₈ H ₈ O)	98-86-2	120,1485	1
3,3,5-trimetil-Ciclohexanona (C ₉ O)	873-94-9	124,0957	1
4,4-dimetil- 1,3-Ciclohexanodiona (C ₈ H ₁₂ O ₂)	562-46-9	140,1797	2b
Cânfora (C ₁₀ H ₁₆ O)	76-22-2	152,2334	1, 2f
Cânfora (L) (C ₁₀ H ₁₆ O)	464-48-2	152,2334	1
Cânfora (D) (C ₁₀ H ₁₆ O)	464-49-3	152,2334	1
2,5-Bornanediona (C ₁₀ H ₁₄ O ₂)	4230-32-4	166,2170	1
Cedranona (C ₁₅ H ₂₄ O)	13567-40-3	220,3505	1
7,9-di-tert-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona (C ₁₇ H ₂₄ O ₃)	82304-66-3	276,3707	1, 2a, 2b, 2e, 2f
Compostos orgânicos halogenados			
Hexacloro-etano (C ₂ Cl ₆)	67-72-1	236,7376	1
1-iodo-Octadecano (C ₁₈ H ₃₇ I)	629-93-6	380,3909	1
Ésteres			
3-etoxi-etil éster de ácido propiônico (C ₇ H ₁₄ O ₃)	763-69-9	146,1843	2c
Benzoato de benzila (C ₁₄ H ₁₂ O ₂)	120-51-4	212,2439	5b
Octil éster de ácido 3- ciclopentilpropiônico (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	ND	254,4082	2e
Isoestearato de metila (C ₁₉ H ₃₈ O ₂)	5129-61-3	298,5038	2b, 2f
Tridecil éster de ácido O-Metoxibenzóico (C ₂₁ H ₃₄ O ₃)	ND	334,4929	2b
3,7,11,15-tetrametil-hexadecil éster de ácido acético (C ₂₂ H ₄₄ O ₂)	ND	340,5836	2b
Ácido adípico (C ₂₂ H ₄₂ O ₄)	123-76-5	370,5665	2c, 2e, 7b
Estearato de octila (C ₂₆ H ₅₂ O ₂)	109-36-4	396,6899	2c, 2d
Laurato de tetradecila (C ₂₆ H ₅₂ O ₂)	22412-97-1	396,6899	2a
Miristato de dodecila (C ₂₆ H ₅₂ O ₂)	2040-64-4	396,6899	2a,2c
Pentacosanoato de metila (C ₂₆ H ₅₂ O ₂)	55373-89-2	396,6899	2b
tri-(2-butoxi)etil éster de ácido fosfórico (C ₁₈ H ₃₉ O ₇ P)	78-51-3	398,4718	2b, 2c, 2f
Miristato de miristila (C ₂₈ H ₅₆ O ₂)	3234-85-3	424,7430	2a, 2c
Palmitato de dodecila (C ₂₈ H ₅₆ O ₂)	42232-29-1	424,7430	2d
Miristato de hexadecila (C ₃₀ H ₆₀ O ₂)	2599-01-1	452,7962	2a,2c
Miristato de octadecila (C ₃₂ H ₆₄ O ₂)	3234-81-9	480,8494	2a,2c
Palmitato de palmitila (C ₃₂ H ₆₄ O ₂)	540-10-3	480,8494	2e
Butox (C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃)	62229-77-0	505,199	2a
Palmitato de estearila (C ₃₄ H ₆₈ O ₂)	2598-99-4	508,9025	2d
Araquidato de estearila (C ₃₈ H ₇₆ O ₂)	22432-79-7	565,0088	2c
Éteres			
(1-metoxietil)-Benzeno (C ₉ H ₁₂ O)	4013-34-7	136,1910	1
3,3'-oxibis-Ciclopenteno (C ₁₀ H ₁₄ O)	15131-55-2	150,2176	2b
Metil éster de ácido nonanóico (C ₁₀ H ₂₀ O ₂)	1731-84-6	172,2646	7b
Fenóis			
o-Cresol (C ₇ H ₈ O)	95-48-7	108,1378	1
p-Cresol (C ₇ H ₈ O)	106-44-5	108,1378	2f
o-Xilenol (C ₈ H ₁₀ O)	526-75-0	122,1644	1
2,3,5-trimetil fenol (C ₉ H ₁₂ O)	697-82-5	136,1910	1
m-tert-butil fenol (C ₁₀ H ₁₄ O)	585-34-2	150,2176	1
p-tert-butil fenol (C ₁₀ H ₁₄ O)	98-54-4	150,2176	1
Bisfenol A (C ₁₅ H ₁₆ O ₂)	80-05-7	228,2863	1, 7b

Ftalatos			
Anidrido ftálico (C ₈ H ₄ O ₃)	85-44-9	148,1156	7a
Dimetil ftalato (C ₁₀ H ₁₀ O ₄)	131-11-3	194,1840	7a
Diisopropil ftalato (C ₁₄ H ₁₈ O ₄)	605-45-8	250,2903	7a
Monoetilhexil ftalato (C ₁₆ H ₂₂ O ₄)	4376-20-9	278,3435	1
Dibutil ftalato (C ₁₆ H ₂₂ O ₄)	84-74-2	278,3435	4
Diisobutil ftalato (C ₁₆ H ₂₂ O ₄)	84-69-5	278	2b, 4, 5b, 7a
Diisobutil tereftalato (C ₁₆ H ₂₂ O ₄)	18699-48-4	278,3435	1, 2a, 2c, 2f
Diisopentil ftalato (C ₁₈ H ₂₆ O ₄)	650-50-5	306,3966	7a
Diocil ftalato (C ₂₄ H ₃₈ O ₄)	117-81-7	390,5561	1, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 3, 4, 5b, 7a
Diisooctil ftalato (C ₂₄ H ₃₈ O ₄)	131-20-4	390,5561	4
Dinonil ftalato (C ₂₆ H ₄₂ O ₄)	84-76-4	418,6093	4
Heterocíclicos aromáticos			
Piridina (C ₅ H ₅ N)	110-86-1	79,0999	4
Hidrocarbonetos aromáticos			
Benzeno (C ₆ H ₆)	71-43-2	78,1118	4
Fluoreno (C ₁₃ H ₁₀)	86-73-7	166,2185	6
Antraceno (C ₁₄ H ₁₀)	120-12-7	178,2292	6
Fenantreno (C ₁₄ H ₁₀)	85-01-8	178,2292	6
2-metil-Fenantreno (C ₁₅ H ₁₂)	2531-84-2	192,2558	6
Fluoranteno (C ₁₆ H ₁₀)	206-44-0	202,2506	6
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	129-00-0	202,2506	6
Criseno (C ₁₈ H ₁₂)	218-01-9	228,2879	6
Benzo[a]antraceno (C ₁₈ H ₁₂)	56-55-3	228,2879	6
(1-butilheptil)-Benzeno (C ₁₇ H ₂₈)	4537-15-9	232,4042	1
(1-butiloctil)-Benzeno (C ₁₈ H ₃₀)	2719-63-3	246,4308	1
tri- <i>tert</i> -butil-Benzeno (C ₁₈ H ₃₀)	1460-02-2	246,4308	4
Perileno (C ₂₀ H ₁₂)	198-55-0	252,3093	6
Benzo[a]fluoranteno (C ₂₀ H ₁₂)	203-33-8	252,3093	6
Benzo[k]fluoranteno (C ₂₀ H ₁₂)	207-08-9	252,3093	6
Benzo[a]pireno (C ₂₀ H ₁₂)	50-32-8	252,3093	6
Benzo[e]pireno (C ₂₀ H ₁₂)	192-97-2	252,3093	6
Benzo[ghi]perileno (C ₂₂ H ₁₂)	191-24-2	276,3307	6
Indeno[1,2,3-cd]pireno (C ₂₂ H ₁₂)	193-39-5	276,3307	6
1,4-dimetil-5-octildecadronaftaleno (C ₂₀ H ₃₈)	54964-83-9	278,5157	2b
Hidrocarbonetos (outros)			
Cicloheptatrieno (C ₇ H ₈)	544-25-2	92,1384	4
2-etnil-1,3,3-trimetil-ciclohexeno (C ₁₁ H ₁₈)	5293-90-3	150,2606	1
Murolane (C ₁₅ H ₂₈)	29788-41-8	208,3828	2b, 2f
Esqualeno (C ₃₀ H ₅₀)	7683-64-9	410,7180	2a, 2b, 2e, 2f
Siloxanos			
Trimetil[(1 -metilpentil)oxi]silano (C ₉ H ₂₂ OSi)	17888-63-0	202	2b
Octametil-Ciclotetrasiloxano (C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄)	556-67-2	296,6158	2b, 2f, 4
Hexametil-Ciclohexasiloxano (C ₆ H ₂₄ O ₆ Si ₆)	6166-87-6	360,7642	4
Decametil-Ciclopentasiloxano (C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅)	541-02-6	370,7697	2b, 2f
Tetradecametil cicloheptasiloxano (C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇)	107-50-6	519,0776	2f
Octadecametil ciclononasiloxano (C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉)	556-71-8	667,3855	2f
Eicosametil ciclodecasiloxano (C ₂₀ H ₆₀ O ₁₀ Si ₁₀)	18772-36-6	741,5394	2f
Outros compostos			
Uréia (CH ₄ N ₂ O)	57-13-6	60,0553	3
2,2-dimetil-Aziridina (C ₄ H ₉ N)	2658-24-4	71,12	1
Furfural (C ₅ H ₄ O ₂)	98-01-1	96,0841	4

Caprolactam (C ₆ H ₁₁ NO)	105-60-2	113,1577	7b
4-Etil-5-metilthiazole (C ₆ H ₉ NS)	52414-91-2	127,208	2f
1,3-dimetil-2,4,5-trioxoimidazolidina (C ₅ H ₆ N ₂ O ₃)	5176-82-9	142,1128	4
2-fluoro-6-methoxi Benzonitrila (C ₈ FNO)	94088-46-7	145,0901	2f
Benzotiazolona (C ₇ NOS)	934-34-9	146,147	7b
α-Nicotina (C ₁₀ H ₁₄ N ₂)	23950-04-1	162,2316	1
N-metil-N-fenil-tiouréia (C ₈ H ₁₀ N ₂ S)	4104-75-0	166,244	4
Linalool oxide trans (C ₁₀ H ₁₈ O ₂)	23007-29-6	170,2487	1
1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol (C ₁₀ H ₁₈ O ₂)	18679-48-6	170,2487	1, 2e
Cotinino (C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O)	486-56-6	176,2152	1
hexahidro-4,4,7 ^a -trimetil-2(3H)-benzofuranona (C ₁₁ H ₁₈ O ₂)	16778-27-1	182,2594	1
1'-acetil-1',3,4,4',5,5',6,6'-octahidro-2,3'-bipiridina (C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O)	52195-93-4	206,2842	2f
1-Acetilpireno (C ₁₈ H ₁₂ O)	3264-21-9	244,2873	2f
Molécula de enxofre (S ₈)	10544-50-0	256,528	2f
Galaxolide 1 e 2 (C ₁₈ H ₂₆ O)	ND	258,3984	5b
Stigmasta-5,22-dien-3-ol, acetato, (3β)- (C ₃₁ H ₅₀ O ₂)	4651-48-3	454,7275	3
Não localizados (sem número CAS)			
epóxi-dimetilpentano		114	4
n-dimetil-n-nitroso-propanamina		116	4
1-(3-etilciclobutil)etanona		123	2f
5,5-dimetil-2-Pyrrolidinethione		129	2f
1,2,3,6,7,7α-hexahidro- 5H-5 indenona		136	2f
etil-metil-pirrolidona		139	4
1-amino, n-butil-N-metil- 3 Buteno		141	2b
C ₂ -Benzosixazola		147	7b
6-Metilciclohexathiazole		153	2f
o-metiloxima 3-2 octanona		155	2e
n,n-trimetil-dioxotriazina		155	4
2-propanol-dipropileno glicol		158	3
1-etil ideno octahidro-7a-metil-1H-ideno		164	1
5-hidroxi-4,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona		168	1
Terpenediol		170	7b
1-[4-(1-hidroxi-1-metil etil) fenil]-etanona		178	1, 4
5-hexil-2-furaldeído		180	2e
hidroxi-metoxi-dimetilbenzaldeído		180	4
8α -cloro octahidro- 1(2H)-Naftalenona		186	2e
1,2-dietil-3,4,5,6-tetrametil- benzeno		190	2b, 2f
2-dl-etilhexil cloroformato		192	2b,2c,2d
Dimetilamina toluil azapropenona		192	4
4,5-dietil-3,6-dimetil-3,5-octadieno		194	2e
2-Metil-2-hidroxi-decalin-4α-Ácido carboxílico, 2,4α-lactona-2-metil-2hidroxi		194	2f
n-etil-n-metil benzeno sulfonamida*		199	4
C ₃ – benzenosulfonamida		199	7b
Cyclopentane-1-carboxylic acid, 2-hydroxy-1,2,3-trimethyl-, ethyl ester		200	2f
3,4-dihidro-5,7,8-trimetil- cumarin-6-ol		206	2b
4,4,6-trimetil-thiocumarina		206	2f
Decahidro -1,4 α,dimetil-7-(1-metiletil)-1S(1 α,4 α',7a,8 α') naftaleno		208	2e, 2f
C ₄ – purina – dihidro – diona		208	7b
2-butoxietil-metil-metilfosfato		210	2f
Acetoxilinalol		212	7b
α-hexilcinammic aldeído		216,15	5b
1-formil -2,2,6-trimetil-3-trans-(3-metil-but-2-enil)-5-ciclohexeno		220	2e

Diaza-dicetocil-tetradecano	226	7b
(3,5-dimetil-1-piperidinil)(4-morfolil)-metanona	226	2e
ácido ciclopropano dicarboxílico, isopropenil dietil éster	226	4
1,2,3,4,5-Pentamethoxibenzeno	228	2b
4,8,12-trimetil-3,7,11-tridecatrienonitrila	231	2e
2,6-bis(1,1-dimetil etil)-4- etilideno-2,5-ciclo-1- hexadieno	232	2b
6-acetil-2,5-dihidroxi- 1,4 – naftoquinona	232	2f
7-acetil-2-hidroxi-2-metil-5-isopropil biciclo[4.3.0]nonana	238	1
1-(2,2 dimetil-1-feniletinilciclopropil) 1-butanol	242	2c
3(4H)-Phenanthrene, 4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10, 10a -decahydro-4b,8,8-trimethyl-, [4aS-(4 α , 4b α ,8 α ,10 α)]-3(4H)-Fenantrenona	246	2f
2,5-dimetil-3-(3-metil-2-butenil)-6-(3-metilbutil)- pirazina	246	2f
7-metoxi-6-(3-metilbutil)- 2H-1-2 Benzopiranona	246	2f
1,2-diazacicloheptan-3,7-diona, 5,5,6 7,9-pentametil-benzo(d)	246	2f
Acido Bromoacetico ester 2-etilhexil	250	2f
Ácido 5-etenil-3,5,9-trimetil metil ester 8- decenóico	252	2b, 2e, 2f
Acetato de 2,6,6 trimetil-9-undecen-1-ol	254	2b, 2f
Ácido hexanodióico ester mono 2 etilhexil	258	2d
Metil ester cetoprofeno	268	2c
Ácido 2-(1-piperidil)-[4 aminofurazanyl-3-(amino)metilidenoamino] ester acético	268	2b, 2f
2-tridecil éster de ácido methoxiacético	272	1
5-Eicoseno	280	2b
Acetato de E-11 (13,13-dimetil) 1- tetradecenol	282	2b, 2e
3,4,4á,5,6,11,12,12á-octahidro-8-methoxi-, (4áS-cis)- 1(2H)-crisenona	282	2f
2-(4-Clorofenoxi)-N-[2-etil(dietilamino)]acetamida	284	
4-(1,1-Dimetilallil)-9-methoxi-7H-furo	284	2f
3,2-g][1]benzopiran-7-ona		
N-metil-1-[4-[3-(1-piperidil) propoxi] Fenil]- 2 propanamine	290	2f
Ácido Benzoico, 2-(2-metoxietoxi)-5-(2,2-dimetilpropanamino)-	295	2f
1,3,5(10),8(14)-17 tetraenona, 3-methoxi-, (9Ü)-D-homoestra	296	2f
3-pentadecil éster de ácido methoxiacético	300	1
4,4-dimetil, 5 α -6-androstanona	302	2b
Acido nicotínico ester 1,6-dihidro-4-hidroxi -1-(p-methoxifenil)-2-metil-6-oxo-, etil	303	2f
1-(4-Chloro-3-methoxi-benzene sulfonil) -4-metil-piperidine	303	2f
Bis(1-cloro-2-propil)(3-cloro-1-propil) Fosfato	326	2b
9-(2-iodo-1-hexenil) -(Z)-,9-Borabicyclo[3.3.1]nonane	330	2b
Propanodinitrilo:2-[3-(4-clorofeniltio)-3-(4-fluorofenil)-2-propenilideno	340	2b
Diisooctil maleato	340	2f
Bis[5-metil-2-(1-metiletil)ciclohexil]-cloreto fosfine	344	2f
6 α -pencil-4-oxa-5 α -3,17-androstadiona	360	2e

Ácido heptiloctil éster ftálico	376	2a, 2b, 2c, 2f
Ácido 4-hidroxi-17-oxo-4propil-3,4-seco-5 α ,3-androstanóico metilester	378	2b
Hexasulfido Dipentametenethiuram	384	2f
2,3-epoxi-, (2 α ,3 α ,5 α)- colestano	386	2b, 2f
Ácido 3-octil-2-etilhexil ester oxirano octanóico	410	2b,2c
3,5-7estigmastadienona	410	2d
2,6,10,15,19,23-hexametil -	410	2f
2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaeno*		
Ácido 3-formoxi 12-cetocolânico	418	2a, 2b, 2e, 2f
1-Difenilsililoxihexadecano	424	2b
4,4,6 α ,6b,8 α ,11,12,14b-octametil 1,4,4 α ,5,6,6 α ,6b,7,8,8 α ,9,10,11,12,12 α ,14, 14 α ,14b-octatocahidro-2(H),3-picenona	424	2e
17-(1,5-Dimetilhexil)-2-(1-hidroxietilidene) -10,13-dimetilhexadeca hidrociclo penta[a]3-Fenantrenona	428	2b
Ácido hexadecil ester 9-hexadecenóico	478	2d, 2e
Ácido octadecil ester 9-hexadecenóico	506	2d
Ácido eicosil ester tetradecanóico	508	2a, 2c, 2d
Ácido eicosil ester 9-hexadecenóico	534	2d
Ácido eicosil ester hexadecanóico	536	2a,2c
Ácido eicosil ester oléico	562	2d
Ácido docosil ester octadecanóico	592	2d
Sem massa molecular definida		
Acetonyl-dicyl-ether		7a
Butil-metil-ftalato		7a

MM = massa molecular; ND = não foi localizado o n° de registro no CAS, mas o composto está registrado no NIST; * = identificado com o uso de padrão.

Fontes: 1) Moravia (2007), aterro sanitário de Belo Horizonte, MG; 2a) Strelau (2006), aterro de Blumenau, SC; 2b) Strelau (2006), aterro de Joinville, SC; 2c) Strelau (2006), aterro de Timbó, SC (local contaminado com combustível); 2d) Strelau (2006), aterro de Curitiba, SC (lagoa anaeróbia); 2e) Strelau (2006), aterro de Chapecó, SC; 2f) Strelau (2006), aterro de Biguaçu, SC; 3) Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2005), aterros de Bangu, Gramacho e Pirai, RJ; 4) Freitas *et al.* (2004), aterro não identificado em Porto Alegre, RS; 5a) Borges, Silva e Campos (2002), aterro de Gramacho, RJ (junto às células); 5b) Borges, Silva e Campos (2002), aterro de Gramacho, RJ (nas valas); 6) Pereira Netto *et al.* (2002), aterro Morro do Céu, Niterói, RJ; 7a) Nascimento Filho, Mühlen e Caramão (2000), aterro Santa Tecla, Gravataí, RS; 7b) Nascimento Filho, Mühlen e Caramão (2001), aterro Santa Tecla, Gravataí, RS.

Apêndice B

Resultados das análises do lixiviado durante a operação das torres de arraste.

Tabela B1 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 155 mL/min, sem aeração forçada (1ª Etapa)

Dia	pH	Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L de O ₂)	NTK (mg/L de N)	NAT (mg/L de N)	N-org (mg/L de N)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L de N)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L de N)
0	8,09	10782	19500	4301	3210	2916	295	0,7	1,1
2	8,91	7971	18102	4026	2680	2345	335	3,5	6,0
7	9,09	3530	17752	3886	1006	659	347	7,0	6,5
12	9,12	2292	12190	3922	588	292	295	7,0	5,6
19	9,22	2142	14787	3734	269	61	208	10,5	12,2
26	9,27	2071	10476	4018	176	19	157	9,8	14,8

Dia	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SSF (mg/L)	SDT (mg/L)	SDV (mg/L)	SDF (mg/L)	C _{total} (mg/L)	C _{orgânico} (mg/L)	C _{inorgânico} (mg/L)	C _{volátil} (mg/L)
0	13028	3470	9558	168	132	36	12861	3338	9522	4157	1137	2814	206
2	12812	3165	9646	146	120	26	12665	3046	9620	2822	1087	1678	57
7	12686	2601	10086	174	130	43	12513	2471	10042	2081	1012	1057	12
12	12686	2727	9959	135	106	29	12551	2621	9930	1847	1010	847	0
19	15144	5958	9186	128	96	33	15016	5862	9154	1852	1173	683	0
26	12749	2649	9698	123	95	29	12625	2554	10071	1762	984	779	0

Tabela B2 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 510 mL/min, sem aeração forçada (1ª Etapa)

Dia	pH	Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L de O ₂)	NTK (mg/L de N)	NAT (mg/L de N)	N-org (mg/L de N)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L de N)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L de N)
0	8,09	10782	19500	4301	3210	2916	295	0,7	1,1
2	8,99	6848	18936	4072	2367	2054	313	2,1	3,8
7	9,11	3060	17189	3575	635	335	300	3,4	2,7
12	9,20	2177	12830	3359	376	117	258	3,7	2,3
19	9,29	2084	13831	3694	222	27	195	29,5	50,9
26	9,31	1927	13492	3405	146	6	140	36,4	41,1

Continua

Tabela B2 – Conclusão

Dia	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SSF (mg/L)	SDT (mg/L)	SDV (mg/L)	SDF (mg/L)	C _{total} (mg/L)	C _{orgânico} (mg/L)	C _{inorgânico} (mg/L)	C _{volátil} (mg/L)
0	13028	3470	9558	168	132	36	12861	3338	9522	4157	1137	2814	206
2	12798	3259	9539	151	118	33	12647	3140	9506	2658	1100	1523	35
7	12780	3088	9692	139	104	35	12669	2863	9806	1931	980	950	1
12	12354	2156	10198	78	53	25	12276	2103	10173	1693	864	848	0
19	14286	5393	8893	80	53	27	14206	5340	8866	1602	917	683	1
26	12397	2295	10102	85	56	29	12311	2239	10073	1598	826	689	83

Tabela B3 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 350 mL/min, sem aeração forçada (2ª Etapa)

Dia	pH	Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L de O ₂)	NTK (mg/L de N)	NAT (mg/L de N)	N-org (mg/L de N)
0	8,20	11014	27000	4423	2458	2382	76
8	9,06	4130	16700	4259	1051	786	264

Dia	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	C _{total} (mg/L)	C _{orgânico} (mg/L)	C _{inorgânico} (mg/L)	C _{volátil} (mg/L)
0	13231	3627	9604	4038	1637	2318	83
8	13609	3304	10305	2343	1321	1014	8

Tabela B4 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 350 mL/min, com aeração forçada (2ª Etapa)

Dia	pH	Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L de O ₂)	NTK (mg/L de N)	NAT (mg/L de N)	N-org (mg/L de N)
0	8,20	11014	27000	4423	2458	2382	76
8	8,93	2655	14500	4082	172	5	167

Dia	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	C _{total} (mg/L)	C _{orgânico} (mg/L)	C _{inorgânico} (mg/L)	C _{volátil} (mg/L)
0	13231	3627	9604	4038	1637	2318	83
8	14588	3194	11394	2056	1346	710	0

Tabela B5 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 300 mL/min, com aeração forçada (3ª Etapa)

Dia	pH	Alcalinidade (mg/L de CaCO ₃)	Condutividade (µS/cm)	DQO (mg/L de O ₂)	NTK (mg/L de N)	NAT (mg/L de N)	N-org (mg/L de N)	N-NO ₂ ⁻ (mg/L de N)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L de N)
0	8,05	9047	24600	3629	2167	1887	281	1,0	0,1
1	8,65	5676	18195	3047	1448	1157	291	0,8	0,0
2	8,67	4139	15208	2909	796	578	218	0,8	0,0
3	8,65	3125	13927	2787	506	276	230	0,6	0,0
4	8,59	2693	13420	2327	338	137	201	0,5	0,0
5	8,71	2366	11719	2432	283	47	236	11,5	3,7
6	8,83	2052	10606	2557	177	0	177	29,7	15,2

Dia	ST (mg/L)	STV (mg/L)	STF (mg/L)	C _{total} (mg/L)	C _{orgânico} (mg/L)	C _{inorgânico} (mg/L)	C _{volátil} (mg/L)
0	11908	4953	6955	3309	872	2037	400
1	11478	3826	7652	2012	708	1292	13
2	10824	2956	7868	1813	678	1131	4
3	10606	2719	7887	1530	644	897	0
4	10625	3019	7606	1418	639	765	14
5	10802	3209	7593	1387	662	704	20
6	10489	2957	7532	1275	637	649	0

Tabela B6 – Variáveis medidas ao longo da operação de torre de arraste com vazão de lixiviado de 300 mL/min, com aeração forçada (4ª Etapa)

Dia	DQO (mg/L de O ₂)	NAT (mg/L de N)
0	-	1229
0,5	2356	106
1	2186	31
1,5	1869	1
2	1939	6
2,5	1604	0