**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

RAFAEL CAMARGO D'AMBRÓSIO DA SILVA

**Pós-tratamento de efluente de sistema biológico aeróbio em
batelada de lixiviado de aterro sanitário através do processo
físico-químico**

São Paulo
2011

RAFAEL CAMARGO D'AMBRÓSIO DA SILVA

**Pós-tratamento de sistema biológico aeróbio em batelada de
lixiviado de aterro sanitário através do processo físico-químico**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e
Sanitária.

Orientador: Prof. Titular. Pedro Além Sobrinho

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de outubro de 2011.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Rafael Camargo D'Ambrósio da
Pós-tratamento de reator biológico aeróbio em batelada de
lixiviado de aterro sanitário por processo físico químico /
R.C.D'A. da Silva. – ed.rev. -- São Paulo, 2011.
121 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e
Sanitária.

1. Aterros sanitários 2. Coagulação 3. Floculação 4. Chorume
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Hidráulica e Sanitária II. t.

DEDICATÓRIA

*Dedico minha dissertação de mestrado
aos meus pais José Carlos e Rita e para minha
irmã Camila pelo amor e carinho desde sempre.
A Valéria, pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai José Carlos, à minha mãe Rita, minha irmã Camila que foram muito importantes na minha vida.

A Valeria pela paciência e por estar sempre ao meu lado.

Gostaria de agradecer também aos tios e primos que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e incentivando-me em todos os momentos.

Ao professor Pedro, por me acolher como orientando e pela dedicação para a realização do trabalho.

À professora Dione pelos ensinamentos e contribuições acadêmicas.

Ao professor Ronan por toda ajuda e paciência.

Aos funcionários e professores do departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola Politécnica da USP, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos funcionários do laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da USP, Laerte e Fábio pela ajuda, paciência e dedicação.

Aos colegas da pós-graduação Luciano, Carolina, Fuji, Monica, Luana, cuja ajuda foi de grande valia para a concretização deste trabalho.

A Enerconsult, em especial aos diretores José Carlos Valsecchi e Manuel Pizarro, pelo incentivo, apoio, oportunidade e pela confiança em mim depositada

À Ashland, em especial ao Jader, por sua ajuda ao disponibilizar os materiais para realização da pesquisa.

A Ricardo Bernades, Moacir e Felipe, pelos conselhos

Aos colegas do DER, Lilian, Cincerre, Valter, Camila e Palota.

A Clarissa e Caroline por estarem sempre dispostas a ajudar.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	2
2.1	Objetivos gerais.....	2
2.1.1	Objetivos específicos.....	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Panorama da coleta e a disposição do lixo no Brasil	3
3.2	Caracterização de aterro sanitário.....	5
3.3	Fases do aterro sanitário.....	6
3.4	Formação do lixiviado de aterro sanitário.....	7
3.5	Caracterização do lixiviado de aterro sanitário.....	9
3.6	Tratamento biológico.....	11
	3.6.1 <i>Remoção de nitrogênio através de processo biológico</i>	13
3.7	Tratamento físico-químico.....	15
	3.7.1 <i>Adsorção</i>	17
	3.7.2 <i>Fenton</i>	17
	3.7.3 <i>Membrana</i>	18
	3.7.4 <i>Coagulação floculação</i>	19
	3.7.5 <i>Fundamentos teóricos do processo de coagulação floculação</i>	23
3.8	Legislação brasileira	27
	3.8.1 <i>Legislações federais</i>	28
	3.8.2 <i>Legislação do Estado de São Paulo</i>	30
4	MATERIAIS E METODOS.....	31
4.1	Caracterização do aterro São João.....	32
4.2	Parâmetros Analisados.....	33
4.3	Reator biológico.....	35
	4.3.1 <i>Reato biológico sem adição de etanol</i>	36
	4.3.2 <i>Reato biológico com adição de etanol</i>	38
4.4	Pós-tratamento físico-químico.....	38
	4.4.1 <i>Diminuição do pH</i>	40
	4.4.2 <i>Elevação do pH</i>	40
	4.4.3 <i>Análise exploratória de polímeros</i>	41
	4.4.3.1 <i>Diminuição do pH com adição de polímeros</i>	42
	4.4.3.2 <i>Elevação de pH com adição de polímeros</i>	42
	4.4.4 <i>Diminuição de pH, dosagens fixas de coagulante, variações de adição de polímeros</i>	43

4.4.5	<i>Verificação da melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores.....</i>	45
4.4.6	<i>Flotatestes com a melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores.....</i>	47
5.	RESULTADOS	49
5.1	Caracterização do lixiviado do aterro São João.....	49
5.2	Caracterização do efluente do reator biológico.....	50
5.3	Meio ácido.....	52
5.4	Meio básico.....	57
5.5	Ensaio preliminar de adição de polímeros.....	61
5.5.1	<i>Resultados da adição de polímero Praestol K 133 L em meio ácido.....</i>	63
5.5.2	<i>Resultados da adição de polímero Praestol A 3040 L em meio básico.....</i>	64
5.6	Efeito da diminuição de pH com dosagens fixas de coagulante e variações de adição de polímeros no efluente do reator biológico.....	65
5.7	Verificação da melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores.....	71
5.8	Flotatestes com a melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores.....	76
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
7.	CONCLUSÃO.....	83
8.	REFERÊNCIAS.....	85
	APÊNDICE.....	92
	Resultados das Análises de Laboratório.....	93
	ANEXO.....	102
	Caracterização dos polímeros utilizados.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Destino dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem de massa total. Fonte: IBGE, 2000.....	3
Figura 2 – Destino dos resíduos sólidos urbanos segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem de massa total (a) no Estado e (b) na cidade de São Paulo.....	4
Figura3 – Gráfico de qualidade da destinação do lixo urbano gerado pelo Estado de São Paulo.....	5
Figura 4 – Representação esquemática dos processos metabólicos aeróbios.....	12
Figura 5 – Caracterização das partículas quanto ao tamanho.....	23
Figura 6 – Representação esquemática da desestabilização de colóides pela adição de polímero.....	25
Figura 7 – Tipos de floculação.....	27
Figura 8 – Fluxograma representativo do método da pesquisa.....	31
Figura 9 – Fotos do aterro São João(a) vista geral, (b) vista da lagoa de acumulo de lixiviado.....	32
Figura 10 – Gráfico com a variação de tempo, de intensidade de chuva e geração de lixiviado.....	33
Figura 11 – Aparato utilizado na montagem do reator biológico.....	36
Figura 12 – Montagem da curva de calibração de pH.....	39
Figura 13 – Equipamento de Flotação.....	48
Figura 14 – Imagens do efeito da redução do pH do efluente do reator biológico	53
Figura 15 - Resultados das análise de cor na etapa de diminuição do pH.....	54
Figura 16 - Eficiência de remoção de cor na etapa de redução do pH.....	54
Figura 17 - Formação de sólidos suspensos na etapa de redução do pH.....	55
Figura 18 - Resultados das análise de COT na etapa de redução do pH.....	56
Figura 19 - Eficiência de remoção de COT na etapa de redução do pH.....	56
Figura 20 – Imagens do efeito da elevação do pH do efluente do reator biológico.....	58
Figura 21 - Resultados das análises de cor e suas respectivas remoções na etapa de elevação do pH.....	59
Figura 22 - Resultados das análises de sólidos na etapa de elevação do pH.....	59
Figura 23 - Resultados das análises de COT na etapa de elevação do pH.....	60
Figura 24 - Eficiência de remoção das análises de COT na etapa de elevação do pH.....	61
Figura 25 – Imagens do final dos ensaios exploratórios realizado no laboratório da Ashland.....	62
Figura 26 (a), (b), (c) e (d) – Imagens do final dos ensaios de redução do pH do efluente do reator biológico e adição do polímero Praestol K 133 L.....	64

Figura 27 - Jar teste da etapa dosagem de coagulante com diminuição de pH a 4,0 mais variação de dosagem de polímero com as dosagens iniciando com 0,5; 1,0; 2,0 e 10 mg/l da direita para a esquerda.....	66
Figura 28 - Imagens finais do ensaio exploratório com 400mg Fe ⁺³ /l com adição de 25 mg/l de Praestol A 3040L, indicando o excesso de polímero presente no efluente final da etapa físico químico.....	66
Figura 29 - Resultados das análises de cor e eficiência de remoção na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L.....	67
Figura 30 - Resultados das análises de sólidos na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L.....	68
Figura 31 - Resultados das análises de COT na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L.....	69
Figura 32 - Resultados das análises de COT e eficiência de remoção na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L.....	69
Figura 33 - Resultados das análises de cor e da eficiência de remoção com redução do pH a 4,0 seguido da dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l com 1,0 mg/l de polímero Praestol A 3040.....	71
Figura 34 - Resultados das análises de cor e da eficiência de remoção com redução do pH a 4,0 seguido da dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l com 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040.....	72
Figura 35 - Comparação da eficiência de remoção de cor para as dosagens de 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L com redução do pH e dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l.....	72
Figura 36 - Formação de sólidos para as dosagens de 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L com diminuição do pH e dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l.....	73
Figura 37 - Resultados das análises de COT e da eficiência de remoção com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l com 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L.....	74
Figura 38 - Comparação dos valores médios de COT para dosagens 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l.....	74
Figura 39 - (a) Equipamento de flotação;(b) remoção de sólidos suspensos pelo sistema de flotação; (c) efluente final da flotação.....	77
Figura 41 - Resultados das análises de COT e da eficiência de remoção com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe ⁺³ /l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L pelo processo de flotação.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização dos percolados dos aterros Bandeirantes e São João.	9
Tabela 2 – Diferença das características de aterros jovens e aterros estabilizados.....	10
Tabela 3 – Comparativo dos métodos de tratamentos físico-químicos.....	16
Tabela 4 – Resultados da dosagem de diferentes coagulantes em diversas regiões.....	21
Tabela 5 – Valores de remoção para dosagem 0,5 g Fe ³⁺ /L.....	22
Tabela 6 – Valores máximos para padrões de lançamento segundo CONAMA 357.....	29
Tabela 7 – Valores máximos para padrões de lançamento de metais presentes em lixiviado.....	30
Tabela 8 - Padrões para compostos nitrogenados em cursos d'água doce, para o estado de São Paulo.....	31
Tabela 9 – Relação dos parâmetros e metodologia investigados na pesquisa seguindo a metodologia do Standard Methods.....	34
Tabela 10 – Relação de parâmetros utilizados no monitoramento do tratamento biológico e físico-químico.....	35
Tabela 11 – Testes realizados com diminuição do pH utilizando ácido H ₂ SO ₄ 6N.....	40
Tabela 12 – Testes realizados com elevação do pH utilizando base NaOH 6N.....	41
Tabela 13 – Condições operacionais dos ensaios de dosagem fixas de coagulante com variações nas dosagens de polímero e com diminuição do pH.....	44
Tabela 14 – Melhor condição encontrada.....	45
Tabela 15 - Resumo das etapas de sedimentação realizadas ao decorrer da pesquisa.....	46
Tabela 16 –Condições dos Flota testes realizados.....	47
Tabela 17 – Caracterização do percolado do aterro São João.....	49
Tabela 18 – Caracterização do lixiviado do aterro São João, após tratamento biológico sem adição de etanol.....	51
Tabela 19 – Caracterização do percolado do aterro São João, após tratamento biológico com adição de etanol.....	51
Tabela 20 - Quantidade de metais presente no efluente do tratamento físico químico para a melhor condição encontrada.....	76
Tabela 21 - Comparação dos resultados com os parâmetros para um rio classe II.....	80
Tabela 22 - Comparação dos resultados com os valores máximos permitidos para lançamento em cursos d'água.....	81
Tabela 23 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH 93	
Tabela 24 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH 94	
Tabela 25 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de aumento do pH.....	95
Tabela 26 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de aumento do pH.....	96

Tabela 27 - Valore encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais coagulante Praestol A 3040 L.....	97
Tabela 28 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais coagulante Praestol A 3040 L.....	98
Tabela 29 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais coagulante 1,0 mg/l dePraestol A 3040 L.....	99
Tabela 30 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais 1,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L.....	99
Tabela 31 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais coagulante 2,0 mg/l dePraestol A 3040 L.....	100
Tabela 32 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais 2,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L para separação dos sólidos.....	100
Tabela 33 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais coagulante 2,0 mg/l de Praestol A 3040 L com a utilização do flota teste....	101
Tabela 34 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe ⁺³ /l mais 2,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L com a utilização do flota teste para separação dos sólidos.....	101

LISTA DE SÍMBOLOS

COT – Carbono Orgânico Total

DBO_{2,20} – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

CAP – Carvão Ativado em Pó

CAG – Carvão ativado granular

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental

SABESP - Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NBR Norma Brasileira

ABNT – associação Brasileira de Normas Técnicas

OD – Oxigênio Dissolvido

COD – Carbono orgânico dissolvido

SSV – sólidos suspensos voláteis

SSF – sólidos suspensos fixo

SST – sólidos suspensos totais

RPM – rotações por minuto

Ba – bário

Cr - cromo

Cu - cobre

Fe - ferro

Mn manganês

Pb chumbo

Zn - zinco

Pt - platina

Co– cobalto

Cd – Cadmio

Li- lítio

Se- selênio

Ag- prata

Resumo

As melhoras nas condições de disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários teve, como consequência, a geração de um efluente com um grande potencial poluidor, o lixiviado de aterro sanitário, que anteriormente percolava pelo solo. Com o confinamento da massa de lixo e a impermeabilização do aterro, o lixiviado começou a ser coletado exigindo que o mesmo fosse tratado.

A necessidade do tratamento deste efluente está relacionada com sua toxicidade, pois contém altas concentrações de amônia, metais e alta carga orgânica que se originam da decomposição de compostos contidos no interior do aterro sanitário. Nesta pesquisa o lixiviado é submetido a um pré-tratamento biológico com remoção de nitrogênio, no qual a maior parte da matéria orgânica, principalmente a facilmente biodegradável, é consumida, sobrando apenas compostos de cadeias longas de difícil biodegradabilidade e compostos inorgânicos, que são denominados compostos recalcitrantes, sendo em grande parte formados por substâncias húmicas.

A intenção do trabalho foi maximizar a remoção destes compostos por meio de um tratamento físico-químico, realizado pelo processo de coagulação-floculação e é considerado uma forma complementar ao tratamento biológico.

A pesquisa foi dividida em diversas etapas, em escala de bancada utilizando o jar teste, variando condições de pH de 2,0 a 5,0 e 10 a 12,0, com dosagens de coagulantes de 400mg Fe^{+3}/l e polímeros aniônicos de alto peso molecular com dosagens de 0,5mg/l a 10,0 mg/l, a fim de encontrar a melhor condição de remoção dos compostos recalcitrantes, com o intuito de melhorar ao máximo as condições do efluente a fim de causar o menor impacto possível do mesmo ao ser lançado em cursos de água.

De acordo com as variações na condição de tratamento do lixiviado, definiu-se que, com a diminuição do pH a 4,0 seguido de dosagens de 400mg Fe^{+3}/l e ainda com a adição de 2,0 mg/l de polímero, foi possível atingir condições de remoção da ordem de 98% de cor e 80% de COT, indicando que a utilização de polímero é eficiente no processo de tratamento físico químico pelo processo de coagulação floculação de lixiviado de aterro sanitário

Palavras-chave: lixiviado de aterro sanitário, substâncias húmicas, coagulação floculação e pH.

Abstract

The improvements in the conditions of solid waste disposal in landfills has, as a consequence, the generation of an effluent polluted with great potential, landfill leachate, which previously percolated through the soil. With the containment of the waste stream and sealing of the landfill, the leachate began to be collected by requiring that it be treated.

The need for treatment of wastewater is related to its toxicity, because it contains high concentrations of ammonia, metals and high organic load originating from the decomposition of compounds contained within the landfill. In this research the leachate is subjected to a pre-biological treatment with nitrogen removal, in which most of the organic matter, especially the readily biodegradable, is consumed, leaving only long-chain compounds difficult biodegradability and inorganic compounds, which are called recalcitrant compounds, being largely composed of humic substances.

The intention of this study was to maximize the removal of these compounds by means of a physical-chemical treatment, performed by coagulation-flocculation process and is considered a complement to a biological treatment.

The research was divided into several stages, using bench scale jar test conditions of pH ranging from 2.0 to 5.0 and 10 to 12.0, with dosages of coagulants Fe^{+3} 400 mg/l anionic polymers high molecular weight with dosages of 0.5 mg/l to 10.0 mg/l, in order to find the best condition for removal of recalcitrant compounds, with the most to improve the conditions of the effluent in order to cause minimum possible impact thereof to be released into waterways.

According to the variations in the treatment condition of the leachate, it was decided that, with decreasing pH to 4.0 followed by doses of 400 mg Fe^{+3} /l, even with the addition of 2.0 mg/l polymer conditions it was possible to achieve removal of about 98% color and 80% TOC, indicating that the use of polymer is effective in the physical-chemical treatment process by coagulation flocculation process for landfill leachate.

Keywords: Landfill leachate, humic substances, coagulation, flocculation and pH.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as preocupações com a qualidade dos cursos de água para o consumo humano têm sido cada vez maiores, uma vez que é notável a progressiva escassez da água, principalmente nas regiões metropolitanas. Desse modo, todas e quaisquer atividades que possam contaminar, ou recuperar, mananciais se tornam focos de estudo com o intuito de prever procedimentos referentes à manutenção desse recurso essencial à vida humana.

Um dos grandes passivos ambientais, responsáveis por danos causados ao meio ambiente, é a disposição de resíduos sólidos que, a partir da degradação da matéria orgânica neles presente e das águas provenientes das chuvas, geram um líquido negro com elevada capacidade de contaminação, denominado, tecnicamente, de *lixiviado de aterro sanitário* ou, popularmente, de *chorume*. Deve-se ressaltar que esse líquido pode contaminar tanto corpos de água subterrâneos quanto aqueles superficiais, causando grandes danos aos mananciais.

Alixiviação é o fenômeno de solubilização e arraste de uma substância da fase sólida para fase líquida que descreve, adequadamente, o que ocorre no interior do aterro sanitário, através da percolação de água proveniente da chuva juntamente com o processo de degradação dos materiais que compõem o aterro, apresentando-se, assim, como a melhor forma de se referir ao efluente gerado. No que diz respeito ao termo *chorume*, tem-se que, esse vocábulo, além de apresentar mais alguns significados, também se aplica a outros tipos de efluentes, tais como os líquidos provenientes de estrumeiras.

Para melhor compreensão do processo de formação do lixiviado de aterro sanitário, é necessário entender como os resíduos sólidos são caracterizados e quais são as principais formas de disposição desses resíduos. De acordo com a Norma Brasileira (NBR) 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2004, p. 01), “os resíduos sólidos são aqueles que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, são considerados nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e esgoto.”

Sabe-se ainda, que as características do lixiviado formado pelo aterro sanitário estão sujeitas, em larga escala, às condições climáticas da região, ao modo de operação, à idade do aterro e, inclusive, à origem dos resíduos dispostos no aterro, possivelmente oriundos das áreas - residenciais, comerciais, industriais e urbanas.

Destaca-se, portanto, pelos motivos descritos anteriormente, a relevância de estudos de formas de tratamento desses lixiviados, visando, particularmente, à preservação de cursos de

água, visto que, recentemente, grande parte do tratamento consiste na mistura de lixiviado com esgoto, lançado o efluente em estações de tratamento convencionais que, em grande parte, não estão aptas a receber este tipo de efluente, piorando, assim, a qualidade dos cursos de água que recebem este lançamento.

Para que o lixiviado, que afeta principalmente as cidades, deixe de ser um grave problema, aposta-se na necessidade de inovações das técnicas e dos métodos específicos para o tratamento desse efluente. Desse modo, verifica-se, nesta investigação, uma possibilidade de tratamento para que esse efluente com potencial de contaminação tão elevado atinja padrões que possibilitem o seu lançamento nos corpos d'água, atendendo a todos os critérios exigidos pela legislação vigente no Brasil.

A presente pesquisa procurou aplicar o método físico-químico, através do processo de coagulação floculação, a fim de remover as substâncias recalcitrantes presentes no lixiviado, que não foram removidos pelo processo biológico, assim melhorando as características do efluente final com a intenção de se atingir os padrões necessários para o lançamento em corpos receptores.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Determinar as melhores condições operacionais para remoção de compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por reator biológico, por meio do processo físico-químico de **coagulação – floculação**;
- Verificar a possibilidade de enquadramento do efluente do tratamento físico-químico nos padrões de emissão da legislação que vigora atualmente no Brasil.

2.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do pH na solubilidade dos compostos recalcitrantes;
- Avaliar a eficiência da utilização de polímeros em conjunto com a variação de pH;
- Avaliar a eficiência da diminuição de pH seguida da utilização de coagulante cloreto férrico em conjunto com a dosagem de polímero Praestol A 3040 L.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Panorama da coleta e a disposição do lixo no Brasil

A produção de resíduos sólidos é uma característica inerente às cidades que geram os mais variados tipos de resíduos e, em geral, as disposições inadequadas dos mesmos provocam odores desagradáveis, atraindo insetos e animais, causando incômodo para a população que moram próximos a essas áreas. Torna-se cada vez mais complexo lidar com o volume crescente de resíduos e a estrutura de coleta, transporte e destinação desses produtos.

Apesar da existência de diversas práticas inadequadas para a disposição de resíduos tais como o lixão e o aterro controlado, uma considerável fração dos resíduos já é disposta adequadamente em aterros sanitários no Brasil. A reciclagem e outros métodos de tratamento de resíduos sólidos tais como a incineração e a compostagem também são utilizados, embora de forma menos expressiva.¹

De acordo com a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), ano de 2000, os resultados obtidos para a distribuição das formas de disposição do lixo mostram que, no Brasil, a qualidade da destinação dos resíduos sólidos é muito precária.

Observa-se, conforme indicado na figura 1, que apenas menos da metade de todo o lixo produzido recebe uma disposição adequada, sugerindo, que grande parte dos lixiviados de aterro controlados e lixões possam estar contaminando mananciais e inviabilizando a utilização dos mesmos.

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

¹ No presente estudo, as alternativas **reciclagem**, **incineração** e **compostagem**, quando mencionadas, serão denominadas “**outros**”.

Embora a situação no Brasil não seja muito apropriada no que diz respeito à disposição dos resíduos sólidos e ao controle da geração de lixiviado produzido nos aterros, nota-se que no Estado paulista e, particularmente, na cidade de São Paulo, as condições de disposição do lixo mais adequadas convenientes conforme se observa nas Figuras 2 (a) e (b).

De acordo com o IBGE, praticamente todos os resíduos produzidos pela população na cidade de São Paulo, cerca de 20.150 toneladas por dia, é coletado pelos órgãos públicos e recebe uma destinação adequada, indicando, assim, que o volume de lixiviado de aterro sanitário gerado na cidade de São Paulo é grande, o que demonstra haver a necessidade do tratamento do efluente gerado.

Figura 2 – Destino dos resíduos sólidos urbanos segundo as várias formas de disposição, em termos de porcentagem de massa total (a) no Estado e (b) na cidade de São Paulo, Fonte: IBGE, 2000

De acordo com o Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares, publicado pela Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) a partir de 1997 e atualizado anualmente, verifica-se uma melhora nas condições de disposição final dos resíduos dos 645 municípios do Estado de São Paulo. Desde a primeira publicação até a última, realizada em 2009, houve significativa melhora nos índices de qualidade, como pode ser observado na figura 3a seguir.

Figura3 – Gráfico de qualidade da destinação do lixo urbano gerado pelo Estado de São Paulo
Fonte: CETESB, 2009

3.2 Caracterização de aterro sanitário

Os aterros sanitários têm sido utilizados como principal método de disposição de resíduos sólidos urbanos em muitos países nas últimas décadas (SORMUNEN; ETTALA; RINTALA, 2008). No Brasil, os aterros são uma solução sanitária bastante eficaz, já que é notável a disponibilidade de áreas na maioria dos municípios, além do custo ser relativamente baixo em algumas regiões para implantação. Segundo a norma NBR 08419 (ABNT, 1992, p. 01),

[a]terro sanitário de resíduos sólidos é a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível.

Além de minimizar a área utilizada, o aterro sanitário tem a função de impedir que o lixiviado formado pelo aterro contamine as águas subterrâneas e superficiais, o solo e o ar na vizinhança do aterro. (BIDONE; POVINELLI, 1999; QASIN; CHIANG, 1994 *apud* AMARAL, 2009, p. 6).

O aterro pode receber resíduos de diversos lugares como cidades, indústrias, hospitais e muitos outros. Cada local gera um tipo de rejeito que pode ser classificado, segundo a NBR10004², como perigosos, não perigosos, inertes e não inertes. Esta definição, no entanto,

²A ABNT NBR 10004 foi elaborada pela Comissão de Estudo Especial Temporária de Resíduos Sólidos (ABNT/CEET-00:001.34). O Projeto circulou em Consulta Pública conforme Edital nº 08 de 30.08.2002, com o número Projeto NBR 10004. A NBR10004 que foi utilizada para consulta é referente à atualização de 2004 dessa norma.

depende das características de cada resíduo e para determiná-las são analisadas a inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxidade, patogenicidade dos resíduos.

Além disso a NBR 1004 Resíduos sólidos - Classificação (ABNT, 2004, p.71), salienta que a escolha do local do aterro sanitário deve ser criteriosamente escolhida, pois a NBR 13896³ estipula condições para implantação que levam em conta o zoneamento da região, impacto ambiental, aceitação da população e o tempo de utilização desses espaços.

3.3 Fases do aterro sanitário

O lixiviado de aterro sanitário é formado quando a massa de resíduos sólidos, no interior do aterro, sofre a degradação em três estágios importantes: *decomposição aeróbia*, *decomposição anaeróbia acetogênica* e *decomposição anaeróbia metanogênica*.

A decomposição aeróbia é o processo biológico que ocorre na presença de oxigênio e é a responsável pela solubilização e onde a maior parte da matéria orgânica e outros constituintes são convertidos em gases e tecido celular, conforme Metcalf&Eddy (2003).

Segundo Chernicharo (1997), a decomposição anaeróbia ocorre em duas etapas: acetogênica e a metanogênica. Na primeira etapa, as bactérias sintróficas acetogênicas são responsáveis pela decomposição de compostos orgânicos intermediários, como o propinato e o butirato, em substrato apropriado para microrganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 1997, p. 34).

A decomposição anaeróbia metanogênica, de acordo com Chernicharo (1997), ocorre no final do processo global de conversão anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono, sendo efetuada pelos micro-organismos metanogênicos, classificados como *Archae*, um grupo reconhecido distinto das bactérias típicas.

O aterro sanitário, durante a sua vida útil, passa por diversas fases, que estão listadas abaixo:

- Fase I: Aerobiose;
- Fase II: Acidogênese;
- Fase III: Metanogênese Inicial;
- Fase IV: Metanogênese Estável.

³ A NBR 13896 discorre sobre aterros de resíduos não perigosos, apresentando critérios para projetos, implantação e operação.

A fase I (Aerobiose) é contínua na frente de operação, mas dura apenas alguns dias, dado que não ocorre reposição do oxigênio após o recobrimento dos resíduos. A maior parte dos lixiviados produzidos nessa fase resulta da umidade libertada devido à compactação dos resíduos ou da ocorrência de precipitação.

A fase II (Acidogênese), inicia-se à medida que o oxigênio vai desaparecendo dos resíduos depositados. Os compostos orgânicos biodegradáveis, sobretudo macromoléculas, são degradados em ambiente anaeróbio. Aqui, as bactérias acidogênicas predominam, conduzindo a uma acumulação de ácido carboxílico e, conseqüentemente, ao abaixamento do pH. As concentrações de DBO e DQO atingem, nessa fase, os valores mais elevados. A razão DBO/DQO (biodegradabilidade) é máxima à medida que o pH baixa; os lixiviados se tornam quimicamente agressivos e aumenta a solubilidade de numerosos compostos.

No que concerne à fase III (metanogênese inicial), observa-se que seu início ocorre quando quantidades mensuráveis de biogás são produzidas. Há o predomínio de bactérias metanogênicas que convertem em biogás os ácidos acumulados na fase anterior. As concentrações de DBO e DQO começam a baixar e o pH a aumentar e, à medida que os ácidos são consumidos, a razão DBO/DQO começa a decrescer.

E, finalmente, na fase IV (metanogênese estável), a produção de biogás atinge o valor máximo, diminuindo à medida que os ácidos são consumidos. O pH aumenta, gradualmente, estabilizando, assim, em valores neutros ou ligeiramente alcalinos. As concentrações de DQO são baixas e, sobretudo, devem-se à presença de ácidos húmicos e fúlvicos. A relação DBO/DQO diminui.

3.4 Formação do lixiviado de aterro sanitário

Com o aprimoramento na disposição de resíduos sólidos, começou a ser capitado no sistema de drenagem do aterro um novo tipo de efluente – o lixiviado de aterro sanitário, efluente complexo e de difícil tratamento – que anteriormente passava, de certa forma, despercebido, porque percolava pelo solo e não era coletado. Desse modo, a partir dos avanços nos conhecimentos sobre os aterros, esse líquido começou a ser captado para evitar a contaminação das águas subterrâneas, o gerou a necessidade de tratamentos adequados voltados para ele.

O lixiviado de aterro sanitário é formado a partir da percolação da água da chuva na massa de resíduos, da umidade presente nos resíduos e da decomposição dos materiais

presentes nos aterros, sobretudo os orgânicos. Esse líquido, em geral, apresenta alto poder de poluição e toxicidade, elevada concentração de matéria orgânica e grande variabilidade na sua composição, tornando-se de tratamento complexo, uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o origina.

Segundo Ehrig (1982, p54), a formação do lixiviado depende do ciclo da água, pois quando se tenta comparar o processo de infiltração de água nos aterros com o solo a fim de conseguir fazer um modelo, pode-se observar que o balanço hídrico nos aterros é um pouco diferente, já que a maior parte deles possuem partículas bem maiores que dois milímetros, enquanto que no solo as partículas em geral são menores, sendo esta variação de dimensão das partículas nos aterros, umas das causas da distribuição não uniforme de água no interior do aterro.

Ainda de acordo com os apontamentos de Ehrig (1982, p54), a matéria orgânica presente que se decompõe altera o tamanho dos grãos encontrados no aterro. Dessa forma, a concentração de matéria orgânica nos aterros é muito maior que no solo e, conforme a quantidade de matéria orgânica é degradada, os tamanhos das partículas se alteram e as condições no interior do aterro também se modificam, influenciando o balanço hídrico no aterro.

Além disso, a composição do lixo lançado nos aterros é determinada pelos hábitos de consumo da sociedade local (SORMUNEN; ETTALA; RINTALA, 2008), o que influencia frontalmente as características do lixiviado.

Pode-se verificar também que a variação na formação dos lixiviados é decorrente da quantidade de chuva que se infiltra no aterro e arrasta maior ou menor quantidade de poluentes (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008).

Em condições favoráveis, geralmente ditadas pela presença de umidade suficiente para suportar as atividades microbianas, os aterros sanitários se comportam, em larga escala, como reatores anaeróbios. Simultaneamente, em conformidade com mudanças bioquímicas, os processos físico-químicos – incluindo dissolução, precipitação, adsorção, diluição, volatilização e outros – influenciam a qualidade dos lixiviados. Ademais, já é conhecido que a caracterização dos lixiviados é complicada pelo fato de a sua composição poder variar em função da idade do aterro. (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008 p 5983).

3.5 Caracterização do lixiviado de aterro sanitário

Considerando os estudos de Tatsi *et al.* (2003) e Kulikowska; Klimiuk (2008), observou-se que, pelo fato de o tipo e a região do aterro sanitário, assim como as variedades de resíduos nele dispostos influenciarem diretamente nas características dos lixiviados, os parâmetros analisados em dois aterros distintos, apesar de serem semelhantes, podem possuir completamente diferentes, inclusive no que concerne à ordem de grandeza dos parâmetros analisados, mas também podem ser muito parecidos, como pode ser observado na Tabela 1 onde são apresentados as características dos lixiviados de dois aterros distintos situados na cidade de São Paulo.

Tabela 1– Caracterização dos percolados dos aterros Bandeirantes e São João.

Parâmetro	Bandeirantes	São João
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ /L)	7.300	7.650
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ /L)	2.050	2.400
Nitrogênio Amoniacal(mg N/L)	2.180	2.050
Nitrogênio Total <i>Kjeldahl</i> (mg N/L)	2.350	2.150
Carbono Orgânico Total (mg/L)	1.800	2.130
pH	8,1	8,1
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	10.720	9.530
Sólidos Totais (mg ST/L)	18.150	17.850
Sólidos em Suspensão Voláteis (mg SSV/L)	90	140

Outro fator importante a se considerar em relação às alterações nas características dos lixiviados é que, além de se alterar de região para região e depender do tipo de resíduo que gera o efluente; o lixiviado se altera com o tempo devido as variações de condições no interior do aterro.

Por esse motivo, os aterros são divididos em aterros jovens ou estabilizados, como pode ser observado na Tabela 2. Essa variação fica bem evidente ao se observar os valores referentes às cargas orgânicas que são muito mais elevadas nas idades iniciais, assim como a variação na quantidade de compostos nitrogenados.

Tabela 2 – Diferença das características de aterros jovens e aterros estabilizados

Parâmetros	Estabilizado		Jovens	
	Média	Variação	Média	Variação
pH	7,9	7,3 – 8,8	6,2	4,9 – 6,7
DBO ₅ (mg/l)	1050	50 – 4200	26 800	9500 – 80 800
DQO (mg/l)	5350	700 – 15 000	70 900	44 000 – 1 15 000
N-NO ⁻³ (mg/l)	55	2,5 – 300	150	10,0 – 840
N-NO ⁻² (mg/l)	1.75	0 – 7,5	–	–
N-NH ₃ (mg/l)	940	40 – 1750	3100	1400 – 10 250
NTK (mg/l)	1100	400 – 1800	3400	2000 – 10 600
Cor (unid. PtCo)	7600	950 – 15 150	10 550	6250 – 20 000

Fonte: A.A. Tatsi a, A.I. Zouboulis a*, K.A. Matis a, P. Samaras b (2003)

São várias as classes de compostos orgânicos, que têm sido identificadas nos lixiviados, podendo ser classificadas em três grupos: ácidos graxos de baixa massa molecular, substâncias húmicas de massa molecular intermediária e substâncias fúlvicas de massa molecular intermediária (LANGE; AMARAL, 2009).

Ainda de acordo LANGE e AMARAL (2009, p. 41), para lixiviados provenientes de células não estabilizadas (em relação ao processo de decomposição), aproximadamente 90% do carbono orgânico dissolvido se deve a ácidos graxos voláteis de cadeia curta. A segunda maior fração corresponde aos ácidos fúlvicos. Para (QASIM; CHIANG, 1994; KJELDSEN *et al.* 2002) “[...] com o aumento da idade de aterramento, ocorre um decréscimo nas frações de ácidos graxos voláteis e um aumento das substâncias fúlvicas”.

Uma característica importante nessas substâncias é o fenômeno de precipitação química, devido à variação do pH. As substâncias húmicas são classificadas conforme suas características de solubilidade. Os ácidos húmicos são solúveis em meio alcalino diluído e insolúvel em meio ácido (precipitam com pH<2,0). Os ácidos fúlvicos são solúveis em álcali e ácido; a humina é a função não extraída nem por álcali nem por ácido diluído. (ROCHA; ROSA, 2003 *apud* CONSTANTINO, 2008).

Além das substâncias húmicas, o lixiviado de aterro sanitário apresenta uma grande diversidade de substâncias presentes, sendo que algumas são de considerável importância, pois influenciam diretamente na realização de análises DQO.

De acordo com Kylefors *et al.* (2002), mais de um terço da DQO, determinada em lixiviados de aterros sanitários, é oriunda da presença de compostos inorgânicos. A partir disso faz-se necessário realizar outras análises complementares, como COT, para avaliar a

degradabilidade do efluente em questão. Dentre as substâncias que interferem na determinação da DQO, pode mencionar cloretos e substâncias inorgânicas como ferro, manganês, sulfatos entre outros.

Para Lange e Amaral (2009), os cloretos (Cl^-) são advindos da dissolução de sais e, geralmente, não constituem um problema de toxicidade para os microrganismos responsáveis pela degradação biológica. Segundo Chernicharo (1997), a toxicidade por sais está associada ao cátion, e não ao ânion do sal. Ademais, os íons cloreto podem provocar efeito antagônico ao se combinarem com cátions metálicos, como prata, mercúrio e chumbo, formando complexos estáveis e reduzindo, assim, a concentração desses metais na forma solúvel e, consequentemente, os riscos de toxicidade no efluente.

Ainda de acordo com Lange e Amaral (2009), a identificação das características do efluente com ênfase na matéria orgânica faz parte da estratégia operacional do tratamento biológico. Um dos parâmetros mais usados para essa identificação é a DQO, que tem sido amplamente empregado, principalmente por sua facilidade analítica e por prover um balanço de elétrons e energia entre o substrato orgânico, biomassa e oxigênio utilizado.

Por outro lado, o processo não diferencia a matéria orgânica biodegradável da inerte. A fração de DQO inerte passa pelo tratamento inalterada, mascarando o resultado de tratabilidade biológica e, dessa forma, dificultando o estabelecimento de um critério de limitação expresso em termos de DQO. (GERMILI; ORHON; ARTAN, 1991)

3.6 Tratamento biológico

O processo de lodos ativados foi desenvolvido, conforme explicam Van Haandel e Marais (1999), quando os pesquisadores Ardern e Lockett (1914) constataram que a aeração de águas residuárias municipais resultava na remoção de material orgânico, enquanto formavam-se flocos macroscópicos de microrganismos que podiam ser separados da fase líquida pelo processo de decantação simples. De acordo com Metcalf & Eddy (2003, p. 550). Processo biológico de tratamento é aquele em que os microrganismos são responsáveis pela conversão de matéria orgânica e outros constituintes dos efluentes em gases e crescimento celular, sendo mantidos em suspensão na massa líquida.

Um parâmetro utilizado, na prática, no processo de lodos ativados, é a relação entre alimento e microrganismos (A/M), definida como a quantidade de alimento (DBO) fornecida

diariamente por unidade de biomassa do reator. Pelo fato de os microrganismos terem uma capacidade limitada de consumir o substrato (DBO) na unidade de tempo, uma elevada relação A/M pode significar maior oferta de matéria orgânica biodegradável do que a capacidade da biomassa do sistema pode consumir, resultando sobra de substrato no efluente final.

Por outro lado, baixos valores de A/M indicam que a oferta de substrato é inferior à capacidade de sua utilização pelos microrganismos do processo de lodos ativados, os quais podem vir a fazer uso praticamente de toda a matéria orgânica afluyente, bem como da própria matéria orgânica de constituição celular. Pode-se observar que elevadas idades do lodo estão associadas a baixos valores de A/M, e vice-versa.

No fluxograma, mostrado a seguir na figura 4, estão indicadas as etapas presentes no sistema de tratamento biológico aeróbio:

Figura 4 – Representação esquemática dos processos metabólicos aeróbios
Fonte: AMARAL, 2009

A relação alimento microrganismo é importante, pois a carga poluente do lixiviado atinge, geralmente, valores máximos durante os primeiros anos de operação de um aterro e, em seguida, diminui gradualmente nos anos seguintes. Essa tendência é aplicável a compostos orgânicos, os principais indicadores de poluentes orgânicos, a demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Em contrapartida, a concentração de amônia, normalmente presente em concentrações de até 2000 mg / L, não diminui e, muitas vezes, constitui a longo prazo maiores poluentes no chorume (MARAÑÓN et al, 2008 p. 538).

3.6.1 Remoção de nitrogênio através de processo biológico

Os primeiros métodos de tratamento de lixiviados envolvendo processos biológicos ocorriam em condições anaeróbias ou lagoas aeradas com tempo médio de retenção estendidos (BLAKEY *et al.*, 1992; ROBINSON, 1992; ROBINSON; GRANTHAM, 1988 *apud* KLIMIUK, 2005, p.92).

Já a necessidade de eliminação de nitrogênio dolixiviado implica a aplicação de um tratamento mais eficaz, como os sistemas de lodos ativados (Doyle *etal.*, 2001; Hosomietal, 1989; Imetal, 2001).

Conforme ERING *apud* MARTIENSSEN; SHÖPS (1997), a amônia pode ser eliminada do lixiviado eficientemente por um tratamento biológico através de dois processos diferentes: nitrificação e desnitrificação, responsáveis pela remoção biológica de nitrogênio. “Von Sperling (2002b, p. 21), observou que o sistema de lodos ativados é capaz de produzir, sem alterações de processo, conversão satisfatória de amônia para nitrito (nitrificação)”.

De acordo com Van Haandel, Kato e Von Sperling (2009, p. 175), na nitrificação, as bactérias autotróficas promovem a oxidação de amônia para nitrito e, principalmente nitrato. Esse processo requera presença de oxigênio dissolvido e, portanto, só é possível em ambiente aeróbio. Na desnitrificação, o nitrato, ou o nitrito, é reduzido para nitrogênio molecular, tendo-se o material orgânico como redutor e bactérias heterotróficas mediando o processo.

Von Sperling (2002, p.21) afirma que a desnitrificação é a remoção biológica de nitrogênio, alcançada em condições de ausência de oxigênio, mas na presença de nitratos (denominada condições anóxicas). Nessas condições, um grupo de bactérias utiliza nitratos no seu processo respiratório, convertendo-os em nitrogênio gasoso, que escapa para a atmosfera.

Para que haja o processo de desnitrificação, o meio também deve conter carbono orgânico como fonte de energia utilizada pelas bactérias na conversão do nitrogênio oxidado em nitrogênio gasoso. O carbono orgânico pode ser obtido mediante uma fonte interna, o próprio afluente e/ou a biomassa, ou externa, como, por exemplo, metanol, etanol ou acetato (METCALF & EDDY, 2003).

A ausência do oxigênio dissolvido (OD) é fator fundamental para que ocorra a desnitrificação (condição anóxica: ausência de oxigênio e presença de nitrato e/ou nitrito). Em concentrações acima de 1,0 mg O₂/l, ocorre a inibição do processo de desnitrificação, já que, nesse caso o nitrato, é utilizado como aceptor de elétrons em vez do oxigênio, uma vez que o primeiro resulta em maior aproveitamento energético, quando comparado ao segundo (VON SPERLING, 2002).

O acúmulo de nitrito é tóxico e pode ser observado com frequência durante o processo de tratamento de lixiviados, o que geralmente é atribuído a condições desfavoráveis durante o processo de nitrificação (Yang e Allemann, 1992). Além disso, vários fatores, como temperatura reduzida, aumento de pH e presença de amônia livre contribuem para as altas concentrações de nitrito.(ALLEMANN, 1985; BALLMELLE *et al.*, 1992 *apud* MARTIENSSEN; SCHOPS, 1996, p.1165)

Para Wilderer *et al.*(1987) *apud* (MARTIENSSEN; SCHOPS, 1996, p.1165) o acúmulo de nitrito também pode ser causado pela desnitrificação, a inibição da redução de nitrito por oxigênio dissolvido ou nitrato, as flutuações do meio ambiente e deficiência de carbono orgânico têm sido descritas por serem responsáveis pelo acúmulo de nitrito.

O lixiviado tratado pelo processo de lodos ativados em um reator com carga de 1.150 mg COT/l.d, sem fontes externas de carbono, obteve uma diminuição de COT correspondente a 250mg/l.d com um tempo de retenção hidráulica de cerca de 1,5 dia. Nesse procedimento, a remoção de amônia foi inferior a 60% e de nitrogênio, menor que 50%.

A amônia do efluente apresentou concentrações variando entre 60 mg/l a mais de 150 mg/l de nitrogênio e a eliminação de amônia foi acompanhada pelas concentrações elevadas de nitrito (cerca de 75 mg/l).(MARTIENSSEN; SCHOPS, 1996, p.1166)

Posteriormente foi adicionado metanol como fonte externa de carbono ao sistema, o que gerou diminuição das concentrações de nitrito (de 110mg/l para menos de 10mg/l), enquanto que a concentração de amônia diminuiu de 100 mg/l para 5 mg/l; o nitrato aumentou de 50 mg/l para 130 mg/l. Com isso, a nitrificação aumentou, superando 98% e a eliminação de nitrogênio aumentou de 50% para mais de 75%.

Pode-se mencionar, ainda, que o processo de remoção biológica de nitrogênio pelos métodos convencionais usa prontamente matéria orgânica biodegradável comoceptor de elétrons. As tradicionais tecnologias biológicas, devido à baixa relação Carbono/Nitrogênio – alta de nitrogênio amoniacal e material orgânico refratário em lixiviados –, têm encontrado alguns problemas, tais como a baixa eficiência de remoção de nitrogênio total e alto consumo de energia (LIANG; LIU, 2008).

Por essas razões, para o aterro (razão DBO₅/DQO > 0,3), de acordo com Li *et al.* (2009), técnicas biológicas podem ser eficazes na remoção simultânea de carbono orgânico e nitrogênio, podendo o tratamento físico-químico agir como uma etapa de refinamento para o efluente proveniente do tratamento biológico.

3.7 Tratamento físico-químico

Os processos biológicos para a remoção de matéria orgânica podem ser eficazes para os lixiviados jovens com alta relação DBO₅/DQO. No entanto, com o decorrer dos anos, eles tornam-se menos eficientes devido à grande presença de matéria orgânica refratária. Dessa forma, uma variedade de processos físico-químicos é usada para tratar o lixiviado com esse tipo de matéria. Pode-se apontar, entre outros, o processo de coagulação-floculação, o de adsorção de carbono ativado, o de oxidação química e o de filtração por membranas, incluindo osmose reversa e nanofiltração.

Deve-se observar, de acordo com Marañón *et al.* (2008), que os tratamentos físico-químicos são considerados adequados não só para a remoção de substâncias refratárias de lixiviado estabilizado, mas também como uma fase de refinamento do tratamento biológico do lixiviado. O processo coagulação-floculação tem sido empregado para a remoção dos compostos não-biodegradáveis – compostos orgânicos pesados e metais presentes nos lixiviados. Como descrito anteriormente, além do tratamento de coagulação-floculação, existem outros processos físico-químicos que podem ser utilizados para a remoção de compostos recalcitrantes dos lixiviados. Cada processo apresenta características distintas e cada tecnologia, neles empregada, atua melhor na remoção de determinado tipo de composto, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparativo dos métodos de tratamentos físico-químicos

Tipo de Tratamento	Remoção	Problemas
Coagulação-floculação	Metais e sólidos suspensos	Alta formação de lodo e consequentemente problemas para disposição
Precipitação química	Metais e $\text{NH}_3\text{-N}$	Requer disposição final do lodo
Stripping de amônia	Nitrogênio amoniacal	Requer equipamentos para controle de poluição do ar
Microfiltração	Sólidos suspensos	Usado após precipitação de metais
Ultrafiltração	Compostos de alto peso molecular	Caro e aplicabilidade limitada devido à incrustação da membrana
Nanofiltração	Sulfatos e íons Ca(II) e Mg (II)	Caro e requer pressões mais baixas que a osmose reversa
Osmose reversa	Compostos orgânicos e inorgânicos	Caro e necessita de um cuidadoso pré-tratamento
Carvão ativado	Compostos orgânicos	Filtro de carvão pode ser problemático e CAG custa caro
Troca iônica	Compostos dissolvidos, cátions e anions	Usa-se como polimento após o tratamento biológico e o custo é alto

Fonte: KURNIAWAN; LO; CHAN, (2006)

3.7.1 Adsorção

O processo de adsorção consiste na adesão de uma substância à superfície de outra substância. Para este processo, podem ser utilizados carvão ativado na forma granular ou em pó, usados no tratamento de lixiviados para reduzir a concentração de substâncias hidrofóbicas, que são difíceis de eliminar por outros métodos (Ulrika Welander, 1998). Este processo remove de 50 a 70% de DQO e nitrogênio amoniacal respectivamente, (J. Wiszniowski *et al.* citados Amokrane *et al.* 1997), metais e compostos orgânicos (IFEANYICHUKWU, 2008, p.77).

Segundo Joon Moo Hurte Seong Hong Kim (2000) a adsorção em carvão ativado tem provado ser um processo eficaz no tratamento de lixiviados do aterro. O processo de adsorção demonstrou uma eficiência de remoção de DQO de 50% (Cossu *et al.*, 1992).

Segundo os autores, o carvão ativado granular (CAG) e carvão ativado em pó (CAP) podem ser utilizados também para remover os componentes orgânicos de águas residuais. O CAP tem vantagens em relação ao CAG por possuir menor taxa de dosagem de carvão e maior facilidade de regeneração do carvão em relação ao CAG. Além disso, ele é mais barato e requer equipamentos menos sofisticados, podendo ser aplicado à medida que o processo de tratamento necessite, Hurt e Kim, (2000) constataram que a capacidade adsortiva do CAP é de 1,6 mg DQO por mg/CAP.

3.7.2 Fenton

CALLI *et al.*, (2005) notaram que devido à alta concentração de compostos dificilmente biodegradáveis no tratamento biológico de lixiviado bruto, as etapas de nitrificação e desnitrificação se mostraram insuficientes para reduzir a concentração de DQO abaixo 2000mg/l.

Segundo Bigda (1995), o processo de reativo de Fenton é uma das tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, pois oxida facilmente os compostos orgânicos. Segundo o autor, o processo se dá em quatro estágios: ajuste de pH, oxidação, neutralização e coagulação/precipitação (RODRIGUES, 2004, p.24).

O ajuste de pH é necessário, pois a reação deve-se dar em meio ácido. Efetivamente, a remoção de poluentes ocorre nos estágios de oxidação e coagulação/precipitação.

Lee *et al.* (1996) relata que a eficiência de remoção por meio da formação de complexos de ferro na precipitação é maior do que a reação referente à oxidação na reação com o peróxido de hidrogênio (RODRIGUES, 2004, p.24).

O Reativo de Fenton é um processo físico-químico que consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido. A reação promove a geração de radicais hidroxila, os quais, como dito anteriormente, têm alto poder oxidante. O ferro III produzido reage com o peróxido e o radical HO_2 que leva a regeneração de ferro II, sendo também possível reagir com radicais orgânicos intermediários, realimentando parte do processo (RODRIGUES, 2004, p.24).

De acordo com os estudos de Gauand Chang, 1996; Bae *et al.*, 1997; Kangand Hwang, 2000 *apud* Calli (2005), para diminuir o DQO refratária no efluente de tratamento biológico, foram aplicados oxidação Fenton aos efluentes desnitrificados. Na oxidação Fenton- usando um 1000mg/l $FeSO_4$ e 2000mg/l H_2O_2 - a remoção de DQO foi cerca de 85%, sendo ligeiramente maior em ganhos de eficiência (65% - 75%),do que em outros estudos.

3.7.3 Membranas

Os processos de separação por membranas, para tratamento de lixiviado, têm sido muito estudados nas últimas décadas. De acordo com Trebout e colaboradores (2001), a tecnologia de membranas, especialmente a *Osmose Reversa*, tem sido amplamente usada nos países europeus. O emprego de nanofiltração tem ganhado popularidade nos últimos anos, principalmente pela sua capacidade de remoção de DQO, o que muitas vezes permite que o efluente atinja os limites de descarga impostos pela legislação desses países (MORAIS,2005, p.229).

O princípio de tratamento por meio do processo de membranas consiste na separação de duas soluções com diferentes concentrações pela semi-permeabilidade da membrana. A introdução de pressão faz com que o sistema force o efluente com concentrações menores que o lixiviado (efluente tratado) a sair do sistema, enquanto a maior parte dos compostos fica retida (rejeito). No entanto, a taxa de remoção do lixiviado depende do tipo da membrana que podem ser microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, além da osmose reversa. (IFEANYICHUKWU, 2008, p.77).

Em geral, o que varia para cada tipo de membrana são as aberturas dos poros, que são responsáveis pela separação dos compostos. Segundo Silva (2002, p.17), a pressão exercida para a realização do processo pode estar entre 2 e 10 bar. Por sua vez, a capacidade seletiva da

membrana está diretamente relacionada com as relações entre o tamanho das espécies e as dimensões dos poros da membrana (CAMPOS, 2000), podendo ocorrer retenção de maneira distinta de solutos com pesos molares diferentes. A eficiência de uma dada membrana é determinada por dois parâmetros: seletividade e fluxo de permeação.

Por meio do emprego de nanofiltração no lixiviado do aterro de Odayeri na Turquia, pré-tratados por via anaeróbia, foi reportado remoção de metais com mais de 99% de eficiência com concentrações iniciais de metal 0,69 mg/L de Cr_3 e 0,23 mg/L de Cu^{2+} , respectivamente. Com uma concentração de DQO inicial de 3000 mg/L e concentração de N-NH_3 de 950 mg/L, acarretando remoção de 89% DQO e 72% de N-NH_3 . (CHAN *et al.*, 2005, p.92).

Em um estudo similar, a remoção de metais de lixiviado estabilizado foi realizada através do emprego de nanofiltração, com remoções de mais de 88% cátions metálicos (Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}), com concentrações iniciais de menos de 0,70 mg/L. Em geral, essa tecnologia demonstrou ser um tratamento de moderado desempenho (eficiência do tratamento 65%) para a remoção de compostos orgânicos com concentração de DQO variando de 920-3000 mg/L. mas é eficaz para a remoção de metais (CHAN *et al.*, 2005, p. 92).

A osmose reversa tem capacidade para operar com grandes fluxos e em uma larga faixa de temperatura e pH. Essa tecnologia é uma alternativa de tratamento físico-químico. A aplicação de osmose reversa, pode ser utilizada para a remoção de metais, sólidos suspensão, materiais coloidais e os sólidos dissolvidos.

O tratamento dos lixiviados jovens no aterro de Nam Chung (Coréia do Sul) foi realizado utilizando um sistema de osmose reversa com cerca de 96-97% de remoção de DQO e N-NH_3 , com concentração inicial de 1500 e 1400 mg/L, respectivamente. Os resultados sugerem que a osmose reversa é bastante eficaz na remoção de compostos orgânicos e dificilmente biodegradáveis de lixiviados de aterros (CHAN *et al.*, 2005, p. 93).

3.7.4 Coagulação floculação

Van Benschoten & Edzwald *apud* Constantino (2008) pesquisaram a **coagulação** de ácido fúlvico como causador da cor, com sulfato de alumínio e cloreto polialumínio como coagulantes, variando pH entre 5 e 7. A partir dos resultados obtidos pelos pesquisadores, pôde-se notar que houve maior eficácia na remoção de carbono orgânico dissolvido – COD – quando usados maiores valores de pH com dosagens excessivas de coagulante. Ambos os

coagulantes apresentaram dosagens e eficiência semelhantes. Mostrou-se, ainda, que a hidrólise e a solubilidade dos sais de alumínio são afetadas pela temperatura da água.

Quanto à remoção de substâncias húmicas, ao utilizar sais de alumínio ou de ferro como coagulantes, essas substâncias podem ser agregadas e, posteriormente, removidas, por adsorção no precipitado do coagulante ou pela formação de complexos insolúveis das substâncias com o coagulante. Geralmente, o primeiro mecanismo é dominante em valores de pH básico e em dosagens mais elevadas de coagulante, enquanto que, no segundo, verifica-se que a neutralização de carga prevalece sob condições de pH ácido e dosagens menos elevadas de coagulante (EDWARDS & AMIRTHARAJ, 1985; PADUA & DI BERNARDO, 1997 *apud* CONSTANTINO, 2008).

Dessa forma, a remoção de substâncias húmicas por coagulação depende da concentração COD, da natureza química das substâncias húmicas, do tipo de coagulante, das dosagens de coagulante e do pH.

Quanto ao processo de **coagulação**, sabe-se que ele atua desestabilizando as partículas coloidais pela adição de um coagulante. Para aumentar o tamanho das partículas, o processo de **coagulação** é geralmente seguido pelo de **floculação**, quando ocorre a formação de flocos grandes e estáveis que facilita a remoção de sólidos em suspensão e partículas coloidais (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Segundo Huo-sheng Li *et al.* (2009), a escolha do coagulante deve estar de acordo com o tipo de poluente que se deseja remover. Entretanto, antes da utilização do coagulante é necessário realizar testes de laboratório. Em geral, os coagulantes são selecionados por sua agregação eficiente (floco), excelente sedimentabilidade do lodo e de custo relativamente baixo.

Outra vantagem é que da utilização de coagulação pode reduzir o custo do tratamento e é compatível com um tratamento de Fenton subsequente ao sistema, pois o efluente ácido do tratamento de coagulação é adequado como afluente a um sistema de Fenton, sendo uma ótima faixa de trabalho para o Fenton índices entre pH 3 e 4.

Segundo Matis *et al.* (2003) a capacidade de remoção de DQO foi menor para lixiviados jovens do que para os estabilizados, utilizando coagulantes, possivelmente devido à maior presença de substâncias húmicas nos lixiviados provenientes de aterros estabilizados.

Na aplicação do processo de **coagulação flocculação**, no estudo realizado por Kurniawan, Lo e Chan (2006), sobre o tratamento de lixiviados vindos de aterros novos ou parcialmente estabilizados, os lixiviados novos foram caracterizados por baixos valores de pH

e por alta concentração de poluentes, especialmente orgânicos, na faixa de 100 000 mg/l DQO. A respeito dos lixiviados parcialmente estabilizados, mostrou-se que eles apresentaram pH superior e os menores valores de DQO, variando entre 700 e 15 000 mg/l. Ainda sobre o processo de **coagulação-floculação**, observa-se que é um método cujas técnicas de aplicação são bem difundidas, sendo ele bastante empregado em diversas regiões. No processo, podem ser utilizados diversos tipos de coagulante, tais como cloreto férrico, o sulfato de alumínio, entre outros, conforme a Tabela 4.

Tabela 4– Resultados da dosagem de diferentes coagulantes em diversas regiões

Local	Coagulante	Dosagem (g/l)	DQO (mg/l)	pH	Remoção DQO (%)
Jeandela-incourt (França)	FeCl ₃	2	4100	4,5-5,0	55
	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,9	4100	4,5-5,0	42
Thessaloniki (Grécia)	FeCl ₃	0,8	5690	4,8	56
	FeCl ₃	1,5	5350	10,00	80
	FeCl ₃	5,5	70900	6,20	30
	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,4	5690	4,80	39
	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,5	5350	10,00	38
	Al ₂ (SO ₄) ₃	3	70900	6,20	40
	Ca(OH)	2	7000	12,00	86

Fonte: KURNIAWAN; LO; CHAN (2006)

Em Kurniawan, Lo e Chan (2006), a adição de ferro e de alumínio como coagulantes para lixiviados de aterros novos resultou uma redução de 25-38% de DQO, para os valores encontrados de dosagem de alumínio de 3 g/l, assinalando uma remoção bastante expressiva.

Verificou-se que as maiores remoções eram obtidas para lixiviados provenientes de aterros estabilizados, apontando para uma ordem de 75%. Nesse caso, o valor ideal de remoção de DQO atingiu cerca de 80% para uma dosagem de ferro de 2 g/l, quando o pH foi ajustado em 10. A quase completa remoção de cor foi averiguada em todos os casos. (MATIS, 2003, p.740).

Ainda pôde-se constatar a quase completa remoção de cor, que foi obtida em todos os casos. A adição de polieletrólitos orgânicos e o controle de pH de amostras na região alcalina, foram encontrados para afetar ligeiramente a eficiência do processo. Além disso, a utilização de misturas de coagulantes não resultou na melhoria da remoção de poluentes. (MATIS *et al.*, 2003, p. 743).

Outros autores, ainda, obtiveram resultados com uma menor remoção de DQO com a faixa de pH diferente; entretanto, alcançaram remoção significativa para cor, como demonstrado na tabela 5.

Tabela 5– Valores de remoção para dosagem 0,5 g Fe³⁺/L

pH	Cor (Unit PtCo)	DQO(mg/l)	Remoção DQO (%)	Remoção Cor (%)
7,3	1400	16600	9,5	51,7
5	1075	15900	13,4	62,9
4,3	1150	16400	10,6	60,3
3,5	800	14300	22,1	72,4
3	463	13500	26,4	84,0
2,7	567	13850	24,5	80,4
2,2	838	14275	22,2	71,1

Fonte: MARAÑÓN *et al.* (2008)

Na pesquisa desenvolvida por Tatsi *et al.* (2008), foram realizados estudos de tratamento de lixiviado tratado biologicamente seguido de coagulação floculação com a adicionados coagulantes seguidos de polieletrólitos aniônicos (A-401 e A-352, fornecido em emulsão) com e sem variação de pH. Os experimentos foram inicialmente realizadas sem ajuste prévio de pH (8,3) com diferentes dosagens de coagulante (0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 g Fe³⁺/L). As reduções de COT foram muito baixas, variando entre 9,5% e 11%. Os experimentos foram realizados posteriormente em diferentes pH empregando a mesma dosagem de cloreto férrico, com o objetivo de determinar o pH ótimo para dosagens entre 0,3 e 0,7g Fe³⁺/L foram testados, obtendo um pH ótimo em 3,8 para a dosagem dede 0,4g Fe⁺³/L, com reduções de DQO, cor e turbidez de 28%, 78% e 90%, respectivamente (ABDUL AZIZ *et al.* , 2008, p. 540).

Os floculantes foram administrados em solução de 0,1% e as doses empregadas variaram entre 2 e 5 ppm. A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a adição de floculantes não remove o COT e cor e os resultados de remoção de turbidez no lixiviado jovens (CASTRILLON *et al.*, 2008, p. 541).

No entanto, as condições de remoção foram consideravelmente melhores devido à formação de flocos que se instalaram melhor e mais rapidamente. No entanto, acreditamos que esta melhoria na taxa de sedimentação não justifica o aumento dos custos incorridos pela adição de floculantes, ao se considerar que, após a centrifugação, a volume de lodo obtido foi semelhante ao obtido sem a adição de floculantes. (CASTRILLON *et al.*, 2008, p.541).

3.7.5 Fundamentos teóricos do processo de coagulação floculação

Como descrito na subseção anterior, o processo físico-químico representado pelo método de **coagulação-floculação** tem a finalidade de remover partículas coloidais e suspensas, a partir da sua desestabilização, com a formação de flocos que possam ser separados do efluente tanto por processo de **sedimentação**, quanto por processo de **flotação** (CASTRILLON *et al.*, 2008).

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), as **partículas coloidais** são encontradas em águas residuárias que apresentam tipicamente cargas negativas em suas superfícies. A atração entre as partículas é menor que a força de repulsão das cargas elétricas sobre condições estáveis. Já as partículas dissolvidas são responsáveis por proporcionar cor em águas naturais, um indicador de que a estrutura das moléculas de cor ainda é desconhecida. Sabe-se, no entanto, que a cor orgânica na água tem o propriedades físicas de colóides carregados negativamente e que os seus tamanhos de partículas varia de 3,5 a $10\ \mu\text{m}$. Quanto às **partículas em suspensão**, são aquelas que podem ser observadas a olho nu ou com uma lente de aumento. Por isso, quando esse tipo de partícula está presente nos efluentes, torna-se evidente, pois é possível visualizar sem nenhum tipo de equipamento.

Na Figura 5, é apresentada uma escala com as dimensões relativas às partículas dissolvidas, coloidais e suspensas.

Figura 5 – Caracterização das partículas quanto ao tamanho
Fonte: VON SPERLING (2005)

O processo de coagulação floculação se dá nas partículas em suspensão e nas partículas coloidais – como já mencionado. As partículas coloidais são aquelas compreendidas entre $10^{-3}\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$. Abaixo desse intervalo, são consideradas **partículas dissolvidas** e, acima, **partículas em suspensão**

Segundo Lawler (1997 *apud* SANTOS, 2006), em sistemas de tratamento físico-químico, a eficiência das unidades está ligada, principalmente, às características do material particulado que se pretende remover (tamanho, forma, carga, superfície, velocidade de sedimentação e porosidade) e ao processo de separação empregado (sedimentação, filtração, flotação, etc). Crittenden, Trussel *et al.* (2005, p. 651) afirmam que as formas de partículas encontradas na água podem ser descritas como esférica, semi-esférica, elipsóides, hastes de comprimento e diâmetro do disco variado (por exemplo, *Escherichia coli*) e bobinas de forma aleatória. Já a forma de algumas partículas maiores é frequentemente descrita como fractal.

As formas das partículas variam de acordo com as características da fonte de água, afetando as propriedades elétricas, a interação partícula-partícula e as interações partícula-solvente.

Além da classificação de acordo com o tamanho das partículas, elas podem ser classificadas de acordo com a sua interface água e sólido, sendo denominadas como hidrofóbicas e hidrofílicas (MONTGOMERY, 1985).

Segundo (DI BERNARDO, 2005), um sistema coloidal cineticamente estável é um sistema irreversível, isto é, os hidrofílicos, quando apresentam uma afinidade com a água.

Já as partículas hidrofóbicas são termodinamicamente instáveis a repelem a água, pois têm pouca afinidade com as moléculas de água, ao contrário das partículas hidrofílicas, que são estáveis e compostas principalmente por partículas inorgânicas, apresentando afinidade com as partículas de água (MONTGOMERY, 1985, p. 118).

As partículas hidrofílicas são caracterizadas por soluções macromoleculares ou compostos orgânicos como proteínas e ácidos húmicos. Estas partículas são preponderantemente orgânicas, incluindo uma diversidade de coloides, ácidos húmicos e fúlvicos (MONTGOMERY, 1985, p.118).

De acordo com Von Sperling (2005, p.23), a coagulação é um processo de desestabilização de partículas coloidais que crescem com o resultado das colisões entre partículas. Metcalf e Eddy (2003) rotulam essa teoria de reações de coagulação química como algo bastante complexo, que envolve muitas reações e a transferência de massa. É um

processo essencialmente dividido em três etapas distintas: a dosagem de coagulante, a desestabilização de partículas e as colisões entre elas.

De acordo com Aly; Faust (1999), são muitos os fatores que afetam o processo de coagulação em tratamentos de águas, tais como: quantidade de $[H^+]$, turbidez, concentração de partículas, cor, íons na solução, efeitos de mistura e temperatura.

Em química geral, a coagulação floculação é um processo altamente dependente do pH, isto é quantidade de $[H^+]$. Este influencia a natureza da produção espécie dos metais que será formado logo que os coagulantes metálicos são dissolvidos na água. Em valores de pH baixos, íons de hidrogênio competem com os produtos da hidrólise dos metais para ligantes orgânicos. Em valores de pH mais alto, com a adição de hidróxido de cal, íons vão competir com os compostos orgânicos de metais, em sítios de adsorção e a precipitação dos hidróxidos metálicos ocorre principalmente por co-precipitação (MATIS, 2003, p.743).

Para que o referido processo ocorra, é necessária a adição de coagulantes, ou polímeros, ou, ainda, os dois simultaneamente, são necessários também que de toda a massa líquida esteja em movimento, para que a mistura dos produtos adicionados ocasione o choque entre as partículas.

Os choques entre as partículas se devem aos **Movimentos Brownianos** (movimentos randômicos) das partículas em suspensão, que são constantemente atingidas pelos bombardeamentos das partículas coloidais e das pequenas moléculas que se situam aos arredores.

Deve-se ressaltar, ainda, o mecanismo de **adsorção e formação de pontes**. É caracterizado por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares, os quais servem de ponte entre a superfície em que estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005), conforme a Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática da desestabilização de colóides pela adição de polímero
Fonte: METCALF E e EDDY (2003)

Os polímeros podem adsorver partículas na superfície em um ou mais locais ao longo da cadeia de polímero, não esquecendo-se de que o polímero se estende ao longo da solução e pode adsorver outras partículas, criando uma ponte entre estas; a ponte entre as partículas é um fenômeno da adsorção (MONTGOMERY, 1985, p.128).

A estabilização através da utilização de polímeros pode resultar da adsorção de polímeros em interfaces água-sólido, podendo formar grandes segmentos adsorvidos sobre uma superfície sólida com *loops* e caudas, estendendo-se a solução (LYKLEMA, 1978 *apud* LETTERMAN, AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1999). Os polímeros adsorvidos podem estabilizar ou desestabilizar, conforme a relação entre as quantidades de partículas sólidas e de polímeros, dependendo das afinidades do polímero para o sólido e por tipo de água.

As camadas adsorvidas podem ser comprimidas pela colisão de moléculas, reduzindo o volume disponível. Essa redução no volume restringe o movimento dos polímeros (uma redução da entropia) e provoca uma repulsa entre as partículas. Em segundo lugar, e mais frequentemente, as camadas adsorvidas podem interpenetrar em caso de colisão, aumentando a concentração de segmentos de polímero na região mista (LETTERMAN, 1999, p.6.8).

Existem dois processos separados que agem quando há adição de polímeros de adsorção e as interações entre as partículas decorrentes das forças de Van der Waals. As cargas dos polímeros (polieletrólitos) podem alterar as cargas das partículas e assim reduzir as interações referentes às forças de Van der Waals (LETTERMAN, 1999, p.6.8).

A desestabilização por pontes interpartículas ocorre quando polímeros com alto peso molecular adsorvem mais de uma partícula. Quando as moléculas de polímeros chocam-se com as partículas coloidais, alguns grupos reativos dos polímeros adsorvem as partículas na superfície e outros grupos reativos dos polímeros se estendem na solução. Caso outra partícula se adsorva na molécula, forma-se uma ponte entre as partículas. Os polímeros devem ser longos o suficiente para se estender de modo que minimize a dupla camada evitando as forças repulsivas e permita que a partícula se aproxime (LETTERMAN, 1999, p.6.17).

Após o processo de coagulação, inicia-se o processo de floculação. Segundo Letterman, Amirtharajah e O'Melia (1999, p. 6.44), O processo de floculação é promover a interação de partículas e agregados de forma que possam ser eficientemente removidos em processos de separação subsequente, tais como sedimentação, flotação e filtração grosseira. Para floculação eficiente ocorrer, as partículas em suspensão devem ser desestabilizadas. Isso geralmente é realizado pela adição de um coagulante.

Uma das formas de aumento dos flocos é a floculação ortocinética, na qual, devido ao movimento de mistura do líquido, as partículas em suspensão são sujeitas a um gradiente de

velocidade. Duas partículas se movimentam na mesma direção, ocorrendo, quando a distância entre os centros fica próxima, determinada colisão que propicia o aumento dos tamanhos delas.

Outro fator para o possível aumento dos flocos é a sedimentação floculenta, que ocorre devido à diferença de velocidade de sedimentação de partículas menores em relação a partículas maiores que, quando se chocam com as partículas menores, englobam-nas – e ao gradiente de velocidade, uma vez que há regiões em que as partículas possuem velocidades diferentes, umas maiores que as outras, ocasionando, assim, choques entre si, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Tipos de floculação
Fonte: METCALF E EDDY(2003)

Desse modo, ocorre o processo de varredura. Nele, os flocos obtidos são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos pela coagulação, através dos mecanismos de adsorção e de neutralização de cargas.

3.8 Legislação brasileira

A legislação brasileira, no âmbito federal e estadual, possui diversas leis que regulamentam a emissão de efluentes nos cursos de água e restringem a quantidade e a qualidade dos efluentes lançados de acordo com os critérios de classe dos rios.

Apresentam-se, seguir, a fim de que sejam caracterizadas e listadas, algumas destas leis, que limitam o lançamento de compostos nos cursos d'água a fim de preservar a qualidade dos mesmos.

3.8.1 Legislações federais

No âmbito federal existem duas resoluções que regulamentam a condição de lançamento de composto se classificamos cursos d'água de acordo com sua utilização, que são as resoluções CONAMA 397 de abril de 2008 e CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

A resolução CONAMA 357 classifica os cursos d'água em águas doce, salinas e salobras e dividindo-as em classes, que estabelecem a destinação e as condições para o lançamento de efluentes para cada categoria através da colocação de valores limites de diversas substâncias visando proteger os recursos hídricos.

Estas limitações têm por objetivo a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico e aquático, que não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas.

Como o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde e a melhoria da qualidade de vida esta relacionado com meio ambiente ecologicamente equilibrado a seguir estão descritos as condições de lançamento para um rio de água doce classe dois, pois é a classe mais comum dos cursos dos cursos de água no território nacional.

Art. 24 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

§ 2º Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado efluente.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis, até 1 ml/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

Além dos parâmetros mencionados acima a resolução CONAMA 357 de 2005 descreve que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou

indiretamente, nos corpos de água desde que obedecem as condições e padrões previstos. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor.

Fica evidente que além das restrições apresentadas é necessário avaliar diversas substâncias orgânicas e inorgânicas a fim de contemplar todos ou o maior numero possível de causadores de impactos em cursos de água, por isso na Tabela 6 a seguir estão apresentados alguns parâmetros que são limites de lançamento para um rio classe dois segundo a Resolução CONAMA 357.

Tabela 6 – Valores máximos para padrões de lançamento segundo CONAMA 357

Parâmetro	Valores Máximos
Nitrogênio amoniacal total	3,7mg/L N, para pH < 7,5
	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH < 8,0
	1,0 mg/L N, para 8,0 < pH < 8,5
	0,5 mg/l N, para pH > 8,5
Fósforo total (ambiente lântico)	0,05 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário)	0,075 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico)	0,15 mg/L P
DBO 5 dias a 20°C	≤ 5,0 mg/L O ₂
Nitrato	10,0 mg/l N
Nitrito	1,0 mg/l N
Lítio total	2,5 mg/L Li
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Zinco Total	0,18 mg/L Zn
Cor	≤ 75 mg/L PtCo

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA 357/2005

Além das condições indicadas pelos padrões de lançamento outra resolução do CONAMA a 397 de 03 de abril de 2008 estabelece valores limites para o lançamento de compostos em cursos de água que estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores máximos para padrões de lançamento dos metais presentes em lixiviado

Parâmetros	Valores Máximos
Bário total	5,0 mg/L BA
Cadmo total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L PB
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Ferro dissolvido	15 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio Amoniacal Total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Zinco Total	5,0 mg/L Zn

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA 397/2008

3.8.2 Legislação do Estado de São Paulo

Já para o estado de São Paulo, há ainda um número maior de restrições quanto aos lançamentos de compostos, devido ao Estado sofrer bastante com a degradação dos corpos d'água por isso foram formuladas leis para complementarem as legislações federais a fim de minimizar ainda mais os impactos causados pelo crescimento industrial da região.

Lei nº 7.663, de 30 de dezembro de 1991

- Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Art. 2º - A Política Estadual de Recursos Hídricos tem por objetivo assegurar que a água, recurso natural essencial à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem-estar social, possa ser controlada e utilizada, em padrões de qualidade satisfatórios, por seus usuários atuais e pelas gerações futuras, em todo território do Estado de São Paulo.

Além da Lei 7.663 de 30 de dezembro de 1991 que assegura a qualidade das águas no Estado o Decreto 8.468 de 8 de dezembro de 1976 complementa a legislação federal ao limitar o lançamento de compostos nitrogenados, o que restringe ainda mais a qualidade do efluente que pode ser lançado no corpo de água, forçando, assim, que os sistemas de tratamento sejam cada vez mais eficientes.

Essa restrição é proposta devido aos compostos nitrogenados serem responsáveis por grandes danos ambientais e estas regras estão apresentadas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Padrões para compostos nitrogenados em cursos d'água doce, para o Estado de São Paulo

Parâmetro	Águas doces Classe 2
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Amônia	0,5 mg/L N

Fonte: Adaptado do Decreto 8.468, de 8 de setembro de 1976, Legislação Ambiental do Estado de São Paulo

4 MATERIAL E METODOS

A pesquisa visou avaliar diferentes parâmetros para verificar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterro sanitário e, para isso, foram realizadas diversas etapas, a fim de averiguar a melhores condições de pH, dosagens de coagulantes e polímeros. Tais etapas estão demonstradas no fluxograma apresentado na figura 8.

Figura 8 – Fluxograma representativo do método da pesquisa

4.1 Caracterização do aterro São João

Uma vez descrita a situação da destinação do lixo no país, faz-se necessário caracterizar o aterro sanitário de onde proveio o lixiviado utilizado na realização desta pesquisa. O aterro chama-se **São João** e está localizado no município de São Paulo, e foi escolhido por se tratar de um aterro já estabilizado.

O aterro, atualmente, não recebe mais resíduos para disposição. O seu tempo de operação totalizou um período de 17 anos, encerrando-se no final de 2009. Nele foram lançados resíduos de origem doméstica, entulhos, podas de árvores e varrição pública, compreendendo um total de aproximadamente 30.000.000 toneladas, dispostas numa área de aproximadamente 800.000 m².

A seguir, são apresentadas imagens do local conforme as Figuras 9 (a) e (b).

Figura 9 – Fotos do aterro São João (a) vista geral, (b) vista da lagoa de acúmulo de lixiviado

Fonte: Fotos aéreas fornecidas pela empresa Biogás

Segundo a Biogás (2010) – empresa que administra a produção de energia elétrica a partir do metano gerado –, a produção média de lixiviado de 1200 m³/dia e não possuía recirculação. O gráfico da Figura 10, mostra a variação da vazão do mesmo ao longo do tempo e a precipitação média mensal.

Figura 10 – Gráfico com a variação de tempo, de intensidade de chuva e geração de lixiviado
Fonte: Biogás (2010)

Ao observar através do gráfico da Figura 10, pode-se analisar a relação direta entre a quantidade de chuva com a vazão de lixiviado ao longo dos anos de 2009 e 2010. Podendo constatar que a variação de vazão de lixiviado acompanha claramente os índices pluviométricos.

Para a realização da pesquisa, o lixiviado foi coletado em intervalos regulares semanais. A coleta foi realizada diretamente do próprio caminhão-tanque, que vinha do aterro para realizar o lançamento do efluente na estação elevatória do Piqueri, e o lixiviado foi armazenado em galões e transportado para o laboratório de Saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP)

4.2 Parâmetros Analisados

Na realização da pesquisa fez-se necessário analisar vários parâmetros como cor, COT, sólidos entre outros. Para que estes dados possam ser comparados precisam seguir uma metodologia de trabalho e de utilização de equipamentos.

As análises foram realizadas no laboratório de saneamento da Escola Politécnica da USP. Seguindo os procedimentos descritos no *Standard Methods*(APHA; AWWA; WEF, 2005), na Tabela 9, estão indicados os métodos analíticos aplicados segundo a operação do tratamento físico químico.

Tabela 9 – Relação dos parâmetros e metodologia investigados na pesquisa seguindo a metodologia do Standard Methods (2005)

Parâmetro	Metodologia	Descrição
DBO _{5,20°C} .	5200 B	Método da DBO 5 dias a 20°C.
DQO	5220 B	Método do Refluxo aberto.
COT	5310 B	Método alta temperatura de combustão.
	5310 C	Método de oxidação UV.
		Amostras centrifugadas.
N-NKT	4500 - N _{org}	Método Kjeldahl.
N-NH ₃	4500 – N-NH ₃	Método de destilação e titulação.
N – NO ₂ -	4500 – NO ₂ -	Método colorimétrico. Amostra filtrada em membrana 0,45 µm.
pH	4500 – H ⁺ B	Método eletrométrico, pH-metro de bancada
Cor	2120C	Espectrofotômetro Método de Frequência Simples (Proposto) no comprimento de onda 455 nm.
Cor	2120 B	Método de Comparação visual.
SST	2540 D	Método gravimétrico. Filtração a vácuo em membrana GFC 1,2µm. Secagem em estufa a 105°C até peso constante.
SSF	2540 E	Calcinação em forno mufla a 550°C até peso constante.
SST	2540 B	Método gravimétrico. Secagem em estufa a 105°C até peso constante.

Utilizando a metodologia de ensaios descrita acima, com o intuito de avaliar e caracterizar o efluente estudado foram selecionados parâmetros (conforme a Tabela 10) que determinassem a qualidade do afluente oriundo do reator biológico e do efluente do tratamento físico-químico, a fim de que fossem estabelecidas relações de eficiência de

remoção do tratamento. Assim, como em Amaral (2009), no entanto, deve-se ressaltar que o principal parâmetro escolhido para medição da remoção da matéria orgânica recalcitrante foi a cor.

Tabela 10 – Relação de parâmetros utilizados no monitoramento do tratamento biológico e físico-químico

Parâmetro	Etapa
DBO _{5,20}	Após o tratamento biológico
DQO	Após o tratamento biológico, após físico-químico
COT	Após o tratamento biológico, após físico-químico
SST	Após físico-químico
SSV	Após físico-químico
SST	Após físico-químico
Cor	Após o tratamento biológico, após físico-químico
pH	Após o tratamento biológico, antes e após físico-químico

4.3 Reator biológico

Conforme já foi dito, a presente dissertação busca investigar o tratamento físico-químico de efluente de um sistema biológico. Como foi necessário um pré-tratamento, foi preciso atrelar esta pesquisa a uma outra. Por isso, os dados referentes ao processo biológico que são os dados de entrada para o tratamento físico-químico são provenientes de uma pesquisa, realizada por Yabroudi (2011).

Na pesquisa de Yabroudi (2011) o tratamento biológico se dividiu em duas etapas: uma primeira quando a matéria orgânica do lixiviado servia de aceptor de elétrons para realizar a desnitrificação e uma segunda etapa em que foi adicionado etanol como fonte externa de carbono para melhorar a remoção de nitrogênio do sistema.

4.3.1 Reator biológico sem adição de etanol

Durante a pesquisa, foi operado um sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais, com volume igual a 70 litros (L). O reator foi construído em acrílico e possuía as seguintes dimensões (comprimento x largura x profundidade) internas: 42,0 x 42,0 x 66,0 centímetros (cm). Os equipamentos utilizados para a montagem do experimento foram os seguintes:

- Medidor portátil de oxigênio dissolvido (marca YSI, modelo 55S) com um sensor de membrana que permitiu a leitura da concentração de OD na massa líquida do reator;
- Controladores programáveis (*timers*), que permitiram a definição dos tempos das diferentes fases do ciclo de tratamento (enchimento com reação anóxica, aeração, decantação e descarte);
- Medidor de pH de bancada (marca ORION, modelo 720A) associado a um eletrodo potenciométrico que permanecia o tempo todo imerso na massa líquida do reator;
- Bombas de ar similares às utilizadas em aquários domésticos;
- Agitador mecânico da marca Nova Ética, modelo 104, com potência 1/2 Hp, 3600 rpm.

Figura 11 – Aparato utilizado na montagem do reator biológico
Fonte: AMARAL(2009)

O reator biológico foi operado com o intuito de observar o acúmulo de nitrito no final do período aeróbio dos ciclos de tratamento. Durante a sequência cronológica das diferentes fases dos ciclos de tratamento, buscavam-se, ao longo das fases aeróbias dos ciclos, a oxidação do nitrogênio amoniacal com acúmulo sustentado de nitrito (nitritação) e a subsequente redução do nitrito acumulado a nitrogênio gasoso (desnitritação), utilizando a matéria orgânica presente no despejo como fonte de carbono (doador de elétrons durante a reação anóxica).

A introdução do lixiviado era realizada em ambiente anóxico (rico em nitrito). Após a etapa anóxica, ligava-se a aeração para promoção da nitritação. A duração dessas etapas (anóxica e aerada) foi ajustada durante essa fase da pesquisa, e não pré-estabelecida, sendo o tempo destinado a essas reações um dos objetivos dessa etapa como condição para avaliar a eficiência do tratamento e a remoção dos poluentes.

Segue-se, a seguir, a rotina operacional do sistema de tratamento biológico.

- **Alimentação:** o sistema era alimentado de uma só vez com lixiviado bruto do aterro São João (sem um prévio tratamento), numa razão de troca volumétrica de 10% (ou seja, 7L de lixiviado para 70L de volume do reator), o que significa utilizar o fenômeno da diluição do afluente no conteúdo do reator para não induzir efeitos tóxicos dos poluentes à biomassa.
- **Anóxico:** a mistura líquida do interior do reator era mantida em agitação lenta, visando à redução de toda massa de nitrogênio oxidado a nitrogênio gasoso (desnitritação).
- **Aeração:** após o nitrito ser reduzido, era introduzido dentro do sistema bombas de ar, mantendo uma concentração de oxigênio dissolvido $\approx 2 \text{ mgO}_2/\text{L}$, com a finalidade de oxidar a amônia a nitrito (nitritação).
- **Sedimentação:** depois que toda a amônia era oxidada, de modo que não pudesse ser detectada por métodos analíticos utilizados, a aeração era desligada e se esperava a sedimentação da massa biológica por 30 minutos.

4.3.2. Reator biológico com adição de etanol

Nessa etapa as condições eram as mesmas da etapa anterior o que diferencia as duas é que nesta ocorre a adição de etanol nas etapas anóxicas a fim de melhorar a remoção de nitrogênio do sistema.

O procedimento segue a metodologia realizada por Queiroz (2009), na qual o sobrenadante descartado ao final dos ciclos de tratamento apresentava uma concentração de nitrogênio oxidado (N-NO_x) elevada, uma vez que o descarte era realizado após o período aeróbio do ciclo. Diante do caráter restritivo da legislação brasileira, faz-se necessária a redução da concentração de nitrogênio oxidado presente no sobrenadante do reator biológico.

Para tanto, foi conduzido um tratamento complementar anóxico, também operado em bateladas e alimentado com etanol como fonte de carbono para os micro-organismos desnitrificantes. Preparava-se previamente uma solução de etanol (0,17 M), que era lançada no reator um volume da solução de etanol, calculado de maneira a garantir uma relação DQO/N-NO_2^- próxima a 6,0. Teoricamente, são necessárias 4,8 mg DQO/ mg N-NO_2^- .

Quantificando a DQO da solução de etanol preparada, e respeitando a relação DQO/N-NO_2^- adotada, determinava-se o volume da solução necessário para o alcance da desnitrificação.

Após a utilização, a solução de etanol era descartada e novamente preparada a cada novo ciclo de tratamento. Como a quantidade de matéria orgânica, adicionada ao conteúdo do reator de polimento, era, teoricamente, superior ao requerido para desnitrificação, adotou-se um curto período aeróbio após a redução do N-NO_2^- .

Essa etapa aeróbia visava a oxidação da matéria orgânica que, eventualmente, não fosse consumida durante a desnitrificação e deveria conferir uma melhor sedimentabilidade ao lodo, implicando uma melhor qualidade do efluente final do processo.

4.4 Pós-tratamento físico-químico

Os ensaios para a avaliação da aplicação dos processos de coagulação, floculação e sedimentação do lixiviado de aterro sanitários pré-tratado em sistema de lodo ativado, operado em bateladas sequenciais, foram realizados em equipamento de *Jar-test*, composto por cinco jarros com volume de 2,0L, construídos em acrílico, com controlador de rotação, hastes e pás planas, produzidas em aço inoxidável. Os jarros eram preenchidos com 1,0 L de efluente nitrificado, ou nitritado, oriundo do reator biológico. Os ensaios foram divididos em etapas distintas para avaliar o comportamento do lixiviado de aterro sanitário em diferentes

condições. A seguir, apresentam-se essas etapas e, posteriormente, em suas respectivas subseções, considerações acerca delas.

- Efeito da diminuição do pH no efluente do reator biológico aeróbio;
- Efeito da elevação do pH no efluente do reator biológico aeróbio;
- Análise exploratória da variação do pH seguido da adição de polímeros no efluente do reator biológico aeróbio;
- Efeito da diminuição de pH com dosagens fixas de coagulante e variações de adição de polímeros no efluente do reator biológico aeróbio
- Verificação da melhor condição de remoção de compostos recalcitrantes encontrada nas etapas anteriores
- Flotatestes com a melhor condição de remoção de compostos recalcitrantes encontrada nas etapas anteriores

Como o lixiviado de aterro sanitário é um efluente que sofre interferência das chuvas, apresenta uma grande variabilidade. Visto que, nas diversas fases da referida pesquisa, foram utilizadas variações de pH, tornou-se indispensável a realização de uma curva de calibração conforme a Figura 14, priorizando-se que as condições de estudo fossem respeitadas para todas as análises realizadas.

Para a execução da curva de calibração, utilizou-se 0,5L de efluente monitorado por um pH-metro de bancada, onde se dosava ácido ou base através de pipetas até chegar ao valor desejado, extrapolando, posteriormente, o valor para 1,0L – volume usado em cada jarro.

Figura 12– Montagem da curva de calibração de pH

4.4.1 Efeito da diminuição do pH no efluente do reator biológico aeróbio

A primeira fase consistiu em testar a eficácia da dosagem de ácido sulfúrico (H_2SO_4 6N) na remoção dos compostos refratários presentes no lixiviado através da diminuição de pH, forçando a precipitação desses compostos.

Para a determinação do volume de ácido necessário para atingir o pH desejado, fez-se uso da curva de calibração, descrita anteriormente.

O ácido utilizado foi aplicado nos jarros contendo 1,0L de efluente. O *Jar-test* era ligado em um gradiente de velocidade de 473 s^{-1} e, em seguida, era despejado, simultaneamente, o ácido em todos os jarros, agitando-os por um minuto. Na sequência, permitia-se que o material presente nesses jarros sedimentasse por uma hora.

O gradiente de velocidade alto foi adotado de 473 s^{-1} , pois foi verificado que em gradientes menores demorava-se muito para estabilizar o pH; por isso, um gradiente de velocidade mais elevado foi selecionado.

No final dos testes, foram coletadas alíquotas do conteúdo dos jarros para a realização de análises, como indicado na Tabela 11. Para a análise de sólidos, eram coletadas amostras para realizar o ensaio com o líquido ainda em movimento no final do tempo de agitação.

Tabela 11– Testes realizados com diminuição do pH utilizando ácido H_2SO_4 6N

Teste	Dosagem	pH	Condições de mistura	Tempo de sedimentação (min)
1	H_2SO_4 6N	2,0;3,0;4,0	$473 \text{ s}^{-1} \rightarrow 1 \text{ min}$	60

4.4.2 Efeito da elevação do pH no efluente do reator biológico aeróbio

A segunda etapa deste estudo também tinha a intenção de avaliar a remoção de substâncias recalcitrantes que precipitam somente alterando a condição do meio, só que, neste caso, utilizando hidróxido de sódio (NaOH 6N) para deixar o meio alcalino.

Assim como na etapa anterior, os procedimentos foram repetidos com jarros contendo 1,0L de efluente. Através da curva de calibração, separava-se, em cada jarro, o volume de base suficiente para chegar ao pH necessário, acionando-se, na sequência, o *Jar-test* em um gradiente de velocidade de 473 s^{-1} . Em seguida, concomitantemente, a base era adicionada em

todos os jarros que, por suas vezes, eram agitados por um minuto. Após esse feito, por uma hora, o material resultante era deixado sedimentar.

Nessa etapa, pelos mesmos motivos da etapa de diminuição do pH, foi adotado o mesmo gradiente de velocidade devido às considerações já mencionadas e o procedimento para as coletas de alíquotas do conteúdo dos jarros para a realização de análises (conforme Tabela 12) foi o mesmo da etapa anterior, inclusive quanto ao ensaio de sólidos.

Tabela 12– Testes realizados com elevação do pH utilizando base NaOH 6N

Teste	Dosagem	pH	Condições de mistura	Tempo de sedimentação (min)
1	NaOH 6N	10,0;11,0;12,0	$473\text{ s}^{-1} \rightarrow 1\text{ min}$	60'

4.4.3 Análise exploratória da variação do pH seguido da adição de polímeros no efluente do reator biológico aeróbio

Após as etapas de diminuição e elevação do pH, foram realizados ensaios exploratórios variando o pH e utilizando polímeros a fim de verificar se a precipitação das substâncias húmicas causada pela variação do pH já seria suficiente para a formação de flocos de forma que o polímero pudesse agir sem auxílio de um coagulante e remover de forma eficiente os compostos recalcitrantes presentes no lixiviado pré-tratado biologicamente.

Na primeira parte desta etapa foi realizada uma visita ao laboratório da Ashland na cidade de Americana onde foram realizados alguns testes preliminares para chegar aos polímeros que melhor se encaixariam na pesquisa.

Os polímeros utilizados na pesquisa foram indicados pela Ashland que também forneceu as especificações para a utilização e as especificações técnicas dos produtos utilizados Praestol K 133 L e Praestol A 3040 L, pois foram os que obtiveram melhor eficiência no laboratório da Ashland e por isso foram adotados para a utilização no decorrer da pesquisa.

4.4.3.1 Efeito da diminuição do pH com adição de polímeros

Esta etapa também visou verificar a remoção de substâncias recalcitrantes com a diminuição do pH em conjunto com a adição de polímeros Praestol K133 L, cujas características estão especificadas no anexo.

Como na primeira etapa dos testes exploratórios que foram realizados no laboratório da Ashland em Americana foram necessárias dosagens de polímeros acima de 10mg/l e a solução utilizada na ocasião foi de 0,1 %, resultando em volumes elevados de solução a ser dosada no efluente, posteriormente quando foram realizados os ensaios no laboratório da Escola Politécnica da USP, decidiu-se utilizar uma solução mais concentrada de polímero a 0,5 %, a fim de facilitar a dosagem do mesmo no efluente e assim manter as mesmas dosagens realizadas no laboratório da Ashland.

Semelhante à etapa de acidificação, utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4 6N) para diminuir o pH e o procedimento de realização de uma curva de calibração, para determinar o volume de ácido necessário para chegar à faixa de pH desejado.

Para efetuar a dosagem de polímero, optou-se pela utilização de uma seringa, uma vez que o líquido era muito viscoso e o manejo com a pipeta tornava-se trabalhoso.

Desse modo, o procedimento ocorria da seguinte forma: primeiramente, dosava-se o ácido para chegar à faixa de pH desejado, agitando-se, na sequência, os jarros por um minuto em 473 s^{-1} ; em seguida, após dosar o polímero, os jarros continuavam a ser agitados a 473 s^{-1} , por mais 14 minutos, até que o gradiente de velocidade fosse reduzido para 167 s^{-1} , por cinco minutos e ao final foram realizados ensaios de Cor, sólidos, COT e DQO.

4.4.3.2 Efeito da elevação de pH com adição de polímeros

O procedimento desta etapa foi o mesmo utilizado na etapa anterior, visando a redução de pH com adição de polímeros. No entanto, a diferença é que, nesta etapa, utilizou-se o aumento do pH, através do uso de hidróxido de sódio (NaOH 6N), para se obter a elevação do pH. Por recomendação da Ashland utilizou-se o polímeros Praestol A 3040 L, cujas as características estão descritas no anexo.

A condição de mistura, a curva de calibração e o procedimento para a realização dos ensaios de sólidos, DQO, COT e Cor seguiram os mesmos parâmetros da etapa referente à acidificação com utilização de polímeros.

4.4.4 Efeito da diminuição de pH com dosagens fixas de coagulante e variações de adição de polímeros no efluente do reator biológico

Nessa etapa, foi verificados a eficiência de remoção das substâncias recalcitrantes com a adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L com o ajuste do pH.

A alteração da utilização do polímero Praestol K 133 L para o polímero Praestol A 3040 L foi devido a recomendação da Ashaland e verificado experimentalmente em testes exploratórios, além de que, segundo Letterman, Amirtharajah e O'Melia (1999, p. 6.41), polieletrólitos aniônicos e não iônico possuem peso molecular relativamente alto, talvez 10 vezes ou mais do que o coagulante e são muitas vezes adicionados após a floculação para aumentar o tamanho e a força de agregação das partículas. Devido ao seu alto peso molecular e, portanto, comprimento apreciável, os polímeros são capaz de realizar a ponte entre as partículas e melhorar as condições dos flocos.

As condições para realização dos ensaios eram as seguintes: os jarros que continham lixiviado eram agitados por 1 minuto com ácido sulfúrico (H_2SO_4 6N). Em seguida, foi adicionado o coagulante cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) por 14 minutos a 473 s^{-1} posteriormente, mantendo-se o gradiente a 473 s^{-1} dosava-se o polímero Praestol A 3040 L por mais um minuto. Por fim, diminuía-se o gradiente para 167 s^{-1} , por cinco minutos.

A escolha do primeiro critério de gradiente de velocidade 473 s^{-1} já foi devidamente explicado na etapa de diminuição do pH, mas o segundo gradiente utilizado foi adotado porque Amaral (2009) variou gradientes de velocidade de 100 s^{-1} a 700 s^{-1} . Chegou-se à conclusão de que a variação das condições de mistura não apresentava efeito significativo sobre os fenômenos de coagulação-floculação do lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente por isso e por motivos práticos de operação do *Jar Test*, adotou-se o gradiente de velocidade em 167 s^{-1} (100 rpm).

Para a realização dos ensaios, foi utilizada uma solução de coagulante cloreto férrico a 10g/l, sendo o volume para se atingir a concentração de $400 \text{ mg Fe}^{+3}/\text{l}$. O coagulante era previamente separado e adicionado conforme indicado a cima, já o polímero foi utilizado uma solução de 0,1% de Praestol A 3040 L que era dosado com seringa também como descrito acima.

Após fixar as condições de mistura, foi necessário definir o valor do pH e a dosagem de coagulante a ser utilizado. Marañón (2007), chegou a conclusão que o pH ótimo para trabalho é de 3,8; conclusão que também pode ser observada em Amaral (2009), que obteve

como melhor condição de trabalho também pH igual a 4,0. Para se trabalhar na faixa definida foi realizado para esta etapa também a curva de calibração conforme descrita anteriormente.

Para definição da dosagem de coagulante optou-se por trabalhar em uma dosagem que fosse representativa e segundo Aziz *et al. apud* Amaral (2009), dosagens acima de 400mgFe⁺³/l não representam um ganho de eficiência justificável na remoção da matéria orgânica recalcitrante medido em termos do parâmetro *cor*.

Ainda segundo Amaral (2009), foram realizados ensaios variando dosagens de cloreto férrico de 100mg Fe⁺³/l a 500mg Fe⁺³/l, que também obteve melhores resultados com 400mg Fe⁺³/l. Devido a esta constatação, foi fixada esta dosagem para realização da pesquisa.

A dosagem de polímero foi avaliada variando-se as concentrações de 0,5, 1,0, 2,0 e 10 mg/l e assim observar qual a melhor condição de remoção, comparado-se tanto com as outras dosagem, quanto com ausência de polímeros obtidas por Amaral (2009).

Por fim, a remoção de alíquotas para a realização dos ensaios de sólidos foi feita ainda com o líquido em movimento ao final dos 20 minutos, para que não houvesse tempo dos sólidos sedimentarem ou flotarem e, assim, fossem obtidos resultados mais precisos.

Tabela 13– Condições operacionais dos ensaios de dosagem fixas de coagulante com variações nas dosagens de polímero e com diminuição do pH

Teste	Coagulante Fe ⁺³ (mg/l)	Paestola 3040 L (mg /l)	pH inicial	Condições de mistura	Tempo de sedimentação (min)
1	400	0,5	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5 min	60
2	400	1,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5 min	60
3	400	2,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5 min	60
4	400	10,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5 min	60

4.4.5 Verificação da melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores

Durante a pesquisa foram analisadas diversas etapas, como variações de pH, variação de dosagens de polímero, a fim de avaliar qual desses procedimentos possui a melhor remoção dos compostos recalcitrantes presentes no lixiviado de aterro sanitário.

Uma vez verificada qual etapa apresentou melhor eficiência na remoção dos compostos recalcitrantes, através das análises dos parâmetros, foi realizada uma sequência de

cinco jarros obedecendo às condições da melhor etapa (conforme a Tabela 14), com o intuito de confirmar os resultados obtidos. Assim, foi definida uma faixa de remoção para a condição analisada.

Nesta etapa foi adicionado etanol no efluente proveniente do sistema biológico a fim de minimizar a concentração de nitrogênio conforme descrito na metodologia referente ao tratamento biológico assim melhorar a qualidade final do efluente.

Tabela 14– Melhor condição encontrada

Teste	Coagulante Fe^{+3} (mg/l)	Paestol A 3040 L (mg /l)	pH	Condições de mistura	Tempo de sedimentação (min)
1	400	1,0	4,0	$473 \text{ s}^{-1} \rightarrow 15 \text{ min}$; $167 \text{ s}^{-1} \rightarrow 5 \text{ min}$	60
2	400	2,0	4,0	$473 \text{ s}^{-1} \rightarrow 15 \text{ min}$; $167 \text{ s}^{-1} \rightarrow 5 \text{ min}$	60

Com a melhor condição de remoção definida, foi com diminuição do pH a 4,0 dosagem de 400mg Fe^{+3} /l e 2,0mg de Praestol A 3040 L foram realizados dois ensaios para verificação da presença e quantidade de metais presente no efluente do tratamento físico químico.

Uma vez que Amaral (2009) também utilizou o lixiviado do aterro São João e realizou a análises com diversos elementos e alguns tiveram valores muito baixos, por tanto nesta pesquisa só foram realizadas análises dos elementos que apresentaram valores significativos na referida pesquisa, os quais, no caso, foram Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

Tabela 15 - Resumo das etapas realizadas nesta pesquisa

Teste	Ácido/ Base	Coagulante Fe ⁺³ (mg/L)	Tipo de Polímero	Polímero (mg/L)	pH	Condições de mistura	Tempo de sedimentação (min)
1	H ₂ SO ₄ 6N	NA	NA	NA	2,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	NA	NA	NA	3,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	NA	NA	NA	4,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
2	NaOH 6N	NA	NA	NA	10,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
	NaOH 6N	NA	NA	NA	11,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
	NaOH 6N	NA	NA	NA	12,0	473 s ⁻¹ → 1 min	60
3	H ₂ SO ₄ 6N	NA	Praestol K 133 L	diversas	2 a 4	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
	NaOH 6N	NA	Praestol A 3040 L	diversas	10 a 12	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
4	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	0,5	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	1,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	2,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	10,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
5	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	1,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60
	H ₂ SO ₄ 6N	400	Praestol A 3040 L	2,0	5,0	473 s ⁻¹ → 15 min; 167 s ⁻¹ → 5min	60

NA: não se aplica

4.4.6 Flotatestes com a melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores

Como em diversas etapas foi observado que os sólidos formados pelo tratamento físico-químico tendiam a flotar, foi utilizada a melhor condição de remoção obtida na etapa passada, que consistia em diminuir o pH a 4,0 adicionar 400mg Fe^{+3} /l seguido de 2,0mg de polímero Praestol A 3040 L para verificar se a flotação melhorava ainda mais a eficiência do sistema.

Assim, o procedimento constitui-se em um *Jar-test* com as mesmas condições da etapa anterior. Com a dosagem de ácido sulfúrico (H_2SO_4 6N), os jarros que continham lixiviado eram agitados por um minuto a 473 s^{-1} ; em seguida, feita a adição do coagulante cloreto férrico (Fe Cl_3), a agitação era efetuada por 14 minutos a 473 s^{-1} , ocorrendo, na sequência, a dosagem do polímero Praestol A 3040 L, com a permanência da agitação por mais um minuto a 473 s^{-1} . Finalmente, a diminuição da rotação para 167 s^{-1} , por cinco minutos.

Ao final do *Jar-test*, era utilizado 0,5 litro de efluente do processo físico-químico e colocados no Flotatestes, em que eram realizados os ensaios seguindo as indicações apresentadas na tabela 16 abaixo, e as alíquotas para análises eram retiradas pela parte inferior do equipamento através de uma mangueira.

Só foi realizado para uma condição, pois para pressões menores que 5 kgf/cm^2 e menos de 100% de recirculação o processo de flotação não ocorria ou ocorria somente de forma parcial com parte do sólidos flotando e parte sedimentando.

Tabela 16– Condição do Flotatestes realizado

Teste	Coagulante $\text{mg Fe}^{+3}/\text{L}$	Praestol A 3040 L (mg/l)	pH	Condições de mistura	Recirculação (%)	Pressão (kg/cm^2)
1	400	2,0	4,0	$473 \text{ s}^{-1} \rightarrow 15 \text{ min}$; $167 \text{ s}^{-1} \rightarrow 5 \text{ min}$	100	5

O equipamento de flotação é composto por um compressor, com pressão de teste de 12 kgf/cm^2 e pressão máxima de 8 kgf/cm^2 , conectado a um cilindro de acrílico resistente, onde é armazenada a água pressurizada para reciclo, que é ligado a um outro cilindro, em que o efluente é depositado e, quando o registro é aberto, a água de reciclo encontra o efluente e faz com que haja a separação da fase sólida da fase líquida por flotação.

Figura 13– Equipamento de Flotação

5. RESULTADOS

Durante a pesquisa se desenvolveram uma série de análises, divididas em dados de entrada, provenientes do efluente do tratamento biológico, e etapas do tratamento físico químico, subdivididas em diversas fases.

5.1 Caracterização do lixiviado do aterro São João

Para que os resultados obtidos fossem mais bem avaliados, considera-se relevante a caracterização do lixiviado em estudo, mostrando os valores médios dos principais parâmetros analisados, como apresentado na Tabela 17 a seguir.

Tabela 17 – Caracterização do lixiviado do aterro São João.

Parâmetro	Número de Amostras	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor médio $\pm$ desvio padrão
pH	40	7,86	8,50	8,15 $\pm$ 0,17
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	40	4800	9880	8035 $\pm$ 1230
DBO (mg O ₂ /L)	40	198	2909	1010 $\pm$ 691
DQO (mg/L)	40	1000	12400	5341 $\pm$ 2590
COT (mg COT/L)	40	578	3475	1510 $\pm$ 879
DBO/COT (mg O ₂ /mg C)	40	0,22	0,96	0,64 $\pm$ 0,19
Nitrogênio Total (mg N/L)	40	1344	2610	1997 $\pm$ 385
Nitrogênio Amoniacal(mg N/L)	40	868	2296	1790 $\pm$ 363
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	40	ND	ND	ND
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	40	ND	ND	ND
ST (mg/L)	40	6625	14138	9530 $\pm$ 1915

Fonte: (YABROUDI.S. C, 2011)

ND: Não detectado pelo método analítico

Podemos observar na caracterização da Tabela 17 que, mesmo seguindo uma metodologia, os resultados dos parâmetros analisados variam muito. Isso se deve às variações climáticas, pois se sabe que temperatura, chuvas influenciam diretamente as características do lixiviado. Como a pesquisa foi realizada no decorrer de dois anos, o lixiviado utilizado foi

coletado ao longo desse período, assim sendo influenciada pelas estações climáticas, primavera, verão, outono e inverno, o que evidencia a variação das características do lixiviado no decorrer da pesquisa e este fato fica bem evidente se observar o desvio padrão dos parâmetros analisados.

Observando os parâmetros analisados referentes ao lixiviado proveniente do aterro São João fica evidente o potencial poluidor, pois se compararmos esses valores com os encontrados em esgotos domésticos pode-se perceber que as concentrações de carga orgânica e nitrogênio são varias vezes maiores no lixiviado por isso a necessidade de tratamento.

5.2 Caracterização do efluente do reator biológico

O tratamento biológico que precede o tratamento físico químico foi realizado por Yabroudi (2011), mas foi de fundamental importância, já que, dentre outros objetivos, esta investigação busca uma determinada melhora na qualidade do efluente proveniente dessa etapa, visando atingir, ou chegar o mais próximo possível, os padrões de lançamento das legislações em vigor.

Desse modo, tornou necessário estabelecer a qualidade do efluente do reator biológico como parâmetro de entrada (conforme a Tabela 18), para que, com os resultados obtidos nas etapas posteriores da pesquisa, possam ser feitas comparações e, assim, verificar o quanto dos compostos que foram removidos na realização do tratamento físico químico dos parâmetros analisados.

Como o tratamento biológico se dividiu em duas etapas, uma convencional e uma com a adição de etanol para melhorar as condições de remoção de nitrogênio, foi necessário apresentar as condições separadas para que fiquem evidentes as diferentes características dos efluentes utilizados em cada condição do tratamento físico-químico.

Na Tabela 18 a seguir estão as caracterizações referentes ao tratamento biológico convencional com o processo de nitrificação desnitrificação. Pode-se perceber que nessa etapa por falta de matéria orgânica de fácil degradabilidade, o processo não conseguiu converter todo o nitrito em gás N_2 . Assim, o sistema apresenta o residual de nitrito prejudicando a qualidade do efluente final, já que este tipo de composto não é removido pelo processo de coagulação floculação.

Tabela 18– Caracterização do lixiviado do aterro São João, após tratamento biológico sem adição de etanol

Parâmetros	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de amostras
pH	8,10	7,07	9,26	0,57	39
DBO (mg/l)	70	6	220	52	38
DQO (mg/l)	2615	356	8364	1572	39
Cor (unid. PtCo)	5934	3250	11900	2182	26
COT (mg/l)	526	273	1184	189	39
Nitrito (mg N/l)	346	5	897	239	37

Fonte: Yabroudi (2011)

Para melhorar a qualidade final do efluente Yabroudi (2011), na segunda etapa da pesquisa adicionou etanol e com a adição de carbono de fácil degradabilidade, onde praticamente todo nitrito foi removido do sistema, tornando o potencial poluidor do efluente do reator biológico menor conforme Tabela 19.

Tabela 19– Caracterização do lixiviado do aterro São João, após tratamento biológico com adição de etanol

Parâmetros	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de amostras
pH	8,50	7,84	8,90	0,37	9
DBO (mg/l)	116	17	336	108	9
DQO (mg/l)	1552	120	5825	1765	9
Cor (unid. PtCo)	3177	2625	3775	441	9
COT (mg/l)	361	296	501	64	9
Nitrito (mg N/l)	ND	ND	ND	ND	9

Fonte: Yabroudi (2011)

ND: Não detectado pelo método analítico

Com os dados do reator biológico fica claro que, mesmo com o tratamento biológico, ainda resta no efluente uma quantidade significativa de matéria orgânica, que por não ser degradada no processo, trata-se de compostos de cadeias longas e de difícil biodegradabilidade, que possivelmente só pode ser removida em processos posteriores por meio de tratamento físico-químico.

5.3 Efeito da diminuição do pH no efluente do reator biológico aeróbio

De acordo com Castagnoli *et al.* (1990), a transformação da matéria orgânica que envolve a degradação microbiana, tanto aeróbia ou anaeróbia, seguida ou acompanhada de reações químicas, produz compostos orgânicos complexos, tais como os ácidos húmicos, o ácido fúlvico e a humina. Essas substâncias são amorfas poliméricas e tridimensionais, são ácidas de alto peso molecular e com um caráter medianamente aromático. Elas formam as substâncias húmicas.

O ácido húmico é a fração solúvel em meio alcalino, que precipita pela acidificação; o ácido fúlvico permanece em solução quando o meio é acidificado; e a humina é a fração insolúvel tanto em meio álcali quanto em meio ácido. As substâncias húmicas formam complexos estáveis com vários cátions, principalmente bivalentes, o que permite a migração dos mesmos e os torna biodisponíveis (ALLISON, 1982; PAULA, 1992 *apud* DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Devido a essas constatações, a primeira etapa desta pesquisa teve o intuito de confirmar as referidas considerações e verificar o quão significativa é a remoção quando somente se altera o meio para ácido. Para ser evidente a constatação desse fenômeno, optou-se por um trabalho com as faixas de pH em um níveis bastante baixos – 2,0, 3,0 e 4,0, apostando-se, assim, em efeitos de precipitação satisfatoriamente acentuados.

Observou-se, nesta investigação, que somente a redução do pH do lixiviado efluente do reator biológico remove parte das substâncias recalcitrantes presente nesse lixiviado. Tal conclusão tornou-se mais aparente pelo fato de que, quando o efluente era submetido a essa condição, verificou-se aproximadamente 50% de remoção de cor aparente como pode ser observado no gráfico da Figura16 e observado nas fotos (conforme as Figuras 14(a), (b), (c) e (d)):

Figura 14 – Imagens do efeito da redução do pH do efluente do reator biológico

Embora tenha havido uma remoção significativa dos compostos recalcitrantes, é notável que o efluente ainda apresente grandes quantidades desses compostos. Por isso, considerou-se, nesta pesquisa, a necessidade de avaliar a adição de coagulantes e polímero no tratamento do lixiviado.

Foram realizados ensaios com as mesmas condições, seguindo-se a metodologia apresentada anteriormente. O resultado mais satisfatório surgiu quando o pH foi baixado para 2,0, conforme os dados mostram nos gráficos das Figuras 16 e 19.

Figura 15 -Resultados das análises de cor na etapa de diminuição do pH

Figura 16 - Eficiência de remoção de cor na etapa de redução do pH

Quando se observa que a redução do pH proporciona uma remoção significativa no que se refere à cor, pode ser observado também que os valores medidos estão acima de 3000 unidades de PtCo, que é um valor extremamente elevado e o lançamento de um efluente com estas características poderiam causar sérios danos aos curso de água.

Figura 17 - Formação de sólidos suspensos na etapa de redução do pH

Ao analisar a geração de precipitado fica evidente no gráfico da figura 17 que a maior parte desses materiais são formados por sólidos voláteis, o que indica que a maior parte do precipitado é composto por matéria orgânica e uma pequena parte por compostos inorgânicos.

Portanto, fica evidente que o sistema de pós-tratamento remove tanto compostos orgânicos como inorgânicos através da desestabilização das partículas somente com o aumento de H^+ no meio líquido.

Como o lixiviado já foi submetido a um processo biológico anteriormente para a remoção de matéria orgânica, esta que entra no sistema físico-químico é formada por compostos com cadeias longas que, por isso, são de difícil degradabilidade.

Figura 18 - Resultados das análises de COT na etapa de redução do pH

Figura 19 - Eficiência de remoção de COT na etapa de redução do pH

Como mencionado anteriormente, com o pH em torno 2,0 fica evidente a melhora na eficiência de remoção de COT, que é evidenciado pela revisão bibliográfica. Além disso, pode-se observar nos gráficos das figuras 16 e 19 com remoções de cor em torno de 55% e COT em torno de 15% que somente com esta alteração no pH ocorrem remoções significativas, mas que não são suficientes para atender as legislações vigentes.

No decorrer da pesquisa foi realizada a medição de cor por dois métodos, descritos na metodologia; o óptico e o outro com a utilização do espectrofotômetro. Entretanto, na etapa de diminuição de pH só foi utilizado o método com utilização do espectrofotômetro, devido a problemas no equipamento óptico, que só foi consertado a tempo de realizar as etapas seguintes.

5.4 Efeito da elevação do pH no efluente do reator biológico aeróbio

Como exposto anteriormente, parte das substâncias húmicas é insolúvel tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. Desse modo, utilizou-se o mesmo procedimento para verificar a eficiência de remoção das substâncias húmicas que se precipitavam, variando a faixa de pH para alcalino. Resolveu-se, nesta etapa, elevar os valores de pH para 10, 11 e 12.

Através do referido procedimento, pôde-se verificar que com o aumento de pH ocorreu à formação de precipitação, mas em relação a os parâmetros analisados os resultados não foram expressivos (conforme. Figuras 20 (a), (b) e (c)).

(a)

(b)

(c)

Figura 20 – Imagens do efeito da elevação do pH do efluente do reator biológico

Observando os ensaios de cor realizados, que estão apresentados no gráfico da figura 21a seguir, fica evidente, nesta etapa, que os resultados não foram satisfatórios, mas, dentro da faixa de pH estudado, os valores mais elevados – em torno de 12,0 – apresentaram condições um pouco melhores que os valores mais baixos de pH – 10,0 e 11,0.

Figura 21 - Resultados das análises de cor e suas respectivas remoções na etapa de elevação do pH

Figura 22 - Resultados das análises de sólidos na etapa de elevação do pH

Diferentemente da etapa anterior, nesta não houve remoções significativas de compostos recalcitrantes com eficiência de remoção de cor em torno de 7,5%, embora a concentração de sólidos nos ensaios tenha sido similar ao apresentado na etapa de diminuição de pH

Isso se deve à característica das substâncias húmicas, que em geral são substâncias aniônicas e, com o aumento de OH^- devido ao aumento de pH, não influencia na desestabilização das partículas coloidais, que não floculam ou formam pequenos flocos que não conseguem precipitar e, por isso, não podem ser removidos do sistema.

Figura 23 - Resultados das análises de COT na etapa de elevação do pH

Figura 24 - Eficiência de remoção das análises de COT na etapa de elevação do pH

Concluiu-se, assim, para esta etapa, que os resultados obtidos – apresentados nos gráficos de figura 24, não foram satisfatórios. Não houve praticamente nenhuma remoção, apenas um pouco de precipitado.

A partir dessas duas etapas, fica evidente que a maior parte das substâncias húmicas presentes no lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente é formado por ácidos húmicos, a fração que precipita em meio ácido e apresenta pouco ácido fúlvico, que precipita em meio básico, como fica evidentes nos gráficos das figuras 23 e 24.

5.5 Análise exploratória da variação do pH seguido da adição de polímeros no efluente do reator biológico aeróbio

A primeira etapa foi realizada no laboratório da Ashland, mesmo na ausência de dados dos parâmetros analisados, para que se fizessem possíveis comparações.

Percebe-se que a adição de dosagens elevadas de polímeros sem alteração do pH não proporcionou uma remoção efetiva de materiais recalcitrantes, conforme pode ser visto nas Figuras 25 de (a) a (d) a seguir.

Figura 25– Imagens do final dos ensaios exploratórios realizado no laboratório da Ashland

Ficou evidente nessa etapa que, sem a variação no pH, não ocorre formação de precipitado. Assim, o polímero não consegue agir fazendo as pontes entre as partículas removendo os compostos recalcitrantes.

Como os resultados não foram satisfatórios, faz-se necessário avaliar as análises a partir da adição de polímero Praestol K 133 L em meio ácido, da adição de polímero Praestol A 3040 L em meio básico, e da adição de coagulante e polímero com correção de pH.

Segundo (MATIS, 2003, p.742) a simples utilização de polieletrólitos sem a presença de coagulantes para o tratamento de lixivados de aterros sanitários atinge uma eficiência de 1 a 15% de remoção de DQO sem a correção de pH evidenciando que a utilização de polímeros sem a adição de coagulantes não atinge remoções satisfatórias.

5.5.1 Resultados da adição de polímero Praestol K 133 L em meio ácido

Como nas etapas anteriores foi verificado que somente a alteração do pH remove parte dos compostos recalcitrantes, fica clara a necessidade de que, para haver melhora na qualidade do efluente, é preciso adicionar produtos como polímeros e/ou coagulantes para melhorar a condição final do efluente.

Nessa etapa foi adicionado polímero em conjunto com redução de pH, para verificar a eficiência deste processo. Para conseguir remoções significativas foram necessárias altas dosagens de polímero.

Portanto, foram testadas variações de pH e em conformidade com a etapa anterior, sendo a melhor condição verificada com pH igual a 2,0, o que evidencia uma condição importante, indicando uma melhor eficiência na condição de pH baixo.

Embora tenham sido conseguidas remoções da ordem de 75% para cor aparente e de 15% de COT, para a melhor dosagem de polímero Praestol K 133 L encontrada que foi de 25mg/l, fica claro que são dosagens muito elevadas, o que torna inviável a utilização na prática. Além disso, mesmo com a melhora em relação à etapa anterior, as características finais ainda não são satisfatórias.

As figuras 26 de (a) a (d), na sequência, mostram o ensaio de *Jar-test* com a adição de polímero Praestol K 133 L em meio ácido.

Figura 26(a), (b), (c) e (d) – Imagens do final dos ensaios de redução do pH do efluente do reator biológico e adição do polímero Praestol K 133 L

Pode-se verificar uma gruma que se forma devido à adição da quantidade elevada de polímeros como fica evidente nas fotos da figura 26 de (a) a (d), mas fica evidente também uma melhora na qualidade do efluente.

A melhora nessa etapa foi possível, porque com a precipitação das substâncias húmicas, devido ao aumento de H^+ , desestabilizando as partículas coloidais e os polímeros puderam agir formando as pontes entre as partículas e, dessa forma, adsorvendo parte dos compostos recalcitrantes melhorando a qualidade final do efluente.

5.5.2 Resultados da adição de polímero Praestol A 3040 L em meio alcalino

Assim como na etapa de elevação do pH, nesta também foi realizado um aumento do mesmo. Entretanto, como, na etapa anterior, houve a formação de pouco precipitado, optou-

se, na sequência, pela adição de polímero Praestol A 3040 L, a fim de que fosse averiguado se a remoção de substâncias recalcitrantes melhorava.

Embora tenha sido feita a adição do polímero, notou-se que não houve melhora significativa nos resultados, mesmo com dosagens elevadas de polímero, o fato fica claro comparando as condições encontradas nesta etapa com a etapa onde somente ocorreu a elevação do pH e com o efluente do reator biológico.

Como observado na fase de elevação, a precipitação de substâncias húmicas foi pouco acentuada, fazendo com que o polímero não conseguisse realizar a ponte entre as partículas, apresentando baixas eficiências de remoção, sendo a cor da ordem de 20% de cor e 7% de COT evidenciando que, as condições operacionais não são eficientes.

5.6 Efeito da diminuição de pH com dosagens fixas de coagulante e variações de adição de polímeros no efluente do reator biológico

Como nas etapas anteriores, houve uma remoção devido às correções de pH e à adição de polímero. Na etapa em questão, realizou-se a junção desses dois procedimentos mais adição de coagulante, a fim de que se pudesse maximizar a remoção de compostos recalcitrantes.

Faust e Aly (1999, p. 223), afirmam que a utilização de polímeros sintéticos e orgânicos no tratamento de água e efluentes, com coagulantes ou auxiliares de coagulação, é eficiente.

Segundo Tatsi *et al.* (2003), foi observado durante a ação combinada de coagulantes e polieletrólitos em lixiviado, o controle de pH resultou em maior eficiência de remoção de matéria orgânica, que em casos sem ajuste de pH, esta constatação também foi obtida por Amaral(2009).

Pôde-se perceber, então, que a junção de todas as etapas aumenta significativamente a remoção desses compostos em relação às etapas anteriores, conforme as indicações presentes na Figura 27.

Figura 27 - Jar teste da etapa dosagem de coagulante com diminuição de pH a 4,0 mais variação de dosagem de polímero com as dosagens iniciando com 0,5; 1,0; 2,0 e 10 mg/l da direita para a esquerda

Pode-se observar que com a ação do coagulante formando os flocos a ação dos polímeros fica maximizada. Assim, tornam-se desnecessárias as altas dosagens de polímeros como ocorreu na etapa anterior onde eram necessárias altas dosagens para se conseguir uma remoção de compostos recalcitrantes significativos.

Além disso, com dosagens menores, o polímero é consumido na sua totalidade, evitando que cadeias de polímeros se formem soltas no efluente, como apresentado na foto referente a uma análise exploratória, em que foram dosadas altas concentrações de polímero.

Figura 28 - Imagens finais do ensaio exploratório com 400mg Fe^{+3} /l com adição de 25 mg/l de Praestol A 3040L, indicando o excesso de polímero presente no efluente final da etapa físico-química

Fica evidente também observando a Figura 30 que a maior parte dos sólidos suspensos são compostos por sólidos voláteis. Isso indica que a maior parte das remoções é composta

por matéria orgânica e a menor parte das substâncias removidas é composta por compostos inorgânicos.

Comparando essa formação de sólidos com o observado na etapa de diminuição de pH podemos observar um aumento, pois com a adição de coagulante a desestabilização das partículas coloidais é muito maior devido às forças iônicas em conjunto. Com o aumento da concentração de H^+ , com a adição de polímeros ocorre o fenômeno da adsorção e a formação das pontes entre as partículas, aumentando o tamanho dos flocos que explica o aumento na quantidade de sólidos.

Figura 29 - Resultados das análises de cor e eficiência de remoção na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L

Figura 30 - Resultados das análises de sólidos na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L

De acordo com as Figuras 29 a 32, em que são mostradas as remoções referentes às análises realizadas, fica evidente que a pequenas dosagens de polímeros tem uma eficiência igual ou melhor que quando se aplicam altas dosagens. É possível observar que a melhor dosagem fica entre 1,0 e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L.

Figura 31 - Resultados das análises de COT na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L.

Figura 32 - Resultados das análise de COT e eficiência de remoção na etapa de diminuição do pH com adição de coagulante cloreto férrico e polímero Praestol A 3040 L

Comparando-se os resultados de COT pode-se observar que a Amaral (2009), obteve valores entre 110 e 150 mg/l, já presente pesquisa obteve valores abaixo de 100 mg/l que comparado com os melhores resultados de Amaral é uma redução significativa em torno de 10% já que ambas as pesquisas utilizaram lixiviado proveniente do mesmo aterro e ambos passaram por um processo biológico antes do físico-químico.

Em (MATIS, 2003, p.741) foi utilizado o coagulante cloreto férrico com adição de polieletrólitos como auxiliares de coagulação e conseguiu atingir remoções entre 50 e 54% de DQO para a adição de 5,0 g/l de Fe^{+3} com a adição de 0,5 g de polieletrólitos sem a correção de pH, enquanto que com somente a adição de coagulante, sem correção de pH, atingiu 20% de remoção de DQO.

No entanto, (MATIS, 2003, p.741), utilizou cloreto férrico com dosagem de 1,5mg Fe^{+3} /l, como coagulante com variação de pH mais adição de polieletrólitos para o tratamento de lixiviado estabilizado sem pré-tratamento biológico com valores médios de DQO de 5350 mg/l, com variações de pH de 10,0 a 12,0 atingiu remoções de cor em torno de 80%.

Também para o lixiviado sem pré-tratamento biológico utilizando processo de coagulação floculação para o aterro de Thessalonikil (Grécia). Com uma concentração inicial de 5690mg/l e a pH 4,8 obteve-se uma remoção de DQO de 56% com uma dosagem de 0,8g/l de FeCl_3 (CHAN, 2005, p.83)

Comparando esses resultados com Amaral (2009) pode-se observar que com o pré-tratamento biológico a eficiência aumenta sensivelmente enquanto nas pesquisas citadas anteriormente as remoções de cor eram da ordem de 80 %. Amaral 2009 conseguiu remoções em torno 95%, apresentando uma eficiência de remoção 15% superior a não utilização de pré-tratamento biológico.

Outro fator importante na utilização de polímeros no processo de tratamento é que o tempo de sedimentação diminui sensivelmente, pois Amaral (2009) utilizava tempos de sedimentação de 24 horas enquanto na corrente pesquisa com 60 minutos praticamente todo precipitado já havia sedimentado.

Dentre as dosagens de 1,0 e 2,0mg/l, fica evidente que ambas apresentaram eficiências muito próximas quando se observa a cor e COT. Sendo assim, é necessária a realização de mais um conjunto de ensaios com estas mesmas dosagens, a fim de definir qual a melhor dosagem de polímero.

5.7 Verificação da melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores

Com intuito de alcançar o melhor resultado para o efluente final, foi utilizado um efluente com adição de etanol para remoção de nitrogênio, seguindo as condições apresentadas na metodologia, seguido da melhor condição encontrada no tratamento físico-químico também seguindo os descritos na metodologia.

Como na etapa anterior não ficou claro qual foi a melhor condição encontrada, se é com 1,0mg/l de polímero ou se é com 2,0 mg/l, repetiu-se o mesmo procedimento da etapa anterior, ao utilizar duas dosagens de polímero.

Figura 33 - Resultados das análises de cor e da eficiência de remoção com redução do pH a 4,0 seguido da dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l com 1,0 mg/l de polímero Praestol A 3040

Figura 34- Resultados das análises de cor e da eficiência de remoção com redução do pH a 4,0 seguido da dosagem de 400mg Fe⁺³/l com 2,0mg/l de polímero Praestol A 3040

Figura 35 - Comparação da eficiência de remoção de cor para as dosagens de 1,0mg/l e 2,0mg/l de polímero Praestol A 3040 L com redução do pH e dosagem de 400mg Fe⁺³/l

Ao compararmos os resultados das análises de cor, podemos observar que a dosagem de 2,0 mg/l de polímero é um pouco mais eficiente na remoção de compostos recalcitrantes, se comparado com a dosagem de 1,0 mg/l, embora se possa observar nos gráficos dos resultados obtidos no espectrofotômetro que a variação dos resultados ficam em parte sobreposta, se observarmos os desvios padrões das amostras, o que já não ocorre pelo método óptico, no qual o desvio padrão foi menor. Isso também pode ser observado nas planilhas no apêndice que a dosagem de 2,0 mg/l de polímero é mais eficiente.

Figura 36 - Formação de sólidos para as dosagens de 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L com diminuição do pH e dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l

Pode-se observar nesta etapa que a maior parte dos sólidos gerados são os volteis, como também foi constatado nas etapas anteriores, indicando que há uma redução dos compostos biodegradáveis no efluente final.

Fica evidente observando as tabelas no apêndice, que a geração de sólidos nesta etapa é entorno de 2,0g/l, enquanto que nas etapas iniciais era de 1,5g/l, o que mostra uma formação de sólidos em torno de 25 % maior, evidenciando a melhora no efluente final, mas também um maior volume de sólidos que necessita de disposição final e que traz implicações para aplicação em escala real.

Figura 37 - Resultados das análises de COT e da eficiência de remoção com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l com 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L

Figura 38 - Comparação dos valores médios de COT para dosagens 1,0 mg/l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l

Os gráficos das figuras 37 e 38 indicam que a redução de compostos de carbono diminui sensivelmente com remoções da ordem de 80% com média de 73,7mg/l de COT, para melhor condição de remoção, que, se comparado com o efluente antes do tratamento biológico, chega a aproximadamente 96% de remoção.

Comparando os resultados obtidos com Maranhão (2007) em que, para primeira etapa o autor ajustou o pH a 8,3 usando dosagens de 0,2 a 0,6g Fe⁺³/l, obtendo baixa eficiência entre 9,5 e 11% de remoção de DQO.

Na sequência, o autor buscou verificar a melhor condição de pH e a melhor dosagem de coagulante cloreto férrico, chegando a o pH ótimo de 3,8 com a melhor dosagem de coagulante de 0,4 g/l com remoções de 78% de cor.

Pode-se observar que a faixa de pH estudada foi a mesma e o resultado de melhor dosagem foi o mesmo obtido por Amaral (2009), que foi de 0,4g/l de Fe⁺³. Fica evidente que a presente pesquisa obteve resultados mais significativos devido à utilização de polieletrólitos que proporcionaram melhor condição de remoção por conta da adsorção e, assim, realizando as pontes entre as partículas, proporcionando uma remoção de cor da ordem de 98%, atingindo valores menores que 100 unidade de PtCo.

Na comparação dos resultados dessa etapa com Amaral (2009), foram obtidos remoções de 95% de cor. Pode-se observar que na presente pesquisa a melhora na remoção de cor foi de cerca de 98% para o espectrofotômetro e de 99% para o método ótico.

Quanto às análises de COT, na qual Amaral (2009) atingiu melhores valores em torno de 110 mg/l, a presente pesquisa conseguiu resultados na melhor condição encontrada com diminuição do pH final a 4,0 adição de 400mg Fe⁺³/l e dosagem de 2,0mg de polímero Praestol A 3040 L a média de 74mg/l de COT, uma redução de quase 33% em relação à Amaral (2009), evidenciando que a utilização de polímeros melhora significativamente para o tratamento físico químico de lixiviado de aterro sanitário

Nessa etapa também foram realizados ensaios de presença de metais presentes no efluente final assim como em Amaral (2009), foram analisados os seguintes elementos: Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, sendo alguns deste elementos como Ag, Cd, Li, apresentaram valores muito baixos e por isso não serão investigados nesta pesquisa.

Desse modo, foram realizados ensaios em duas amostras para verificar a quantidade de metais presentes no efluente final do tratamento físico químico. Na análise realizada no efluente final com a melhor condição de remoção, observou-se a presença das seguintes concentrações dos seguintes elementos.

Tabela 20 - Quantidade de metais presente no efluente do tratamento físico-químico para a melhor condição encontrada

Elemento	Amostra 1 (mg/l)	Amostra 2 (mg/l)	Média (mg/l)
Mn	0.593	0.683	0.638
Fe	176	223	200
Cr	0.167	0.503	0.335
Ba	0.312	0.376	0.344
Zn	0.46	0.483	0.472
Cu	0.369	0.258	0.314
Pb	<0,04	<0,04	<0,04

Comparando as concentrações encontradas na corrente pesquisa com Amaral (2009), que somente as concentrações de Cr, Cu, Pb diminuíram, no restante dos elementos, as concentrações foram maiores, principalmente quando se analisa a concentração de Fe, que é um indício de que uma parte da dosagem de coagulante utilizada não está reagindo, saindo no efluente final.

5.8 Flotatete com a melhor condição de remoção encontrada nas etapas anteriores

No decorrer da pesquisa foi evidenciado nas diversas etapas que o processo de flotação poderia apresentar melhoras nas condições finais para o tratamento de lixiviado pelo método físico-químico e, nessa etapa, foram realizados ensaios, além de diversas análises exploratórias.

Nos testes exploratórios com efluente do reator biológico sem a adição de etanol para analisar se a flotação é uma alternativa interessante para o processo de tratamento do lixiviado, as condições de remoção foram muito próximas às verificadas no processo de sedimentação, exigindo altas taxas de recirculação com pressões elevadas.

Apesar das constatações nos ensaios exploratórios, foram realizados ensaios com o melhor resultado encontrado no tratamento físico-químico, que foi com a adição de etanol no pré-tratamento biológico, seguido da diminuição do pH a 4,0, dosagem de 400mg Fe⁺³/l e seguido de 2,0mg de polímero Praestol A 3040 L.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 39- (a) Equipamento de flotação; (b) remoção de sólidos suspensos pelo sistema de flotação;(c) efluente final da flotação

Pode-se observar pelas fotos mostradas acima que a flotação, a princípio, parece uma alternativa interessante, pois a coloração final do efluente melhora significativamente, mas deve ser ressaltado que, para realizar o processo de flotação, é necessário utilização de água pressurizada, que dilui o efluente e deixa uma falsa idéia de melhora.

Nos ensaios em questão isso deve ser levado em consideração, pois a recirculação foi de 100 %, isto é, foi utilizado o mesmo volume de água que o de efluente, deixando a impressão de uma diminuição de cor significativa.

Figura 40 - Resultados das análises de cor e da eficiência de remoção com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L pelo processo de flotação

Figura 40 - Resultados das análises de COT e da eficiência de remoção com redução do pH seguido da dosagem de 400 mg Fe^{+3} /l e 2,0 mg/l de polímero Praestol A 3040 L pelo processo de flotação

Quando se analisa os dados dos ensaios de flotação desconsiderado o efeito da diluição causado pela recirculação, pode-se observar na Figura 40 referente à cor e Figura 41 referente ao COT, que as remoções obtidas são muito próximas as obtidas nas etapas anteriores.

Com estas análises fica evidente que a utilização de flotação para pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente não é uma alternativa que leve a resultados mais vantajosos em relação aos processos de sedimentação, que é mais simples e exige uma quantidade menor de equipamentos e não necessita de água para o processo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lixiviado de aterro sanitário tem se caracterizado como um efluente de grande potencial poluidor, apresentando abundante quantidade de compostos recalcitrantes, tais como as substâncias húmicas, compostas por cadeias moleculares longas e difíceis de serem quebradas. Diante desse cenário, acentua-se a dificuldade no tratamento desse efluente.

Quanto ao tratamento físico-químico, pode-se apontá-lo como um meio bastante eficiente para a remoção dos compostos recalcitrantes, com remoções de cor e COT de maneira eficiente indicando uma melhora considerável das condições do efluente.

O foco da pesquisa é o enquadramento do efluente do tratamento físico-químico aos padrões de lançamento exigidos por lei, os quais se apresentam na revisão da bibliografia levantada.

Observando-se as Tabelas 6 e 7 onde constam os valores limitantes de diversos parâmetros para um rio classe 2 referentes a resolução CONAMA e comparando-se os resultados da pesquisa com as condições de um curso de água a fim de verificar se os resultados obtidos na pesquisa estão muito longe das características do curso de água do rio classe 2, conforme as Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 - Comparação dos resultados com os parâmetros para um rio classe II

Parâmetros	Melhor condição encontrada	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Condição do curso de água
Cor (Espectrofotômetro)		77	50	105	20	≤ 75 mg/l PtCo
Cor (Óptico)		31	31	31	0	≤ 75 mg/l PtCo
pH		3,65	4,15	3,23	0,36	pH entre 5 a 9
Nitrito (NO ₂ ⁻) (mg/L)		ND	ND	ND	ND	1,0 mg/l
Nitrogênio Amoniacal		ND	ND	ND	ND	3,7 mg N/l
Mn	pH = 4,0, com adição de	0,638	0,593	0,683	0,063	0,5 mg/l
Fe	400mg Fe ⁺³ /l, mais 2,0 mg de	199,5	176,0	223,0	33,23	5,0 mg/l
Cr	polímero (Praestol A 3040 L)	0,335	0,167	0,503	0,238	0,05 mg/l
Ba		0,344	0,312	0,376	0,045	1,0 mg/l
Zn		0,4715	0,460	0,483	0,016	5,0 mg/l
Cu		0,3135	0,258	0,369	0,078	0,013 mg/l
Pb		<0,04	<0,04	<0,04	ND	0.033 mg/l

ND: Não detectado pelo método analítico

Tabela 22 - Comparação dos resultados com os valores máximos permitidos para lançamento em cursos d'água

Parâmetros	Melhor condição encontrada	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Padrões de lançamento	Atendimento a legislação
Nitrogênio Amoniacal		ND	ND	ND	ND	20,0 mg N/l	OK!
Mn		0,638	0,593	0,683	0,063	1,0 mg/l	OK!
Fe		199,5	176,0	223,0	33,23	15,0 mg/l	NÃO
Cr ⁺³	pH = 4,0, com adição de 400mg Fe ⁺³ /l, mais 2,0 mg de	0,335	0,167	0,503	0,238	1,0 mg/l	OK!
Ba	polímero (Praestol A 3040 L)	0,344	0,312	0,376	0,045	5,0 mg/l	OK!
Zn		0,4715	0,460	0,483	0,016	5,0 mg/l	OK!
Cu		0,3135	0,258	0,369	0,078	1,0 mg/l	OK!
Pb		<0,04	<0,04	<0,04	ND	0,5 mg/l	OK!

ND: Não detectado pelo método analítico

Pode-se observar na Tabela 21, que comparando a qualidade do efluente final com as características de um rio classe II, a saída do sistema atinge valores fora do padrão em algumas situações:

1. Uma para condição de cor pelo método do espectrofotômetro, em que o valor a média obtida é muito próximo ao padrão.
2. Outro ponto é o pH já que para a melhor condição de remoção encontrada na pesquisa é necessário diminuir o pH e como a legislação exige valores próximo ao neutro é necessário a elevação do pH adicionando algum composto básico que em termos práticos não apresenta grandes dificuldades para realizar esta alteração para que efluente atenda a legislação.
3. Outros parâmetros que estão acima dos observados para um rio classe II são dos metais Cu, Mn e Cr.

Observando-se a Tabela 22, onde foram comparados os resultados das análises de metais com os valores máximos permitidos para lançamento pode-se observar que somente o elemento ferro ultrapassa o valor limite.

Isso ocorre por que o ferro apesar de ser um metal como os outros é um elemento base do coagulante cloreto férrico (FeCl_3) e como as dosagens de coagulantes utilizadas no decorrer da pesquisa foram muito elevadas, a alta concentração deste elemento indica que uma parte do ferro presente no coagulante não reagiu e se solubilizou no efluente.

Outro parâmetro importante nos padrões de lançamento é a DBO, que na presente pesquisa só é analisada como dado de entrada não sendo medida no efluente final, no entanto a concentração inicial de DBO no tratamento físico-químico com a adição de etanol no tratamento biológico é de cerca de 70 mg/l, sendo uma parte desta removida posteriormente no tratamento físico-químico como pode ser observado nas análises de sólidos e também nas reduções de COT da ordem de 80%.

Portanto, o tratamento físico-químico pelo processo de coagulação-floculação com cloreto férrico e polímero apresenta boas condições para o pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente com processo de nitrificação e desnitrificação.

7. CONCLUSÃO

- Considerando que o processo biológico para tratamento de lixiviado de aterro sanitário remove a matéria orgânica de mais fácil degradabilidade e compostos nitrogenados, deixando no efluente final do sistema biológico uma grande concentração de compostos recalcitrantes assim não sendo suficiente a atender os padrões exigidos para lançamento destes em cursos d'água precisando de um processo complementar de tratamento.
- O pH se mostrou de fundamental importância no tratamento físico-químico, pois para faixas de valores elevadas 10, 11 e 12 os resultados de remoção de cor e COT foram muito baixos, atingindo valores máximos de cerca de 10 % para os dois parâmetros mostrando que tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente em meio alcalino não é satisfatório.
- O tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente obtém bons resultados reduzindo o pH a 2,0 com remoções de 50% de cor e 15% de COT, mostrando que condições ácidas são mais eficientes do que condições alcalinas.
- A alteração de pH seguido da dosagem somente de polímeros se mostrou inviável pois as dosagens necessárias para se conseguir resultados expressivos são muito altas, inviabilizando a utilização devido ao custo elevados dos polímeros.
- A dosagem de coagulante cloreto férrico seguido da dosagem de polímeros com diminuição do pH se mostrou mais eficiente que somente a dosagem de coagulantes na mesma faixa de pH, indicando que o auxiliar de coagulação melhora a eficiência do sistema em pelo menos 26% em relação a remoção de COT.

- O processo físico-químico com diminuição de pH seguido da dosagem de coagulante cloreto férrico e polímero atingiu valores de remoção de 98% de cor e de 80% de COT em comparação com o efluente do tratamento biológico se comparando-se com os valores médios de entrada do reator biológico, a remoção de COT chega a 96%.
- A adição de coagulante cloreto férrico seguido da adição de polímero Praestol A 3040 L com diminuição do pH apresentou uma melhora nas condições de sedimentação comparando com somente a utilização de coagulante.
- O processo de coagulação floculação seguido por flotação não se mostrou mais eficiente que o processo de sedimentação.
- O processo físico-químico para o tratamento de efluente de um reator biológico aeróbio com adição de fonte externa de carbono com a utilização de coagulação-floculação para a utilização de coagulante cloreto férrico com 400mg Fe^{+3} /l e 2,0mg de polímeros Praestol A 3040 L com diminuição de pH a 4,0 se mostrou bem eficiente para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário estudado.

8. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR08419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado pó processo biológico aeróbio**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Hidráulica e Sanitária) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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.

CALLI, B. MERTOGLU, B. INANC, B. **Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives**. Department of Environmental Engineering, MarmaraUniversity, 2005.

CASTAGNOLI, O; MUSMECI, I; ZAVATETIERO, E; CHIRICO, M; Humic substances and humification rate in a municipal refused disposed of in a landfill. **Water, air, & soil pollution**: an international journal of environmental pollution, v. 53, p. 1-12, 1990.

CETESB – COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares**. Apresentado em 2009. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 03 jul. 2009.

CHERNICHARO, C. A. de L. Reatores anaeróbios. 2ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

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 os 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. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução CONAMA nº 397, 03 de abril de 2008. **D.O.U.**, Brasília, de 07 abr. 2008.

CONSTANTINO, L. T. **Ruptura e recrescimento de flocos em água com substâncias húmicas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico**. 2008. 186f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ªed. São Carlos: Ed. Rima, 2005.

EHRING, H.J. **Quality and quantity of sanitary landfill leachate**. Waste Management & Research 1983, (pp. 53-68)

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Chemistry of Water Treatment**. Washington: Lewis Publishers, 1999.

HURT, J. M.; KIM, S. H.; **Combined Adsorption and Chemical Precipitation Process for Pretreatment or Post-Treatment of Landfill Leachate**. New Environment Research Engineering Co., 2000.

IFEANYICHUKWU, M. J. **New Leachate Treatment methods. 2008. 77f.** (Dissertação de mestrado) – Department of Chemical Engineering, Lough University, 2008.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de saneamento básico**. Apresentada em 2000. Disponível em: <www.ibge.org.br>. Acesso em: 10 ago. 2009.

KLIMIUK, E.; KULIKOWSKA, D. **Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors**. Waste Management, 2006. (pp. 1140–1147)

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

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

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. do. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L. P. (Coord.). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26-59. (Projeto PROSAB).

LETTERMAN, R.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. Coagulation and Flocculation. **Water Quality & Treatment American Water Works Association**. McGraw-Hill: New York, 6.1– 6.61, 1999.

LI, H; ZHOU, S-Q; SUN, Y.; P FENG, P; LI, J; **Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant**. Journal of Hazardous Materials, v 172, p. 408 – 41, 2009.

LIANG, Z.; LIU, J. Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 202-212, 2008.

MARANÓN E; CASTRILLON, L; NAVA, Y. F; SÁNCHEZ, A. F; **Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant**. Journal of Hazardous Materials, v. 156, p. 538-544, 2008.

MARTIENSSEN, M.; SHÖPS, R.; **Biological Treatment of leachate from solid waste landfill sites-alterations in the bacterial community during the denitrification process**. Water Research. Vol. 31, N5, páginas 1164-1170, Great Britain: Elsevier Science LTD, 1997.

METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4^a ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. New York: McGraw-Hill, 2003. 1 819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).

MONTGOMERY, J. M. **Water treatment principles design.** John Wiley & Sons: Canadá, 1985.

MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Curitiba, 2005. Universidade Federal do Paraná

QUEIROZ, L. M. **Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/ denitrificação operando um sistema de lodos ativados em bateadas sequenciais .** Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, 2009.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** Dissertação de mestrado, UFRJ, 2004

SILVA, A. C. **Tratamento do percolato de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado.** Dissertação de mestrado, UFRJ, 2002.

SCHOPS, R.; MARTIENSSEN, M. **Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites- alterations in the bacterial community during the denitrification process.** Elsevier Science Ltd: Germany, 1997.

SORMUNEN, K; ETTALA, M; RINTALA, J. Internal leachate quality in a municipal solid waste landfill: vertical, horizontal and temporal variation and impacts of leachate recirculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 601-607, 2008.

SANTOS, H. R. 2006 Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leito expandido e de sistema de lodo ativado e precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação e flotação 216 p + Anexos Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2006.

SOUTO, G. D'A. de B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros** – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“*stripping*”). 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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

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

KATO, M.; VON SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o Sistema de Lodo Ativado. In: MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. (Coord.). **Nutrientes de esgoto sanitário:** utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 174-226.

VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**: edição 2ª edição. v. 3 Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 2002^a, 196 páginas.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados**. 2ª edição. v. 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 2002b, 428 páginas.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª edição. v. 1 Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 2005, 428 páginas.

YABROUDI. S. C. Relatório de Qualificação, (Engenharia Sanitária)-Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo, 2011

Water Treatment Principles and Design. 2a ed. Revisado por JOHN C. CRITTENDEN ; R. RHODES TRUSSELL; KERRY J. HOWE; GEORGE TCHOBANOGLOUS, 2005. 1947p. (John Wiley & Sons, Inc)

APÊNDICE

Resultados das Análises de Laboratório

Tabela 23 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH

Repetição	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Sólidos (g/l)		
		COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	SSV	SSF	SST
1	2,01	421,50		14,00%	4600		46,20%	1,3050	0,2300	1,5350
	2,97	428,90	490	12,49%	6100	8550	28,65%	0,8150	0,2050	1,0200
	3,96	465,00		5,12%	8000		6,43%	0,3550	0,1500	0,5050
2	2,01	407,70		16,81%	4400		48,54%	0,6400	0,0550	0,6950
	2,97	414,10	490	15,51%	6600	8550	22,81%	0,6850	0,0400	0,7250
	3,96	465,50		5,02%	8150		4,68%	0,7750	0,1900	0,9650
3	2,01	402,20		17,94%	3500		59,06%	0,5050	0,1200	0,6250
	2,97	378,60	490	22,75%	4850	8550	43,27%	1,5950	0,4450	2,0400
	3,96	436,80		10,88%	8200		4,09%	1,2760	0,3560	1,6320
4	2,00	415,00		14,52%	2550		62,77%	0,5900	0,1800	0,7700
	2,96	448,90	486	7,54%	4900	6850	28,47%	0,2900	0,1200	0,4100
	4,01	476,40		1,87%	6800		0,73%	0,1700	0,1000	0,2700
5	2,00	409,90		15,57%	2600		62,04%	0,5900	0,1800	0,7700
	2,96	494,80	486	0,00%	4950	6850	27,74%	0,3400	0,1500	0,4900
	4,01	462,70		4,70%	6800		0,73%	0,2200	0,1200	0,3400

Tabela 24 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH

Parâmetros	Unidades	pH	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor	unidptCo	2,01	3259	2550	4600	965	5	55,72%
		2,99	6417	4760	9380	814	5	30,19%
		3,98	8129	6800	10320	725	5	3,33%
COT	mg/l	2,01	411	402	422	7	5	15,77%
		2,99	433	379	495	43	5	11,66%
		3,98	461	437	476	15	5	5,52%
SSV	g/l	2,01	0,7506	0,4700	1,3050	0,3000	12	-----
		2,99	0,4240	0,2300	0,7700	0,1726	9	-----
		3,98	0,8286	0,1700	1,5950	0,5643	7	-----
SSF	g/l	2,01	0,1930	0,0300	0,3560	0,0992	12	-----
		2,99	0,1204	0,0040	0,1800	0,0499	9	-----
		3,98	0,2233	0,0550	0,4450	0,1502	7	-----
SST	g/l	2,01	0,9436	0,5400	1,6320	0,3641	12	-----
		2,99	0,5444	0,3450	0,9500	0,1842	9	-----
		3,98	1,0519	0,2700	2,0400	0,6966	7	-----

Tabela 25 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de aumento do pH

Repetição	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Cor (Óptico) (unid. PtCo)			Sólidos (g/l)		
		COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	SSV	SSF	SST
1	10,13	449,10		0,00%	5450		1,36%	6300		0,00%	0,4400	0,1900	0,6300
	10,98	411,80	445	7,48%	5450	5525	1,36%	6300	6300	0,00%	0,5400	0,2200	0,7600
	11,99	421,70		5,26%	5350		3,17%	6000		4,76%	1,1100	0,5400	1,6500
2	10,13	453,80		0,00%	5475		0,90%	6300		0,00%	0,3900	0,1600	0,5500
	10,98	381,90	445	14,20%	5450	5525	1,36%	6300	6300	0,00%	0,5300	0,2400	0,7700
	11,99	409,50		8,00%	4900		11,31%	6000		4,76%	1,0300	0,5200	1,5500
3	10,13	443,20		0,43%	5500		0,45%	6300		0,00%	0,4500	0,1900	0,6400
	10,98	420,30	445	5,57%	5500	5525	0,45%	6300	6300	0,00%	0,5600	0,2500	0,8100
	11,99	415,10		6,74%	5475		0,90%	6000		4,76%	0,9100	0,4500	1,3600
4	10,14	492,20		0,00%	5725		0,00%	6820		12,00%	0,4100	0,2000	0,6100
	11,05	495,80	468	0,00%	5300	5650	6,19%	6820	7750	12,00%	0,4500	0,2100	0,6600
	12,01	505,70		0,00%	5250		7,08%	6820		12,00%	0,5300	0,2400	0,7700
5	10,14	503,20		0,00%	5575		1,33%	6820		12,00%	0,7000	0,3300	1,0300
	11,05	425,80	468	9,00%	5375	5650	4,87%	6820	7750	12,00%	0,4500	0,2100	0,6600
	12,01	418,50		10,56%	5450		3,54%	6820		12,00%	0,5500	0,2300	0,7800

Tabela 26 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de aumento do pH

Parâmetros	Unidades	pH	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor	unidptCo	10,13	5545	5450	5725	111	5	0,81%
		11,01	5415	5300	5500	78	5	2,85%
		12,00	5285	4900	5475	233	5	5,20%
Cor (Óptico)	unidptCo	10,13	6508	6300	6820	285	5	4,80%
		11,01	6508	6300	6820	285	5	4,80%
		12,00	6328	6000	6820	449	5	7,66%
COT	mg/l	10,13	468	443	503	27	5	0,09%
		11,01	427	382	496	42	5	7,25%
		12,00	434	410	506	40	5	6,11%
SSV	g/l	10,13	0,7311	0,3900	1,2700	0,3273	10	-----
		11,01	0,6598	0,3800	1,0900	0,2624	10	-----
		12,00	1,0813	0,3700	1,6200	0,3865	15	-----
SSF	g/l	10,13	0,3054	0,1600	0,5500	0,1451	10	-----
		11,01	0,2946	0,2100	0,4900	0,1111	10	-----
		12,00	0,5336	0,1900	0,7900	0,1725	15	-----
SST	(g/l)	10,13	1,1889	0,5500	1,8100	0,4932	10	-----
		11,01	0,9544	0,5900	1,5800	0,3726	10	-----
		12,00	1,5953	0,5600	2,4100	0,5680	15	-----

Tabela 27 - Valore encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais coagulante Praestol A 3040 L

Repetição	Praestol A 3040 L (mg/l)	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Cor (Óptico) (unid. PtCo)			Sólidos (g/l)		
			COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	SSV	SSF	SST
1	0,5	2,89	115,60		75,29%	510		90,97%	310		96,00%	1,5700	0,6300	2,2000
	1	2,84	104,80	468	77,60%	420	5650	92,57%	310	7750	96,00%	1,5700	0,6100	2,1800
	2	2,79	107,90		76,94%	415		92,65%	310		96,00%	1,4800	0,5900	2,0700
	10	2,77	105,30		77,50%	425		92,48%	310		96,00%	1,7300	0,7500	2,4800
2	0,5	2,68	103,20		75,44%	520		88,73%	434		91,25%	1,3600	0,3800	1,7400
	1	2,68	102,60	420	75,58%	400	4613	91,33%	434	4960	91,25%	1,4200	0,7200	2,1400
	2	2,68	97,33		76,84%	270		94,15%	372		92,50%	1,5800	0,6600	2,2400
	10	2,68	108,80		74,11%	250		94,58%	372		92,50%	1,5000	0,2300	1,7300
3	0,5	2,84	93,39		77,77%	540		88,29%	558		88,75%	1,2700	0,4600	1,7300
	1	2,82	96,82	420	76,96%	470	4613	89,81%	496	4960	90,00%	2,6100	0,4900	3,1000
	2	2,92	97,55		76,78%	380		91,76%	496		90,00%	1,2900	0,7100	2,0000
	10	2,80	94,09		77,61%	460		90,03%	496		90,00%	1,4200	0,3300	1,7500
4	0,5	2,84	93,47		77,76%	450		90,24%	496		90,00%	1,4500	0,6500	2,1000
	1	2,82	90,66	420	78,42%	445	4613	90,35%	310	4960	93,75%	1,5800	0,7000	2,2800
	2	2,92	90,98		78,35%	375		91,87%	248		95,00%	1,3900	0,5800	1,9700
	10	2,87	92,77		77,92%	380		91,76%	248		95,00%	1,4100	0,5900	2,0000
5	0,5	2,85	103,40	420	75,39%	430	4613	90,68%	310	4960	93,75%	1,4700	0,7000	2,1700
	1	2,78	100,30		76,13%	450		90,24%	310		93,75%	1,4700	0,6700	2,1400
	2	2,62	98,65	348	71,65%	755	4675	83,85%	930	5270	82,35%	1,1000	0,5200	1,6200
	10	2,74	101,20		70,92%	685		85,35%	930		82,35%	0,9000	0,4800	1,3800

Tabela 28 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais coagulante Praestol A 3040 L

Parâmetros	Dosagem Polímero (mg/l)	pH	Valores médios (mg/L)	Valores mínimos (mg/L)	Valores máximos (mg/L)	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor (unid. PtCo)	0,5	2,82	490	430	540	47	5	89,91%
	1,0	2,79	437	400	470	27	5	90,86%
	2,0	2,79	439	270	755	185	5	90,86%
	10,0	2,77	440	250	685	158	5	90,84%
Cor (Óptico) (unid. PtCo)	0,5	2,82	422	310	558	111	5	91,95%
	1,0	2,79	372	310	496	88	5	92,95%
	2,0	2,79	471	248	930	272	5	91,17%
	10,0	2,77	471	248	930	272	5	91,17%
COT (mg/l)	0,5	2,82	102	93	116	9	5	76,33%
	1,0	2,79	99	91	105	6	5	76,94%
	2,0	2,79	98	91	108	6	5	76,11%
	10,0	2,77	100	93	109	7	5	75,61%
SSV (g/l)	0,5	2,82	1,4240	1,2700	1,5700	0,1139	5	-----
	1,0	2,79	1,7300	1,4200	2,6100	0,4965	5	-----
	2,0	2,79	1,3680	1,1000	1,5800	0,1843	5	-----
	10,0	2,77	1,3920	0,9000	1,7300	0,3038	5	-----
SSF (g/l)	0,5	2,82	0,5640	0,3800	0,7000	0,1369	5	-----
	1,0	2,79	0,6380	0,4900	0,7200	0,0926	5	-----
	2,0	2,79	0,6120	0,5200	2,7900	0,0842	5	-----
	10,0	2,77	0,4760	0,2300	0,7500	0,2061	5	-----
SST (g/l)	0,5	2,82	1,9880	1,7300	2,2000	0,2338	5	-----
	1,0	2,79	2,3680	2,1400	3,1000	0,4132	5	-----
	2,0	2,79	1,9800	1,6200	1,9800	0,2268	5	-----
	10,0	2,77	1,8680	1,3800	2,4800	0,4071	5	-----

Tabela 29 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais coagulante 1,0 mg/l dePraestol A 3040 L

Repetição	Praestol A 3040 L (mg/l)	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Cor (Óptico) (unid. PtCo)		
			COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção
1	1,0	3,03	84,50		78,17%	240		93,64%	62		98,75%
2		3,9	76,33		80,28%	95		97,48%	47		99,06%
3		4,7	91,09	387	76,46%	90	3775	97,62%	47	4960	99,06%
4		4,73	83,65		78,39%	75		98,01%	31		99,38%
5		3,67	78,11		79,82%	90		97,62%	47		99,06%

Tabela 30 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais 1,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L

Parâmetros	Unidades	pH	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor	unidPtCo	4,01	118	75	240	68,61	5	96,87%
Cor (óptico)	unidPtCo	4,01	47	31	62	10,96	5	99,06%
COT	mg/l	4,01	82,7	76,3	91,1	5,83	5	78,62%
SSV	g/l	4,01	1,44	1,36	1,53	0,08	5	-----
SSF	g/l	4,01	0,75	0,75	0,83	0,05	5	-----
SST	g/l	4,01	2,19	2,06	2,36	0,12	5	-----

Tabela 31 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais coagulante 2,0 mg/l de Praestol A 3040 L

Repetição	Praestol A 3040 L (mg/l)	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Cor (Óptico) (unid. PtCo)		
			COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção
1	2,0	3,86	73,28		81,06%	75		98,01%	31		99,38%
2		4,15	75,07		80,60%	50		98,68%	31		99,38%
3		3,46	72,83	387	81,18%	70	3775	98,15%	31	4960	99,38%
4		3,23	77,48		79,98%	105		97,22%	31		99,38%
5		3,54	70,00		81,91%	85		97,75%	31		99,38%

Tabela 32 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais 2,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L para separação dos sólidos

Parâmetros	Unidades	pH	Valores médios	Valores mínimos	Valores máximos	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor	unidPtCo	3,65	77	50	105	20	5	97,96%
Cor (óptico)	unidPtCo	3,65	31	31	31	0	5	99,38%
COT	mg/l	3,65	73,7	70,0	77,5	3	5	80,95%
SSV	g/l	3,65	1,3540	1,1900	1,3540	0,1115	5	-----
SSF	g/l	3,65	0,6660	0,5800	0,7300	0,0789	5	-----
SST	g/l	3,65	2,0200	1,7700	2,2200	0,1731	5	-----

Tabela 33 - Valores encontrados nos ensaios na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais coagulante 2,0 mg/l de Praestol A 3040 L com a utilização do flota teste

Repetição	Praestol A 3040 L (mg/l)	pH	COT (mg/l)			Cor (Espectrofotômetro) (unid. PtCo)			Cor (Óptico) (unid. PtCo)		
			COT _f	COT _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção	Cor _f	Cor _i	% Remoção
1	2	2,85	232,00	348	33,33%	940	3720	75,90%	868	3720	76,67%
2		2,78	244,96		29,61%	1080		72,31%	868		76,67%
3		2,62	232,00		33,33%	1050		73,08%	868		76,67%
4		2,74	232,00		33,33%	1010		74,10%	868		76,67%

Tabela 34 - Estatística básica dos resultados dos parâmetros analisados na etapa de redução do pH, com adição de 400 mg Fe⁺³/l mais 2,0 mg/l de coagulante Praestol A 3040 L com a utilização do flota teste para separação dos sólidos

Parâmetros	Unidades	pH	Valores médios (mg/L)	Valores mínimos (mg/L)	Valores máximos (mg/L)	Desvio padrão	Número de Amostras	Remoção média
Cor	unidPtCo	2,75	1020	940	1080	61	4	73,85%
Cor (óptico)	unidPtCo	2,75	868	868	868	0	4	76,67%
COT	mg/l	2,75	235	232	245	6	4	32,40%

ANEXO

Caracterização dos polímeros utilizados

Apesar de, nos testes exploratórios, terem sido usados diversos polímeros, foram escolhidos somente dois para a utilização na pesquisa. As especificações referentes a eles estão listadas abaixo.

Polímero Praestol K 133L

- Preparado: Copolímero aquoso de acrilamida e derivado catiônico de ácido acrílico em emulsão de hidrocarbonetos alifáticos.

Composição e informações sobre os ingredientes

- Natureza química: emulsão de copolímero orgânico.
- Estado físico: líquido.
- Forma: emulsão.
- Cor: leitoso a levemente amarelado.
- Odor: semelhante à parafina.
- pH: aprox 3,7 a 10g/l (20°C).

Propriedades físico-químicas

- Temperaturas específicas ou faixas de temperaturas nas quais ocorrem mudanças de estado físico.
 - ✓ Ponto de ebulição: início a 98°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Ponto de fusão: <-15°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Ponto de fulgor: >100°C (DIN EN 22719), (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Temperatura de auto-ignição: >100°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Limites de explosividade superior/inferior: produto não explosivo.
- Pressão de vapor: < 35 hPa a 20°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Densidade: aprox. 1,03 g/cm³.
- Solubilidade: solúvel em água, com forte aumento da viscosidade em função do aumento da concentração do produto.

- Viscosidade dinâmica: 1.000 – 4.000 mPas (20°C).
- Teor de Solvente: aprox. 25%.

Informações ecológicas

- Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto Persistência / Degradabilidade:

- DBO: 240 mg O₂ / g, método DEV H 51 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- DQO: 1160 mg O₂ / g, método DEV H 41 / DIN 38 409 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Comportamento esperado: em face da sua estrutura de alto polímero, este produto não é suscetível a uma degradação biológica relevante. O produto apresenta taxa de eliminação elevada nas estações de depuração biológica, fixando-se aos lodos ativados.

Ecotoxicidade

- Toxicidade para peixes LC₅₀ > 1 – 10 mg/l – tempo de exposição 96 h – Método OECD 203 (Fonte:MSDSAshlandGmbH).
- Toxicidade para dáfnia EC₅₀ > 10 mg/l – tempo de exposição 48 h – Método OECD 202 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).

Polímero Aniônico: Praestol A 3040 L

- Preparado: Copolímero aquoso de acrilamida e acrilato de sódio em emulsão de hidrocarbonetos alifáticos.

Composição e informações sobre os ingredientes

- Estado físico: líquido.
- Forma: emulsão.
- Cor: leitoso a levemente amarelado.
- Odor: semelhante à parafina.
- pH: aprox 8 a 20g/l (20°C).

Propriedades físico-químicas

- Temperaturas específicas ou faixas de temperaturas nas quais ocorrem mudanças de estado físico.
 - ✓ Ponto de ebulição: início a 96°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Ponto de fusão: <-5°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Ponto de fulgor: >100°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - ✓ Temperatura de autoignição: >100°C (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Limites de explosividade superior/inferior: produto não explosivo.
- Densidade: aprox. 1,03 g/cm³.
- Solubilidade: solúvel em água, com forte aumento da viscosidade em função do aumento da concentração do produto.
- Viscosidade dinâmica: 500 – 4.000 mPas (20°C).
- Teor de Solvente: aprox. 25%.

Informações ecológicas

- Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto Persistência / Degradabilidade:
 - DBO: ~ 470 mg O₂ / g, método DEV H 51 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
 - DQO: ~ 1020 mg O₂ / g, método DEV H 41 / DIN 38 409 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).

- Comportamento esperado: em face da sua estrutura de alto polímero, este produto não é suscetível a uma degradação biológica relevante. O produto apresenta taxa de eliminação elevada nas estações de depuração biológica, fixando-se aos lodos ativados.

Ecotoxicidade

- Toxicidade para peixes LC50 ~ 175 mg/l – exposição 96 h – Método OECD 203 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Toxicidade para bactérias *Ps. putida* EC50 > 2500 mg/l – exposição 24 h – Método DEV L 8 (Fonte: MSDS AshlandGmbH).
- Toxicidade para bactérias MHK > 2500 mg/l (Fonte: MSDS AshlandGmbH).