# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

# ANDRÉ GRANZOTTO GEWEHR

# TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DE LIXIVIADO BRUTO DE ATERRO SANITÁRIO COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO EM REATOR SEQUENCIAL EM BATELADA

Orientador: Luiz Fernando de Abreu Cybis

Porto Alegre julho 2012

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

# ANDRÉ GRANZOTTO GEWEHR

# TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DE LIXIVIADO BRUTO DE ATERRO SANITÁRIO COM E SEM PRÉ-TRATAMENTO BIOLÓGICO EM REATOR SEQUENCIAL EM BATELADA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do titulo de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Luiz Fernando de Abreu Cybis

### Banca Examinadora:

Prof. Antônio Domingues Benetti IPH/UFRGS

Prof. Gino Roberto Gehling IPH/UFRGS

Prof. Luciano Matos Queiroz Escola Politécnica/UFBA

Porto Alegre, julho de 2012

A utopia está lá no horizonte. Aproximo-me dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar

Eduardo Galeano

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Luiz e Sandra, pelo apoio e confiança ao longo da minha vida. Eles foram os verdadeiros incentivadores e financiadores deste trabalho.

Aos meus irmãos, Matheus e Juliano.

À minha namorada, Priscila, por sempre estar ao meu lado, me motivando e incentivando a seguir até o fim.

Ao Prof. Luiz Fernando Cybis, orientador deste trabalho, pela ideia inicial, incentivo, auxílio às atividades e sua dedicação e apoio.

Ao meu colega de pesquisa, Eduardo Fleck, que foi mais meu co-orientador do que colega de pesquisa, por ter me ajudado imensamente com toda a sua experiência na área.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, especialmente ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas pela excelência do ensino.

Aos técnicos do laboratório de saneamento do IPH, Susan, Mara, Tiago e Vera, pelo auxílio nos momentos quando não tínhamos reagentes e equipamentos para trabalhar.

A FINEP pelo financiamento desta pesquisa e ao CNPq pela disponibilização de bolsa de mestrado.

A COMPANHIA RIOGRANDENSE DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS (CRVR) (ex-SIL SOLUÇÕES AMBIENTAIS), em especial ao engenheiro e colega de pesquisa, Eziquiel Danielsson, pelo fornecimento do lixiviado.

Agradeço aos meus colegas de IPH, Jones Souza da Silva, Lário Moisés Luis Herculano, Felipe Kruger Leal e Danieli Ledur Kist.

Aos colegas de pesquisa, Leonardo Sanchotene Quintela, Viviane Juliano e Cladinara Roberts Sarturi, por terem me auxiliado com as análises e o desenvolvimento do trabalho.

#### **RESUMO**

A forma de tratamento e destinação final ainda mundialmente preponderante para os resíduos sólidos urbanos é o aterro sanitário, método que gera, além de uma massa sólida residual, parcialmente estabilizada, subprodutos finais líquidos e gasosos. O efluente líquido, conhecido como lixiviado, necessita tratamento específico, devido a sua elevada nocividade ao meio ambiente, em função, principalmente, de suas elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e de matéria orgânica, em elevado percentual, recalcitrante. O presente trabalho avaliou em escala de bancada o tratamento, via processo físico-químico, através de coagulação-floculação, de lixiviado bruto proveniente de aterro sanitário Central de Resíduos do Recreio (operado pela Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos), desprovido de qualquer tratamento prévio, e de lixiviado pré-tratado biologicamente em reatores sequenciais em batelada (RSB). Para o processo de coagulação-floculação foram testados os coagulantes policloreto de alumínio (PAC), cloreto férrico, sulfato férrico e tanino. Sucessivas etapas foram planejadas para a determinação de dosagem e ajuste de pH ótimos, para cada coagulante empregado, e para a verificação da influência de tempos e gradientes de misturas, bem como foi testada a aplicação de polímeros auxiliares de floculação. As variáveis resposta utilizadas para o monitoramento e a avaliação de eficiências foram a cor verdadeira, turbidez (com e sem prévia filtração), DQO, volume de lodo gerado e pH. O uso de reator sequencial em batelada objetivou nitrificação/desnitrificação convencional das elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e eventual oxidação de matéria carbonácea. Verificou-se que os diferentes tempos e gradientes de mistura testados, assim como a utilização de polímeros auxiliares, não produziram impactos nos resultados. Os coagulantes inorgânicos apresentaram elevadas eficiências de remoção, com destaque para o cloreto férrico, o qual na dosagem de 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L e ajuste inicial de pH em 6,2 removeu 98% da cor verdadeira e da turbidez filtrada, 63% da DQO, 40% da DBO<sub>5</sub>, e 88% de turbidez não filtrada do lixiviado bruto. Apesar da recalcitrância de considerável fração da matéria orgânica do lixiviado, o RSB2 removeu 40% da DQO e 60% da DBO<sub>5</sub> originais. A coagulação-floculação do efluente do RSB2 necessitou inferiores dosagens dos coagulantes em relação ao processo com lixiviado bruto. O cloreto férrico, em dosagem ótima de 826 mgFe<sup>+3</sup>/L e ajuste de pH em 6,3, removeu 95% da cor, 77% da DQO, 82% da DBO<sub>5</sub>, 94% da turbidez filtrada e 92% da turbidez não filtrada. Concluiu-se por elevada viabilidade técnica do processo de coagulação-floculação para o lixiviado com e sem pré-tratamento, a partir da otimização das condições de contorno do processo. O pré-tratamento em RSB, quando utilizado controle de pH, demonstrou grande potencial para nitrificação/desnitrificação e oxidação de significante parcela da matéria carbonácea do lixiviado bruto.

Palavras-chave: lixiviado; coagulação-floculação; reator sequencial em batelada; prétratamento.

#### **ABSTRACT**

The form of treatment and disposal still prevalent worldwide for solid waste is the landfill, a method that generates, in addition to a solid mass residual partially stabilized, liquid and gas end products. The effluent liquid, known as leachate, requires specific treatment, due to its high harmfulness to the environment, due mainly to its high concentrations of ammonia nitrogen and organic matter in high percentage, recalcitrant. This study evaluated the treatment on bench scale, via physico-chemical process, by coagulation-flocculation, of raw leachate from Central de Resíduos do Recreio landfill (operated by Companhia Riograndense de Valorização de Resíduos), devoid of any previous treatment, and biologically pretreated leachate reactors in sequential batch reactors (SBR). For the process of flocculationcoagulation were tested polyaluminum chloride (PAC), ferric chloride, ferric sulfate and tannin. Successive stages were designed for determining dosage and optimum pH adjustment for each coagulant employed and for verifying the influence of times and gradients mixtures, as well as tested in the application of polymers flocculation auxiliaries. The answers used for parametric monitoring and evaluation of efficiencies were the true color, turbidity (with and without prior filtration), COD, sludge volume and pH. The use of sequential batch reactor aimed conventional nitrification/denitrification of the high concentrations of ammonia nitrogen and eventual oxidation of carbonaceous matter. It was found that the different gradients and mixing times tested, as well as the use of auxiliary polymers, did not produce impact on the results. The inorganic coagulants showed high removal efficiencies, especially ferric chloride, which at a dose of 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L and initial pH adjusted to 6.2, removed 98% of the true color and filtered turbidity, 63% of COD, 40% of BOD<sub>5</sub> and 88% of unfiltered turbidity. Despite the considerable fraction of the recalcitrance of organic matter in the leachate, the SBR2 removed 40% of COD and 60% of BOD<sub>5</sub> of the original. The coagulationflocculation of the effluent from SBR2 required lower dosages of coagulants in relation to the similar process with raw leachate. Ferric chloride in optimum dosage of 826 mgFe<sup>+3</sup>/L and adjusting pH to 6.3, removed 95% of color, 77% of COD, 82% of BOD<sub>5</sub>, 94% of the filtered turbidity and 92% of unfiltered turbidity. It was concluded by high technical feasibility of the process of flocculation-coagulation for the leachate with and without pre-treatment, based on the optimization of the boundary conditions of the process. The pre-treatment with SBR, when pH control, demonstrated high potential for nitrification/denitrification and oxidation of a significant portion of the carbonaceous of the raw leachate.

Keywords: landfill leachate; coagulation-flocculation; sequential batch reactor; pre-treatment.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo teórico da formação de líquidos percolados em aterros sanitários
Figura 2: Rota de caracterização para o projeto e avaliação do sistema de tratamento do lixiviado ou outro efluente
Figura 3: Configuração esquemática da dupla camada elétrica
Figura 4: Ciclo operacional do reator sequencial em batelada (RSB)
Figura 5: Ciclo do nitrogênio
Figura 6: Variação do número de oxidação do nitrogênio durante o processo de nitrificação/desnitrificação
Figura 7: Aterro sanitário da Central de Resíduos do Recreio – CRR
Figura 8: Lagoa de armazenamento de lixiviado do aterro CRR
Figura 9: Equipamento para testes de jarros (Jar-test) da marca Alfakit
Figura 10: Fluxograma dos ensaios de coagulação-floculação
Figura 11: Equipamento para testes de jarros (Jar-test) da marca Nova Ética
Figura 12: Reatores sequenciais em batelada utilizados no experimento
Figura 13: Desenho esquemático dos RBSs utilizados no experimento
Figura 14: Ciclo de aclimatação da biomassa
Figura 15: Ciclo dos RSBs após aclimatação
Figura 16: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de PAC aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 17: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando PAC com dosagem de 2000 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L
Figura 18: Resultados da etapa 3, aplicação do PAC para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita
Figura 19: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando PAC para o lixiviado bruto
Figura 20: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o PAC para o lixiviado bruto
Figura 21: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o PAC para o lixiviado bruto
Figura 22: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o PAC para o lixiviado bruto
Figura 23: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o PAC com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2
Figura 24: Resultados da última etapa utilizando PAC, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto

Figura 25: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de cloreto férrico aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 26: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando cloreto férrico com dosagem de 1033 mgFe <sup>+3</sup> /L
Figura 27: Resultados da etapa 3, aplicação do cloreto férrico para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita
Figura 28: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando cloreto férrico para o lixiviado bruto
Figura 29: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto
Figura 30: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto
Figura 31: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto
Figura 32: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o cloreto férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2
Figura 33: Resultados da última etapa utilizando cloreto férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 34: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de sulfato férrico aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 35: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando sulfato férrico com dosagem de 1000 mgFe <sup>+3</sup> /L
Figura 36: Resultados da etapa 3, aplicação do sulfato férrico para o lixiviado bruto er uma faixa de dosagens restrita
Figura 37: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando sulfato férrico para o lixiviado bruto
Figura 38: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto
Figura 39: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto
Figura 40: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto
Figura 41: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,0
Figura 42: Resultados da última etapa utilizando sulfato férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 43: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de tanino aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 44: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando tanino com dosagem de 6000 mg/L

Figura 45: Resultados da etapa 3, aplicação do tanino para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita
Figura 46: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando tanino para o lixiviado bruto
Figura 47: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o tanino para o lixiviado bruto
Figura 48: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o tanino para o lixiviado bruto
Figura 49: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o tanino para o lixiviado bruto
Figura 50: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o tanino com ajuste de pH do lixiviado bruto em 5,4
Figura 51: Resultados da última etapa utilizando tanino, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto
Figura 52: Comparação de remoção de turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, entre os coagulantes utilizados para o lixiviado bruto
Figura 53: Comparação de remoções de DQO e DBO <sub>5</sub> , entre os coagulantes utilizados para coagulação-floculação do lixiviado bruto
Figura 54: Registro fotográfico dos sobrenadantes filtrados provenientes dos derradeiros ensaios de coagulação-floculação
Figura 55: Temperatura e oxigênio dissolvido nos reatores ao longo dos dias de operação
Figura 56: Concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto nos reatores
Figura 57: Relação entre o pH e a alcalinidade para água saturada com CO <sub>2</sub> do ar e com o dobro e dez vezes a concentração de saturação
Figura 58: Valores de pH no RSB1, no afluente e nos efluente da fase aeróbia e da fase anóxica
Figura 59: Valores de pH no RSB2, no afluente e nos efluente da fase aeróbia e da fase anóxica
Figura 60: Perfil temporal do pH no ciclo 112 na fase aeróbia no RSB2
Figura 61: Alcalinidade do RSB1 ao longo do experimento
Figura 62: Alcalinidade do RSB2 ao longo do experimento
Figura 63: Concentrações de nitrogênio amoniacal antes e após os ciclos do reator RSB1 e conversões
Figura 64: Concentrações das formas de nitrogênio no início dos ciclos do reator RSB1
Figura 65: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases aeróbias do reator RSB1
Figura 66: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases anóxicas do reator RSB1

Figura 67: Concentrações de nitrogênio total em diversas etapas do ciclo do reator RSB1 e remoções totais de nitrogênio	
Figura 68: Taxa volumétrica e eficiência de nitrificação ao longo do período de operação do reator RSB1	
Figura 69: Taxa volumétrica e eficiência de desnitrificação ao longo do período de operação do reator RSB1	
Figura 70: Concentração e conversão de nitrogênio amoniacal antes e depois do ciclo do RSB2	
Figura 71: Concentrações das formas de nitrogênio no início dos ciclos do reator RSB2	·····
Figura 72: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases aeróbias do reator RSB2	
Figura 73: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases anóxicas do reator RSB2	
Figura 74: Concentrações de nitrogênio total em diversas etapas do ciclo do reator RSB1 e remoções totais de nitrogênio	
Figura 75: Taxa volumétrica e eficiência de nitrificação ao longo do período de operação do reator RSB2	
Figura 76: Taxa volumétrica e eficiência de desnitrificação ao longo do período de operação do reator RSB2	
Figura 77: Concentrações de DQO afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB1	
Figura 78: Concentrações de DBO <sub>5</sub> afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB1	
Figura 79: Concentrações de DQO afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB2	
Figura 80: Concentrações de DBO5 afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB1	
Figura 81: Razão DBO <sub>5</sub> /DQO do lixiviado bruto e dos efluentes dos reatores RSB1 e RSB2 ao longo dos ciclos de operação	
Figura 82: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de PAC aplicadas ao efluent do RSB2	
Figura 83: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando PAC com dosagem de 1500 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	
Figura 84: Resultados da etapa 3, aplicação do PAC para o efluente do RSB2 em um faixa de dosagens restrita	
Figura 85: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando PAC para o efluente do RSB2	
Figura 86: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o PAC com ajuste de p do efluente do RSB2 em 7,5	

Figura 87: Resultados da última etapa utilizando PAC, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2
Figura 88: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de cloreto férrico aplicadas ao efluente do RSB2
rigura 89: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico com dosagem de 689 mgFe <sup>+3</sup> /L
rigura 90: Resultados da etapa 3, aplicação do cloreto férrico para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita
Figura 91: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando cloreto férrico para o efluente do RSB2
Figura 92: Sobrenadante do último ensaio utilizando o cloreto férrico com pH do efluente do RSB2 igual a 6,3
Figura 93: Resultados da última etapa utilizando cloreto férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2
Figura 94: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de sulfato férrico aplicadas ao efluente do RSB2
rigura 95: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando sulfato férrico com dosagem de 1000 mgFe <sup>+3</sup> /L
rigura 96: Resultados da etapa 3, aplicação do sulfato férrico para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita
rigura 97: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando sulfato férrico para o efluente do RSB2
Figura 98: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,0
rigura 99: Resultados da última etapa utilizando sulfato férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2
Figura 100: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de tanino aplicadas ao efluente do RSB2
Figura 101: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando tanino com dosagem de 8000 mg/L
rigura 102: Resultados da etapa 3, aplicação do tanino para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita
rigura 103: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando tanino para o efluente do RSB2
rigura 104: Sobrenadante obtidos no último ensaio utilizando o tanino com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 5,5
Figura 105: Resultados da última etapa utilizando tanino, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2
rigura 106: Comparação de remoção de turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, entre os coagulantes utilizados para o efluente do RSB2

Figura 107: Comparação de remoções de DQO e DBO5, entre os coagulantes	
utilizados para coagulação-floculação do efluente do RSB2	146
Figura 108: Registro fotográfico dos sobrenadantes filtrados provenientes dos	
derradeiros ensaios de coagulação-floculação	147

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificações dos lixiviados relacionadas à idade do aterro	,
Tabela 2: Principais mecanismos atuantes na coagulação	
Tabela 3: Parâmetros com as melhores eficiências estudadas por Máximo (2007)	
Tabela 4: Melhores resultados obtidos por Marañon e outros autores (2008 e 2009) com lixiviado jovem e antigo	•
Tabela 5: Descrição dos períodos em um reator sequencial em batelada	4
Tabela 6: Estado de oxidação para algumas formas de nitrogênio	4
Tabela 7: Resultados da utilização de RSB para o tratamento de lixiviado, por diversos autores	(
Tabela 8: Lixiviado utilizado por Yuan e Wang (2010)	(
Tabela 9: Lixiviado utilizado por Kaczorek e Ledakowicz (2006)	(
Tabela 10: Coagulantes utilizados no experimento	(
Tabela 11: Desenvolvimento dos testes de jarros	(
Tabela 12: Polieletrólitos utilizados no experimento	,
Tabela 13: Ciclos de operação e porcentagem de lixiviado e esgoto sanitário	,
Tabela 14: Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas metodologias	,
Tabela 15: Principais características físico-químicas do lixiviado do aterro da Central de Resíduos do Recreio ao longo dos cinco meses de monitoramento	;
Tabela 16: Resultados da coagulação-floculação utilizando o PAC com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2	;
Tabela 17: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-floculação de lixiviado bruto utilizando PAC e ajuste inicial de pH em 6,2	;
Tabela 18: Resultados da coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2	
Tabela 19: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de lixiviado bruto utilizando cloreto férrico e ajuste inicial de pH em 6,2	•
Tabela 20: Resultados da coagulação-floculação utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2	
Tabela 21: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de lixiviado bruto utilizando sulfato férrico e ajuste inicial de pH em 6,0	9
Tabela 22: Resultados da coagulação-floculação utilizando o tanino com ajuste de pH do lixiviado bruto em 5,4	10
Tabela 23: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de lixiviado bruto utilizando tanino e ajuste inicial de pH em 5.4	10

Гаbela 24: Médias e erros-padrão da cor e turbidez não filtrada para os tempos e gradientes de mistura dos coagulantes utilizados para o lixiviado bruto
Гabela 25: Dosagens e ajustes de pH ótimos verificados no estudo para o lixiviado bruto
Γabela 26: Resultados analíticos referentes ao lixiviado bruto e sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação para os melhores ajustes aplicados para cada coagulante
Γabela 27: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos pelo tratamento do lixiviado bruto utilizando os coagulantes testados em dosagens e ajustes de pH ótimos
Γabela 28: Principais características físico-químicas do efluente proveniente do RSB2 entre os ciclos 100 e 130
Γabela 29: Resultados da coagulação-floculação utilizando o PAC com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 7,5
Γabela 30: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação do efluente do RSB2 utilizando PAC e ajuste inicial de pH em 7,5
Γabela 31: Resultados da coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,3
Γabela 32: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico e ajuste inicial de pH em 6,3
Γabela 33: Resultados da coagulação-floculação utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,0
Γabela 34: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de lixiviado bruto utilizando sulfato férrico e ajuste inicial de pH em 6,0
Γabela 35: Resultados da coagulação-floculação utilizando o tanino com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 5,5
Γabela 36: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação- floculação de lixiviado bruto utilizando tanino e ajuste inicial de pH em 5,5
Γabela 37: Dosagens e ajustes de pH ótimos verificados no estudo para o efluente do RSB2
Γabela 38: Resultados analíticos referentes ao efluente do RSB2 e sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação para os melhores ajustes aplicados para cada coagulante
Γabela 39: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos pelo tratamento do efluente do RSB2 utilizando os coagulantes testados em dosagens e ajustes de pH ótimos
Гаbela 40: Comparação entre dosagens ótimas para coagulação-floculaçãodo lixiviado bruto e do pré-tratado biologicamente
Гаbela 41: Percentuais de remoção obtidos para coagulação-floculaçãodo lixiviado         bruto e do pré-tratado biologicamente

a 42: Resultados analíticos para a coagulação-floculaçãodo lixiviado bruto e do 14	
pré-tratado biologicamente	
Tabela 43: Avaliação de custos dos coagulantes	150
Tabela 44: Avaliação de custos para a correção de pH	151

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANAMMOX:	Anaerobic ammonium oxidation
BOA:	Bactérias Oxidantes de Amônia
BON:	Bactérias Oxidantes de Nitrito
CONAMA:	
CONSEMA:	
COT:	
DQO:	Demanda Química de Oxigênio
DBO <sub>5,20°C</sub> :	Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias a 20°C
ETE:	Estação de Tratamento de Esgoto
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :	Nitrogênio na forma de íon amônio
N-NH <sub>3</sub> :	Nitrogênio na forma de amônia
N-NO <sub>2</sub> :	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO <sub>3</sub> :	Nitrogênio na forma de nitrato
N-amoniacal:	Nitrogênio amoniacal
N-org:	Nitrogênio orgânico
N <sub>K</sub> :	Taxa de nitrificação
N <sub>D</sub> :	Taxa de desnitrificação
NT:	Nitrogênio Total
NTK:	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD:	Oxigênio dissolvido

PAC:	Policloreto de alumínio
рН:	potencial Hidrogeniônico
RPM:	
RSB:	
SSV:	Sólidos Suspensos Voláteis
SSVLM:	
TDC:	Tempo de Detenção Celular
TDH:	Tempo de Detenção Hidráulico
TML:	
TMR:	Tempo de Mistura Rápida
TS:	
VML:	Velocidade De Mistura Lenta
VMR:	Velocidade De Mistura Rápida

# **SUMÁRIO**

1 INTRODUÇÃO
2 OBJETIVOS
2.1 OBJETIVOS GERAL
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
3.1 LIXIVIADO
3.1.1 Tratamento do lixiviado
3.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO
3.3 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO
3.3.1 Coagulação
3.3.2 Floculação
3.3.3 Fatores intervenientes no processo de coagulação-floculação
3.3.4 Coagulação-floculação aplicada ao tratamento de lixiviado
3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO
3.4.1 Reatores sequenciais em batelada (RSB)
3.4.2 Nitrogênio
3.4.3 Problemas ambientais relacionados ao nitrogênio
3.4.4 Processo convencional nitrificação/desnitrificação
3.4.4.1 Nitrificação
3.4.4.2 Fatores ambientais que influenciam a nitrificação
3.4.4.2.1 Temperatura
3.4.4.2.2 pH e alcalinidade
3.4.4.2.3 Oxigênio dissolvido
3.4.4.2.4 Matéria orgânica
3.4.4.2.5 Substância inibidoras
3.4.4.3 Desnitrificação
3.4.4.4 Fatores ambientais que influenciam a desnitrificação
3.4.5 Processos biológicos alternativos para a remoção de nitrogênio
3.4.5.1 Processos combinados de nitrificação e desnitrificação (SND)
3.4.5.2 Nitrificação/desnitrificação via nitrito
3.4.5.3 Processo Anammox
3.4.6 Aplicação de Reatores Sequenciais em Batelada em lixiviados para a remoção de nitrogênio

4 METODOLOGIA
4.1 LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO
4.2 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO
4.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO SEGUIDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO
4.3.1 Processo biológico
4.3.2 Coagulação-floculação do lixiviado tratado biologicamente
4.3.3 Comparação entre os coagulantes e tipos de lixiviado e avaliação de custos
4.4 CÁLCULO DA DEMANDA DE FONTE EXTERNA DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA FASE DESNITRIFICANTE
4.5 ANÁLISES PARA MONITORAMENTO DO SISTEMA
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES
5.1 CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO BRUTO
5.2 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO
5.2.1 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando policloreto de alumínio
5.2.2 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando cloreto férrico
5.2.3 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando sulfato férrico
5.2.4 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando tanino
5.2.5 Comprovação da não-influência dos tempos e gradientes de misturas testadas no processo
5.2.6 Comparação entre os coagulantes utilizados para o lixiviado bruto
5.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO SEGUIDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO
5.3.1 Resultados do tratamento de lixiviado via RSB
5.3.2 Coagulação-floculação do lixiviado pós-tratado biologicamente
5.3.2.1 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando policloreto de alumínio
5.3.2.2 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico
5.3.2.3 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando sulfato férrico
5.3.2.4 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando tanino
5.3.2.5 Comparação entre os coagulantes utilizados para o efluente do RSB2
5.3.2.6 Comparação entre os coagulantes do lixiviado bruto e o lixiviado pré-tratado

5.4 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS OPERACIONAIS DA COAGULAÇÃO-	150
FLOCULAÇÃO	
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	152
7 REFERÊNCIAS	155

# 1 INTRODUÇÃO

O ser humano produz resíduos desde o início de sua história. Esses resíduos gerados eram quantitativamente irrelevantes e constituídos essencialmente de sobras de alimentos, que retornavam ao ciclo natural. À medida que as sociedades foram evoluindo e os primeiros aglomerados surgindo, a população humana foi crescendo e a geração de resíduos não foi diferente. O ponto crítico da mudança foi a Revolução Industrial, por volta do século XVIII, que permitiu o desenvolvimento para o conforto e o bem-estar humano e, também, iniciou a era da produção intensa em larga escala de produtos industrializados e sintéticos. Contudo, a produção em massa de objetos pelas indústrias introduziu no meio produtos descartáveis e de difícil decomposição, em quantidades exorbitantes que impactam seriamente na natureza, estimulados pelo sistema econômico atual, não sustentável, o qual incentiva a população ao consumismo desenfreado e crescente.

A "sociedade de consumo" gera toneladas de lixo, resíduos e rejeitos, ocasionando contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, além de afetar a saúde da população. Visando contornar tais problemas, soluções foram criadas para a destinação final correta dos resíduos e minimização dos impactos. O aterro sanitário é ainda a alternativa mais adotada no mundo inteiro, pela sua simplicidade conceitual e operacional e pelas vantagens econômicas e ambientais decorrentes. Essa tecnologia é baseada na degradação anaeróbia dos resíduos, que através do metabolismo dos microrganismos convertem os resíduos sólidos originais em compostos mais estáveis.

Embora detenha muitas vantagens sob os mais diversos pontos de vista, os aterros sanitários geram subprodutos gasosos e líquidos, além da matéria sólida parcialmente estabilizada. O biogás, com elevado percentual de metano, por exemplo, pode ser utilizado para geração de energia, diferente do subproduto líquido, que não apresenta potencial para qualquer aproveitamento conhecido, e causa sérios riscos ao meio ambiente. O subproduto líquido gerado é denominado lixiviado e necessita ser coletado, armazenado e posteriormente tratado.

O lixiviado é o líquido resultante dos processos físico-químicos e da degradação biológica da fração orgânica dos resíduos sólidos em células de aterro, somado à água de chuva que percola através das mesmas células, à umidade dos resíduos e à intrusão de água subterrânea (EL-FADEL et al., 2002). As características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados

dependem do tipo de resíduo aterrado, do grau de decomposição, do clima, da estação do ano, da idade do aterro, da profundidade de aterramento do resíduo, da operação do aterro, entre outros fatores (REINHART; GROSH, 1998 apud ABES, 2009).

Em geral, os lixiviados apresentam como características, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, de matéria orgânica carbonácea e de compostos orgânicos de difícil degradação, como os compostos húmicos e fúlvicos (WISZNIOWSKI et al., 2006). Eventualmente, podem estar presentes compostos inorgânicos específicos como metais pesados, por exemplo. Para obtenção de condições de lançamento do lixiviado nos corpos hídricos receptores, é necessário tratamento adequado, o qual pode ser físico-químico ou biológico, ou combinações de ambos.

Os tratamentos biológicos detêm grandes vantagens em relação aos físico-químicos pela sua confiabilidade, simplicidade e alta relação custo-benefício (RENOU et al., 2008). Uma das tecnologias mais aplicadas são os sistemas de lodos ativados, como os Reatores Sequenciais em Batelada (RSB) que tem a capacidade de promover a oxidação da matéria orgânica, a separação sólido-líquido e remoção de nutrientes em uma unidade. O nitrogênio é um nutriente presente em alta concentração em lixiviados e, na sua maior parte, na forma de nitrogênio amoniacal. O método convencional para a transformação do nitrogênio amoniacal em gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) é a nitrificação/desnitrificação, onde o nitrogênio amoniacal é oxidado para nitrato em condições aeróbias e, em seguida, em condições anóxicas, ocorre a desnitrificação. Nessa segunda etapa, o nitrato é empregado como aceptor de elétrons na respiração biológica, sendo reduzido a gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) (RANDALL et al., 1992 apud ARIMA, 2005).

A eficiência desse tipo de tratamento para a remoção de matéria orgânica é maior para lixiviados de aterros mais jovens, com uma maior quantidade de compostos biodegradáveis. Para lixiviados de aterros mais velhos, em fase madura e já estabilizados, que apresentam uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, o tratamento biológico é menos eficiente. (AMOKRANE et al., 1997; KURNIAWAN et al., 2010; WISZNIOWSKI et al., 2006; ZOUBOULIS et al., 2004 apud FELICI, 2010).

O processo físico-químico é uma alternativa de tratamento de lixiviados maduros com alta concentração de compostos recalcitrantes de difícil biodegradação. Os processos físico-químicos que mais se destacam no tratamento de lixiviados são o stripping da amônia,

precipitação química, coagulação-floculação, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Entre estes métodos, a coagulação-floculação é frequentemente favorecida devido ao baixo custo e elevada eficiência.

Coagulação, floculação e sedimentação podem ser considerados como um conjunto integrado de processos de remoção de sólidos suspensos, coloidais e dissolvidos do seio da água residuária. Pela adição de compostos que desestabilizam as partículas coloidais não-sedimentáveis (coagulação), essas podem aglomerar-se em particulados sedimentáveis (floculação) e serem removidas por gravidade (sedimentação).

Dentro desse contexto, o presente trabalho investiga, ao nível de bancada, a utilização de tratamento físico-químico, via coagulação-floculação, para lixiviado bruto sem qualquer tipo de tratamento e para lixiviado com pré-tratamento biológico em reatores sequenciais em batelada. O lixiviado utilizado no experimento proveio do aterro da Central de Resíduos do Recreio-CRR, localizada no município de Minas do Leão-RS e operando desde 2001.

#### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação do processo de coagulação-floculação para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário bruto e pré-tratado por via biológica, em sistema de lodo ativado operado em reatores sequenciais em batelada (RSB).

# 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Constituíram-se em objetivos específicos dessa pesquisa:

- a) Caracterização físico-química do lixiviado bruto;
- a) Determinar, entre os coagulantes testados, aquele de superior eficiência na remoção de turbidez filtrada e não filtrada, cor verdadeira, DQO, DBO<sub>5</sub>, nitrogênio amoniacal e NTK;
- b) Determinar as dosagens ótimas para todos os coagulantes testados;
- c) Determinar os ajustes de pH inicial ideais para cada coagulante;
- d) Determinar as condições operacionais ótimas de mistura rápida, floculação e sedimentação;
- e) Determinar a eficiência de polieletrólitos não-iônicos, aniônicos e catiônicos como auxiliares de floculação;
- f) Avaliar o desempenho do RSB para a remoção de nitrogênio;
- g) Avaliar o desempenho do RSB para a remoção de matéria carbonácea;
- h) Avaliação econômica da coagulação-floculação do lixiviado bruto e prétratado.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 LIXIVIADO

Lixiviado é definido como o efluente gerado nos aterros sanitários em consequência da percolação das águas através das camadas de resíduos, processos bioquímicos de degradação anaeróbia nas células dos aterros e os próprios líquidos contidos nos resíduos (RENOU et al., 2008). Assim como o biogás, o lixiviado é um subproduto da decomposição dos resíduos sólidos em ambiente de aterro sanitário. Ambos têm potencial poluidor, entretanto, diferente do biogás, que pode ser utilizado como fonte de energia, não há qualquer tipo de utilização conhecida para o lixiviado, sendo necessário proceder-se o seu tratamento (TRENNEPOHL, 2009).

As características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados dependem do tipo de resíduo aterrado, do grau de decomposição, do clima, da estação do ano, da idade do aterro, da profundidade do resíduo aterrado, do tipo de operação do aterro, entre outros fatores. Logo, pode-se afirmar que a composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de um local para outro, como também dentro de um mesmo sítio e entre épocas do ano (REINHART; GROSH, 1998 apud ABES, 2009).

Apesar de a composição variar dependendo da fase da degradação, o lixiviado pode ser classificado em três idades: (1) recente, (2) intermediário ou (3) antigo, como explicitado na Tabela 1. É característica, principalmente em lixiviados de aterros mais antigos, a presença de compostos recalcitrantes. A dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza associa-se ao termo recalcitrância (SILVA, 2002). Silva (2002) cita ainda que no caso dos lixiviados, alguns autores afirmam que a recalcitrância estaria associada à presença de compostos de elevada massa molecular, com estruturas muito complexas, caso das substâncias húmicas. Outro composto que tem sua concentração elevada no lixiviado com o passar do tempo, é a amônia (QASIM; CHIANG, 1994).

O processo de geração do lixiviado pode ser influenciado por fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrogeológicos (escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado), pelas características da camada de cobertura (umidade, vegetação, declividade), pelas características dos resíduos aterrados

(composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, etc.) e pelo método de impermeabilização do local (ABES, 2009).

Tabela 1: Classificações dos lixiviados relacionadas à idade do aterro

Parâmetro	Recente	Intermediário	Antigo
Idade (ano)	< 5	5-10	> 10
рН	6,5	6,5-7,5	> 7,5
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	> 10000	4000-10000	< 4000
DBO <sub>5</sub> /DQO	> 0.3	0,1-0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5-30% AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	baixo-média	baixa	baixa
Biodegradabilidade	alta	média	baixa

(Adaptado de RENOU et al., 2008)

A geração do lixiviado acontece quando o teor de umidade dos resíduos excede sua capacidade de campo, definida como a máxima umidade retida em um meio poroso sem produzir percolação (EL-FADEL et al., 2002). Fleck (2003) cita que, de uma maneira simples, os volumes de lixiviados gerados em um aterro de resíduos sólidos, tomado como volume de controle, dependem de dois fatores:

- a) os volumes de água que ingressam agregados aos resíduos sólidos como umidade (o teor de umidade dos resíduos sólidos situa-se entre 40% e 60%);
- b) os volumes de água trocados entre o aterro e o ambiente externo.

O processo de geração de lixiviado pode ser influenciado por fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrogeológicos (escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado), pelas características da camada de cobertura (umidade, vegetação, declividade), características dos resíduos (composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico) e pelo método de impermeabilização do local e geometria do aterro (destaca-se a razão entre a área superficial e volume do aterro) (ABES, 2009). Na Figura 1 estão demonstradas as condicionantes para a formação do lixiviado de aterro sanitário (TCHOBANOGLOUS et al., 1993 apud RAMOS, 2008).

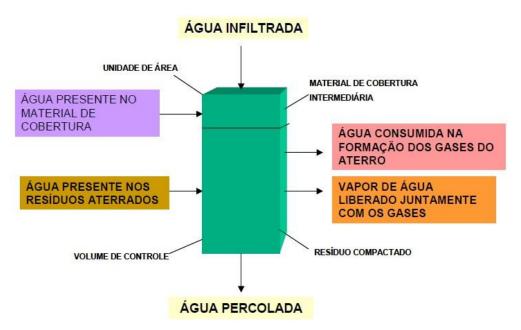


Figura 1: Modelo teórico da formação de líquidos percolados em aterros sanitários (TCHOBANOGLOUS et al., 1993 apud RAMOS, 2008)

#### 3.1.1 Tratamento do lixiviado

Devido à característica dos lixiviados de apresentarem uma grande variabilidade, no sentido qualitativo e quantitativo, o tratamento adequado para todos os casos é difícil de ser estabelecido. Qasim e Chiang (1994 apud LIMA, 2006) expõem alguns fatores relevantes à elaboração de um sistema de tratamento para lixiviados. São eles:

- a) características dos lixiviados: determinação das concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos e sua evolução ao longo do tempo;
- b) presença de substâncias perigosas: determinação de compostos tóxicos e metais pesados;
- c) alternativas de disposição do efluente tratado de maneira associada à legislação;
- d) estudos de tratabilidade: levantamento dos parâmetros para projetos e operação visando à escolha de tecnologia mais apropriada;
- e) avaliação das alternativas tecnológicas disponíveis;
- f) necessidades operacionais: determinações analíticas, treinamento de técnicos, etc;
- g) custos de implantação.

Para fazer a correta escolha do tratamento a ser realizado, é necessária a caracterização do efluente, que irá fornecer subsídios específicos para o projeto e avaliação do sistema. A

Figura 2 apresenta um esquema de rota de caracterização para qualquer tipo de efluente, portanto, os lixiviados também nela encontram-se incluídos (ABES, 2009).

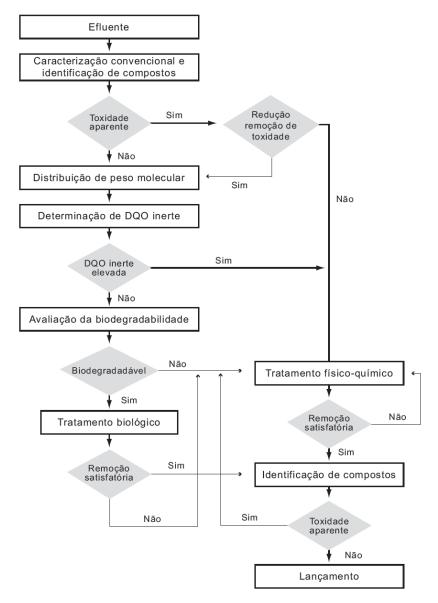


Figura 2: Rota de caracterização para o projeto e avaliação do sistema de tratamento do lixiviado ou outro efluente (ABES, 2009)

O tratamento convencional de lixiviado pode ser dividido em três grandes grupos, os quais podem combinar-se entre si para uma melhor eficiência do tratamento global (RENOU et al., 2008):

- a) tratamento combinado com esgoto sanitário em estação de tratamento de esgoto (ETE) ou recirculado no aterro;
- b) tratamentos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e stripping;

c) tratamentos biológicos: aeróbios ou anaeróbios de leito suspenso ou fixo.

O tratamento conjunto dos lixiviados com esgoto sanitário nas ETE demonstra viabilidade em termos quantitativos, devido ao elevado volume de esgoto gerado em comparação ao lixiviado, resultando em grande diluição do mesmo. Entretanto, pontos negativos como os custos com transporte até a ETE e a possível inibição na estação devido aos compostos presentes no lixiviado, tendem ao tratamento do lixiviado em separado. Para tal, tratamentos específicos, com processos físico-químicos e biológicos, são recomendados para uma maior eficiência.

# 3.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

O tratamento via processos físicos e químicos tem como finalidade reduzir os sólidos suspensos, colóides, matéria flutuante, cor e compostos tóxicos (RENOU et al., 2008). As principais técnicas utilizadas para este fim são: filtração, coagulação/floculação, precipitação, sedimentação, adsorção/absorção, troca iônica, lavagem com ar, separação com membranas (osmose reversa, ultrafiltração, nanofiltração), evaporação natural e vaporização e oxidação química (QASIN & CHIANG, 1994 apud LIMA, 2006). Dentre os processos físico-químicos alternativos a esses se destacam os processos oxidativos avançados – POAs, que se baseiam na formação de radicais oxidantes tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e fotocatálise.

Os processos físico-químicos são geralmente utilizados em conjunto com os processos biológicos, para elevar a eficiência do sistema. Isto ocorre, principalmente, para possibilitar a oxidação biológica, dificultada pela inibição ocasionada pela matéria refratária (ácidos húmicos e fúlvicos) e compostos indesejáveis (metais pesados, compostos organo-halogenados, bifenilpoliclorados, entre outros) que são removidos ou transformados pelos processos físico-químicos (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Para lixiviados, o tratamento físico-químico é adequado para aqueles originários de aterros de meia-idade e antigo, devido à difícil biodegradabilidade do efluente e alta à concentração de matéria recalcitrante. Os sistemas biológicos e aeróbios são bastante eficientes quando o lixiviado é novo e a razão DBO<sub>5</sub>/DQO é superior a 0,4 (RENOU et al., 2008). Entre os

métodos físico-químicos, a coagulação-floculação é o mais frequentemente empregado, devido ao seu baixo custo e fácil manuseio (AMIR, 2009).

# 3.3 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

Coagulação e floculação são duas etapas de um processo físico-químico, o qual consiste na desestabilização e posterior aglomeração de partículas coloidais e suspensas, por efeito de agentes específicos. Tais agentes inserem no meio forças de natureza física e química, quebrando a estabilidade das partículas no meio e promovendo a formação de flocos com massa e volume suficientes para separação do seio do líquido por processos macroscópicos físicos, como a decantação (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2009).

# 3.3.1 Coagulação

Segundo Di Bernardo e Sabogal Paz (2009), a coagulação é um processo que consiste na desestabilização das partículas coloidais ou neutralização das moléculas de substâncias húmicas. Essas partículas apresentam carga residual negativa na água. Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração (Forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e a consequente formação de flocos. A Figura 3 apresenta a formação da dupla camada elétrica. A distância entre a superfície do colóide e os íons de carga contrária até o limite da camada difusa representa o potencial zeta.

Ainda segundo Di Bernardo e Sabogal Paz (2009), no processo de coagulação, quando o coagulante é adicionado ao efluente ocorre a hidrolização, polimerização e a reação com a alcalinidade, formando hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de carga residual positiva. Como as partículas coloidais e em suspensão apresentam cargas negativas em sua superfície, os íons formados na hidrolização do coagulante desestabilizarão tais partículas, reduzindo o potencial zeta até próximo à zero, sendo denominado este ponto de isoelétrico, permitindo a aproximação e aglomeração das partículas e, como consequência, a formação dos flocos. Desse modo, os flocos formados poderão ser separados por sedimentação, flotação

ou filtração. A coagulação ocorre em um curto espaço de tempo, podendo variar de décimos de segundo a um período da ordem de 100 segundos.

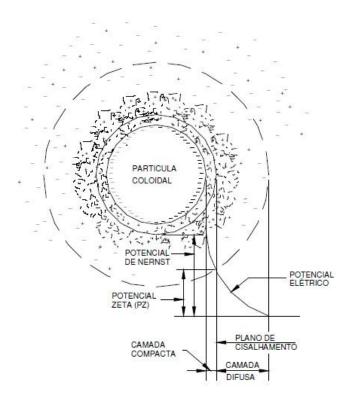


Figura 3: Configuração esquemática da dupla camada elétrica Fonte: (DI BERNARDO, 1993 apud PAVANELLI, 2001)

Os mesmos autores consideram a coagulação química como o resultado da ação combinada de quatro possíveis mecanismos distintos: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; adsorção e formação de ponte. A Tabela 2 apresenta os mecanismos de coagulação e sua descrição.

Tabela 2: Principais mecanismos atuantes na coagulação (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 1993; PAVANELLI, 2001)

Mecanismos	Descrição
Compressão da camada difusa	O mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas através da adição de íons de carga contrária. Quanto maior a carga do íon positivo, menor a quantidade requerida para a coagulação. Quando ocorre a desestabilização dos colóides negativos, as concentrações molares dos metais Na <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> e Al <sup>+++</sup> variam de 1000:10:1.  O fenômeno é observado devido à grande concentração de cargas positivas que causam excesso de íons na camada difusa, fazendo com que reduza o volume de sua esfera para manter-se eletricamente neutra, reduzindo o potencial elétrico (potencial zeta) e predominando a força de Van der Waals.
Adsorção e neutralização de cargas	Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-colóide e colóide-solvente. Algumas espécies químicas são capazes de ser adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos colóides, ocorrerá a desestabilização causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às da dupla camada.
Varredura	De acordo com a quantidade de coagulante (sal metálico), do pH da mistura e da concentração de alguns íons presentes no lixiviado, poderá ocorrer a formação de precipitados como Al (OH) <sub>3</sub> , Fe (OH) <sub>3</sub> ou outros, dependendo do tipo de coagulante empregado. Em geral, os flocos formados são maiores do que aqueles formados pela adsorção e neutralização de cargas, desse modo que as velocidades de sedimentação são maiores.
Adsorção e formação de pontes	Este mecanismo ocorre por intermédio de utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes; pode apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros.

# 3.3.2 Floculação

A floculação é um processo físico que ocorre logo em seguida à coagulação, e se baseia na ocorrência de choques entre as partículas formadas anteriormente, de modo a produzir outras de muito maiores volume e densidade, agora chamadas de flocos. Esses flocos, que são as impurezas que se deseja remover, podem ser separados do meio aquoso geralmente por meio de sedimentação, que consiste na separação por ação da força gravitacional sobre essas partículas, as quais precipitam em uma unidade chamada decantador. A formação do floco vai acontecendo na medida em que ocorrem as colisões entre as partículas.

Segundo Nunes (2004 apud MÁXIMO, 2007), a formação de bons flocos ocorre quando se aplica uma dosagem adequada de coagulantes, que pode sofrer influência do pH, da temperatura e de outros fatores. Em pequenas dosagens de coagulantes, o ponto isoelétrico não é atingido e consequentemente não ocorre floculação considerável. Já em altas dosagens, além do acréscimo dos custos associados, podem-se reverter os sinais das cargas presentes no meio, levando a uma nova estabilização e baixa eficiência.

Para auxiliar o processo de floculação e posterior separação, podem ser empregadas agentes conhecidos como polieletrólitos. Polieletrólitos são compostos de moléculas orgânicas de cadeia longa, apresentando cargas iônicas em sua estrutura que facilitam a aglutinação das partículas, aumentando o tamanho dos flocos e consequentemente diminuindo o tempo de sedimentação. Comumente são denominadas de floculantes ou polímeros, e podem ser catiônicos, aniônicos ou não iônicos, conforme a carga líquida da cadeia polimérica (RIVAS et al., 2004 apud FELICI, 2010).

# 3.3.3 Fatores intervenientes no processo de coagulação-floculação

Segundo Di Bernardo e Sabogal Paz (2009), o processo de coagulação-floculação depende fundamentalmente das características do líquido a ser tratado e sofre os efeitos do tipo e da dosagem de coagulante utilizado, do pH ajustado para a coagulação, dos tempos e dos gradientes de velocidade das misturas rápida e de floculação.

Os coagulantes são divididos em inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos, de sais de alumínio e ferro, são os mais empregados, como por exemplo, cloreto férrico, sulfato de alumínio, sulfato férrico e PAC (policloreto de alumínio). Segundo CPRH (2001 apud VAZ, 2009) foi verificado que na coagulação o efeito deste processo depende da valência do íon carregado de carga elétrica contrária à carga das partículas coloidais, ou seja, quanto maior a valência do íon maior será a sua capacidade de coagulação, o que justifica o uso de íons de alta valência (Fe<sup>+3</sup> e Al<sup>+3</sup>) como agentes de coagulação dos sistemas coloidais, nos quais a água é a fase contínua. Conforme a Lei de Schulze-Hardy a coagulação será tanto mais efetiva quanto maior o número de cargas do eletrólito usado. Assim, um íon divalente é de 30 a 60 vezes mais efetivo do que um íon monovalente, e um íon trivalente é de 700 a 1000 vezes mais efetivo do que o monovalente (CASTRO; MILANO, 1998). Entretanto, sais de alumínio e ferro são ambientalmente indesejáveis, pois os lodos produzidos podem disponibilizar íons solúveis que comprometem a saúde humana. É necessário, portanto, buscar coagulantes ambientalmente mais compatíveis.

Os coagulantes de origem orgânica, naturais ou sintéticos, constituídos de grandes cadeias moleculares, são dotados de sítios com cargas positivas ou negativas (BORBA, 2001 apud VAZ, 2009). Os coagulantes orgânicos mais difundidos são o tanino (processo de lixiviação da casca da Acácia negra), moringa oleífera e quitosana. Em geral os estudos são aplicados ao

tratamento de águas para fins potáveis. Assim, há lacunas sobre o conhecimento acerca da aplicação de biopolímeros, em especial os de origem vegetal, no tratamento de diferentes águas residuárias industriais (DA SILVA et al., 2003).

As vantagens potenciais do uso dos coagulantes orgânicos são a redução da quantidade de lodo e a sua maior amenidade à desidratação. Embora o custo unitário seja cerca de 10 a 15 vezes maior que o custo de um coagulante inorgânico, as reduzidas dosagens requeridas reduzem seu custo. Outra vantagem são as características do lodo formado, relativamente mais denso o que facilita sua desidratação e disposição final (SANTOS FILHO; SANTA RITA, 2002 apud VAZ, 2009).

O coagulante orgânico mais utilizado é o tanino, que é definido por Angelo (1978 apud VAZ, 2009) como uma série de compostos orgânicos extraídos de vegetais ou substâncias fenólicas que possuem uma estrutura molecular complexa. O tanino localiza-se nas raízes, no lenho, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva. Esses coagulantes reduzem a DQO, sendo que o lodo resultante não é volumoso, mas sim um produto biodegradável, o que facilita a disposição final. O tanino atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação. O tanino não altera o pH da água tratada, por não consumir alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH entre 4,5 a 8,0 (MARTINEZ, 1996; MARTINEZ et al., 1997 apud CORAL et al., 2009).

O pH é outro fator importante para o processo de coagulação-floculação. Segundo Richter (2009 apud FELICI, 2010) a coagulação com sais de alumínio ou de ferro só se realiza satisfatoriamente a um determinado pH, denominado pH ótimo de coagulação, e em presença de alcalinidade em uma quantidade mínima para que ocorram as reações químicas. A faixa ótima de pH de coagulação pode variar para cada tipo de coagulante utilizado.

O gradiente de velocidade e tempo de agitação, tanto da coagulação como da floculação, também influenciam o processo global coagulação-floculação. Para melhores eficiências do processo, deve haver uma otimização do gradiente de velocidade e do tempo. Para velocidades e tempos baixos pode haver a diminuição do tamanho dos flocos formados, dificultando a sedimentação. Para velocidades e tempos muito elevados, após a formação dos flocos, pode haver a quebra parcial desses, resultando em partículas menores e retardando a sedimentação.

# 3.3.4 Coagulação-floculação aplicada ao tratamento de lixiviado

No tratamento de lixiviados, a coagulação-floculação pode ser utilizada como uma forma de pré-tratamento seguida de processos biológicos para lixiviados frescos, de aterros mais jovens, e como pós-tratamento para lixiviados já estabilizados de aterros mais antigos e com uma maior quantidade de compostos recalcitrantes (TATSI et al., 2003 apud FELICI, 2010).

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

Máximo (2007) estudou o tratamento de lixiviado com concentração elevada de matéria orgânica recalcitrante (relação DBO<sub>5</sub>/DQO média de 0,40), metais pesados e nitrogênio amoniacal. O lixiviado era proveniente do Aterro Metropolitano de Grande Florianópolis, situado em Biguaçú, SC. Foram determinadas as condições operacionais ótimas de mistura rápida e lenta, além das dosagens ótimas de coagulantes como o cloreto férrico, sulfato de alumínio e tanino. As variáveis de gradiente de velocidade e tempo de mistura, não foram parâmetros com diferença significativa entre os valores estudados (Tabela 3). Os polieletrólitos testados como auxiliares do tanino também não promoveram superiores remoções dos parâmetros. O cloreto férrico e o tanino apresentaram desempenhos semelhantes, sendo que o tanino teve melhor eficiência na remoção de nitrato (28%), DQO (38%) e COT (50%). Já o cloreto férrico apresentou melhor eficiência de remoção no fósforo total (62%), nitrogênio amoniacal (28%), turbidez (68%) e cor aparente (68%). Quanto ao sulfato de alumínio, apesar de apresentar as menores remoções de DQO (28%), N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (2%) e nitratos (15%), vale destacar sua eficiência na remoção de COT (54%) e fósforo total (54%). Segundo Máximo (2007), as baixas eficiências de remoção na maioria das características analisadas para coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio, comparando-se com os demais coagulantes, pode ser devidas à faixa de pH utilizada nos ensaios, entre 7,5 a 7,6. Melhores remoções poderiam ter sido alcançadas por cloreto férrico e tanino, caso tivesse sido procedido ajuste de pH no processo.

Tabela 3: Parâmetros com as melhores eficiências estudadas por Máx	imo
(Fonte: adaptado de MÁXIMO, 2007)	

Coogulanta	Mistura	ı rápida	Mistura lenta		
Coagulante	Gradiente (s <sup>-1</sup> )	Tempo (seg)	Gradiente (s <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	
Cloreto Férrico	1200 e 1600	20	45	20	
Sulfato de Alumínio	1200	20	25	20	
Tanino	-	-	-	-	

Felici (2010) trabalhou com lixiviado pré-tratado biologicamente proveniente do aterro de resíduos sólidos de Londrina, PR. Esse lixiviado continha elevador teor matéria orgânica recalcitrante, DQO de 2264 mgO<sub>2</sub>/L e DBO<sub>5</sub> de 26 mgO<sub>2</sub>/L, portanto relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,05. A cor verdadeira do lixiviado era de 5110 mgPt-Co/L. Os coagulantes utilizados foram o PAC e o cloreto férrico. O autor utilizou tempos de 30 segundos e 20 minutos nas mistura rápida e lenta, respectivamente. Utilizou, para avaliação do correlacionamento dos fatores interferentes, o planejamento fatorial. Para o PAC a melhor dosagem foi de 470 mgAl<sup>+3</sup>/L obtendo remoções de cor verdadeira e DQO, respectivamente, de 97% e 73%. Já para o cloreto férrico, para pH igual a 3,0, a melhor dosagem foi de 300 mg Fe<sup>+3</sup>/L, com remoções de cor verdadeira e DQO, respectivamente, de 98 e 81%. Os gradientes de mistura rápida (600 s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup>) e lenta (20 s<sup>-1</sup> a 30 s<sup>-1</sup>) testados não influenciaram os resultados.

Coelho e outros autores (2002) realizaram testes de coagulação-floculação para lixiviado intermediário do aterro municipal de Uberlândia, MG, com sulfato de alumínio, cloreto férrico e hidróxido de cálcio, como coagulantes. Não foram realizados ajustes de pH. Duas amostras de lixiviado foram coletadas e possuíam DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,60 e 0,13 e turbidez de 175 e 225 NTU, respectivamente. Melhores resultados foram observados na seguinte sequencia: cloreto férrico, sulfato de alumínio e hidróxido de sódio para amostras mais biodegradáveis e na sequência inversa para as menos biodegradáveis. Para a dosagem de 3.500 mg/L de cloreto férrico foram removidos 38 e 50% de DQO e 56 e 60 % de turbidez para o lixiviado com relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,60 e 0,13 respectivamente. A combinação de agentes coagulantes e o emprego de polieletrólitos em nada contribuíram para a melhoria da eficácia do tratamento físico-químico.

Amir et al. (2009) estudaram a remoção de DQO, turbidez e cor aparente, em escala de bancada, utilizando sulfato ferroso com polímero aniônico. O lixiviado de um aterro sanitário

da Malásia apresentava DQO de 3520 mgO<sub>2</sub>/L, cor aparente 6420 mgPt-Co/L e turbidez de 118 NTU. As condições ótimas foram encontradas com pH mais alcalino, de 12 e dosagem 10.000 mg/L. Esses dados resultaram em redução de DQO de 22%, cor aparente de 42% e turbidez de 31%. À medida que o pH de ajuste foi reduzido, os autores obtiveram reduções das eficiências de remoção.

Tatsi et al. (2003) utilizaram lixiviado maduro do aterro sanitário de Thessaloniki Greater Area, situado no norte da Grécia, em escala de bancada. As características do lixiviado eram DBO<sub>5</sub>/DQO = 0,20, cor = 7600 mgPt-Co/L e turbidez = 340 NTU. As condições utilizadas pelos autores foram mistura rápida de 5 minutos à 200 rpm, mistura lenta de 55 minutos à 60 rpm e sedimentação por 1 hora. Com pH inicial do lixiviado igual a 10, o cloreto férrico apresentou os melhores resultados, com remoção de 75% de DQO e removeram aproximadamente 100% de cor. A dosagem utilizada foi de 2000 mgFe<sup>+3</sup>/L. Foram utilizados floculantes orgânicos e aumentaram levemente a eficiência do sistema. Além disto, foi testada a utilização de cloreto férrico em conjunto com o sulfato de alumínio. Entretanto, tal combinação não apresentou resultados mais satisfatórios quando aplicado apenas um coagulante.

Pesquisas também foram realizadas para estudar a coagulação-floculação como um prétratamento do lixiviado. Heng et al. (2009) trabalharam em escala de bancada com lixiviado de um aterro sanitário da Malásia, altamente recalcitrante com relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,15. As condições utilizadas pelos autores foram mistura rápida de 1 minuto a 300 rpm, mistura lenta de 20 minutos à 50 rpm e sedimentação por 1 hora. O coagulante utilizado foi cloreto férrico, em dosagem de 1200 mg/L. O lixiviado com pH ajustado para 3 apresentou remoções de 45, 80 e 59% de DQO, sólidos suspensos e turbidez, respectivamente. Os autores comprovaram que o ajuste de pH é importante para ocorrerem superiores remoções, pois utilizando pH igual a 6,0 foram removidos 65, 72 e 92% de DQO, sólidos suspensos e turbidez, respectivamente. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO final verificou-se em 0,18.

Marañon et al. (2008) pesquisaram a coagulação-floculação do lixiviado do aterro de La Zoreda Asturias, na Espanha, como pré-tratamento. O lixiviado é considerado jovem, com relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,60. Foram utilizados o cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC, em mistura rápida de 3 minutos à 180 rpm, mistura lenta de 17 minutos a 40 rpm, a sedimentação por tempo variável. Os melhores resultados (Tabela 4) ocorreram utilizando PAC, sem necessitar o ajuste inicial de pH. Em outra pesquisa, os mesmos autores

trabalharam com lixiviado mais antigo, com relação DBO<sub>5</sub>/DQO = 0,15. Para este lixiviado, o cloreto férrico apresentou melhores resultados (Tabela 4). Os polieletrólitos utilizados, em ambas as pesquisas, não aumentaram a eficiência de remoção dos parâmetros, apenas aceleraram o processo de sedimentação.

Tabela 4: Melhores resultados obtidos por Marañon et al. (2008 e 2009) com lixiviado jovem e antigo (Fonte: adaptado de Marañon et al., 2008 e 2009)

Lixiviado jovem (MARAÑON et al., 2008)					
Coagulante	Dosagem	pH ajustado	Remoção de DQO (%)	Remoção de cor (%)	Remoção de turbidez (%)
Cloreto férrico	$400 \text{ mgFe}^{+3}/\text{L}$	3,8	28,1	78,4	90,2
Sulfato de alumínio	500 mgAI <sup>+3</sup> /L	5,1	5,1 27,1 84,3		93,2
PAC	6000 mgPAC/L	8,3	36,8	88,3	96,4
PAC	4000 mgPAC/L 8,3		26,4	91,2	97,7
	Lixiviado	antigo (MARAÑ	ON et al., 2009)		
Coagulante	Dosagem	pH ajustado	Remoção de DQO (%)	Remoção de cor (%)	Remoção de turbidez (%)
Cloreto férrico	$600 \text{ mgFe}^{+3}/\text{L}$	5,3	73,0	97,6	100
Sulfato de alumínio	500 mgAI <sup>+3</sup> /L	6,0	59,9	95,4	91,6
PAC	6000 mgPAC/L	6,7	72,6	93	99,9

# 3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO

Os processos biológicos para tratamento de lixiviados de aterros sanitários estão baseados na transformação biológica de constituintes orgânicos em compostos mais estáveis, obtendo-se remoções significativas de DBO<sub>5</sub>, DQO e nitrogênio amoniacal (FERNANDES et al., 2006 apud TRENNEPOHL, 2009). Uma marcante característica dos tratamentos biológicos é a reprodução dos processos naturais de depuração que ocorrem em corpos hídricos após o lançamento de poluentes.

Os principais objetivos dos processos biológicos são a transformação (oxidação) de matéria biodegradável dissolvida e particulada em produtos estáveis, incorporação de colóides em flocos biológicos ou biofilmes, transformar ou remover nutrientes como fósforo e nitrogênio e em alguns casos remover específicos compostos orgânicos (METCALF & EDDY, 2003).

De acordo com Wiszniowski et al. (2006), os principais processos biológicos de tratamento (lodo ativado e filtros biológicos) são bem conhecidos e vêm sendo aplicados eficientemente em esgotos domésticos. Contudo quando se trata de lixiviado, tais sistemas necessitam de algumas modificações, principalmente no que diz respeito aos parâmetros de controle operacional.

A aplicação dos processos biológicos em lixiviados é muito eficiente na remoção de compostos orgânicos e nitrogenados em lixiviados de aterros novos, quando a relação DBO/DQO apresenta valores maiores que 0,5. Porém, com o passar do tempo, os compostos orgânicos passam a serem refratários, concentrando-se ácidos húmicos e fúlvicos, rebaixando-se a relação DBO/DQO, o que tende a limitar a eficácia do processo biológico (RENOU et al., 2008). Outros autores citam que o processo biológico é menos eficiente quando a relação DBO<sub>5</sub>/DQO é menor do que 0,1 (AMOKRANE et al., 1997; KURNIAWAN et al., 2006; WISZNIOWSKI, et al., 2006; ZOUBOULIS et al., 2004).

Usualmente combinações dos processos físico-químicos e biológicos são aplicadas para tratamento do lixiviado. É difícil obter desempenho satisfatório no tratamento do lixiviado quando apenas um processo é aplicado. No entanto, para remoção de nitrogênio, segundo USEPA (2010), as tecnologias baseadas nos processos biológicos são mais econômicas e efetivas, devido aos menores custos de tais quando comparados aos processos físico-químicos.

Apesar dos possíveis problemas devido à matéria recalcitrante e à alta toxicidade do lixiviado, uma alternativa promissora é a utilização do processo biológico com reatores sequenciais em batelada (RSB).

# 3.4.1 Reatores sequenciais em batelada (RSB)

As primeiras experiências utilizando aeração para remover os poluentes foram realizadas na estação experimental de Lawrence (*Lawrence Experimental Station*), na cidade de Lawrence,

Massachusetts, Estados Unidos. Baseado nestes estudos, pelo ano de 1914, os engenheiros britânicos Edward Arden e William T. Lockett realizaram experimentos em Manchester em reatores similares aos atuais reatores sequenciais em bateladas (LOFRANO; BROWN, 2010). Eles estudaram a viabilidade do tratamento do esgoto da cidade de Manchester em um sistema de lodo ativado com aeração cíclica e operação em batelada. Nos primeiros experimentos foi observada a nitrificação completa do nitrogênio amoniacal presente no esgoto, então, o sobrenadante tratado foi trocado por uma nova quantidade de esgoto bruto. Isso foi repetido várias vezes e foi percebido que a quantidade de matéria depositada no fundo havia elevadose, com progressiva diminuição do tempo necessário para oxidação da matéria orgânica, até que foi possível oxidar a matéria orgânica em três horas de reação.

Entretanto, devido à baixa disponibilidade de tecnologias para controle e automação do processo, os RSB foram momentaneamente descartados até a década de 1970, quando Irvine, da Universidade de Notre Dame, em Indiana, nos Estados Unidos, realizou experimentos com a estratégia de enchimento e descarte, de forma semelhante ao que fizeram Arden e Lockett. Irvine propôs a mudança de nomenclatura deste tipo de sistema para a atualmente conhecida denominação reator sequencial em batelada (RSB), em inglês *sequencing batch reactor* (*SBR*). A partir de então, vários trabalhos utilizando RSB para tratamento biológico de esgoto foram desenvolvidos por Irvine e seu grupo, além de diversos outros pesquisadores pelo mundo.

O reator sequencial em batelada é uma variante do processo de lodo ativado capaz de promover a remoção da matéria carbonácea, remoção dos nutrientes e a separação das fases sólida da líquida em uma singular unidade. O RSB é um sistema de enchimento e descarte em apenas um tanque, onde dois princípios do processo de lodos ativados, reação e separação, ocorrem em tempos diferentes (CYBIS, 1992). O ciclo operacional típico do RSB é composto pelos períodos de: enchimento, reação, sedimentação, esvaziamento e descanso, como demonstrados na Figura 4 e descritos na Tabela 5.

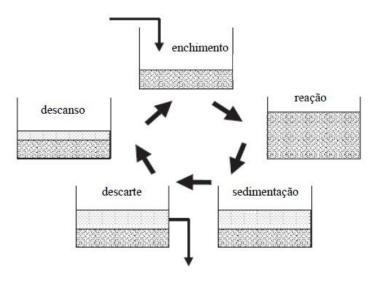


Figura 4: Ciclo operacional do reator sequencial em batelada (RSB) (USEPA, 1999)

Tabela 5: Descrição dos períodos em um reator sequencial em batelada (ARIMA, 2005)

Fases	Descrição		
Enchimento	Período de ingresso do afluente a ser tratado no reator, podendo ser estático, com mistura ou com aeração, dependendo do objetivo do tratamento. O enchimento estático resulta na economia de energia elétrica consumida e na concentração do substrato. O enchimento com mistura resulta na desnitrificação, caso haja nitratos. O enchimento com a aeração resulta no início dos processos de biodegradação da matéria orgânica, contribuindo para a redução no tempo do ciclo e na manutenção da baixa concentração de substrato.		
Reação	Predominância das condições: anaeróbias, aeróbias e anóxicas, dependendo dos objetivos do tratamento. A reação anaeróbia com mistura e sem a presença de oxigênio dissolvido ou nitratos, favorece a fermentação, a formação de poli-hidroxibutirato e a liberação de ortofosfato para o meio líquido. A reação aeróbia com mistura resulta na oxidação da matéria orgânica e na nitrificação; e a reação anóxica com mistura, somente com a presença de nitratos, resulta no processo de desnitrificação.		
Sedimentação	Ocorre após o período de reação, tendo como objetivo a separação física do sólido com o líquido, sob condições tranquilas. Nesse período, não há enchimento no reator sequencial em batelada, sendo os misturadores e os aeradores desativados.		
Esvaziamento	Retirada do volume líquido sobrenadante.		
Repouso	O lodo ativado permanece no reator por uma dada duração de tempo, aguardando o início de um novo ciclo. Durante esse período poderão ser realizados os ajustes nos ciclos sequentes, e eventualmente ocorre a desnitrificação.		

As principais vantagens citadas para este sistema são (CYBIS, 1992; PICKBRENNER, 2002; USEPA, 2010):

- a) servir de tanque de equalização tornando o sistema mais resistente a cargas de choques e variações da vazão afluente sem apresentar problemas para o processo como um todo;
- b) flexibilidade e controle de operação em termos de tempo do ciclo e sequência;
- c) condições ideais de sedimentabilidade do lodo;
- d) eliminação de curto circuito e habilidade de incorporação de fases aeróbias, anóxicas em um único reator;
- e) a incorporação de enchimento anóxico estimula o desenvolvimento de organismos floculentos sobre os filamentosos, além de permitir a remoção de parte da matéria orgânica, reduzindo o consumo de oxigênio durante a fase de aeração;
- f) pequena necessidade de espaço.

No entanto, o sistema de lodo ativado, no qual se inclui o RSB, possuem algumas desvantagens como:

- a) ocorrência de zonas mortas;
- b) arraste de sólidos, inibições devido à sobrecarga orgânica;
- c) custo de instalação dos aeradores;
- d) consumo de energia;
- e) problemas de aclimatação do esgoto afluente são observados durante a etapa de enchimento, em virtude da aplicação de longos tempos de descanso onde a biomassa permanece sem alimento.

O reator sequencial em batelada pode ser dimensionado para a remoção biológica de nutrientes como o nitrogênio, através de processos como nitrificação/desnitrificação convencional e outros processos alternativos como nitrificação/desnitrificação via nitrito ou anammox. A remoção de nutrientes ocorre adicionalmente à remoção de sólidos suspensos totais e matéria orgânica (USEPA, 2010).

# 3.4.2 Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial à vida e de grande importância nos recursos hídricos. Assim como o fósforo, desempenha papel fundamental nos ecossistemas aquáticos, sendo um dos nutrientes mais importantes desses ecossistemas, possuindo comportamento químico complexo em virtude das várias formas que pode assumir e dos impactos que a mudança do estado de oxidação pode trazer aos organismos vivos (BARROS, 2008).

Apesar de ser o elemento mais abundante da atmosfera, perfazendo 80% da sua composição molar, os animais e as plantas não podem absorver o nitrogênio diretamente do ar na forma de gás nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>). O nitrogênio pode estar na forma de proteínas, ácidos nucleicos, adenosinas fosfatos, nucleotídeos, dentre outras (SAWYER et al., 2003). A complexidade do nitrogênio encontra-se no fato de o mesmo apresentar-se em diversos estados de oxidação (Tabela 6) e nos variados caminhos pelas quais as espécies nitrogenadas são interconvertidas (ciclo de nitrogênio, demonstrado na Figura 5).

Tabela 6: Estado de oxidação para algumas formas de nitrogênio (HAGOPIAN; RILEY, 1998)

Nome	Fórmula molecular	Estado de oxidação
Amônia, íon amônio	$\mathrm{NH_{3},NH_{4}^{+}}$	-3
Hidrazina	$N_2H_4$	-2
Hidroxilamina	NH <sub>2</sub> OH	-1
Nitrogênio	$N_2$	0
Óxido nitroso	$N_2O$	+1
Óxido nítrico	NO	+2
Ácido nitroso, íon nitrito	HNO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	+3
Dióxido de nitrogênio	NO <sub>2</sub>	+4
Ácido nítrico, íon nitrato	HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub>	+5

A fixação do gás nitrogênio da atmosfera ocorre, conforme o ciclo do nitrogênio, por meio de descargas elétricas, combustão e principalmente por processo metabólico de fixação bacteriana, que é conduzida por bactérias fotossintetizantes, como as cianobactérias, as quais são autotróficas e realizam fotossíntese, assim como por bactérias associadas às raízes de plantas leguminosas, dentre outras (FELIPE, 2008).

Em meio líquido o nitrogênio pode ser encontrado nas formas de: nitrogênio molecular  $(N_2)$  escapando para a atmosfera, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal [íon amônio  $(NH_4^+)$  + amônia livre  $(NH_3)$ ], nitrito  $(NO_2^-)$  e nitrato  $(NO_3^-)$ . Os íons amônio, nitrito e nitrato são as formas mais comuns de nitrogênio inorgânico dissolvido nos sistemas aquáticos. Estes íons podem estar presentes naturalmente, como resultado da deposição atmosférica, escoamento

superficial e subterrâneo, dissolução de rochas ricas em nitrogênio, fixação de N<sub>2</sub> por certos seres procariontes e degradação biológica da matéria orgânica (BARROS, 2008).

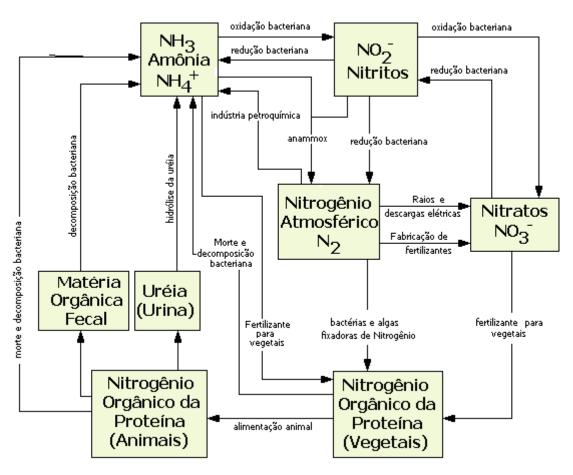


Figura 5: Ciclo do nitrogênio

(Fonte: adaptado de BRAILE; CAVALCANTI, 1979)

### 3.4.3 Problemas ambientais relacionado ao nitrogênio

O nitrogênio, quando em excesso, e dependendo da forma como é descartado, pode cau 357 sar danos aos sistemas aquíferos. Atividades humanas tais como uso intenso de fertilizantes na agricultura, lançamento de águas residuárias domésticas e industriais, bem como lixiviado oriundo de aterros sanitários, dentre outras são responsáveis por este desequilíbrio e concentração do nutriente (FELIPE, 2008).

O nitrogênio em excesso pode causar (SANT'ANNA JR, 2010; ARIMA, 2005; BARROS, 2008; RENOU et al., 2008):

- a) eutrofização de rios e lagos, sobretudo meios lênticos, devido à proliferação excessiva de algas e de vegetação aquática;
- b) toxicidade aos peixes pela amônia na forma livre (NH<sub>3</sub>);
- c) nos processos de conversão da amônia em nitrito e desse em nitrato (nitrificação), consumo de oxigênio dissolvido no corpo receptor;
- d) na ocorrência de nitratos em águas de abastecimento, incidência da doença infantil denominada metahemoglobina, ou "síndrome do bebê azul", em que, no ambiente intestinal redutor há conversão a nitrito, o qual forma com a hemoglobina um complexo mais estável do que o oxigênio, ocasionando ausência de oxigenação dos tecidos.

Visando à preservação da vida aquática, ao equilíbrio do meio ambiente e à preservação da saúde pública, as autoridades competentes têm estabelecido regulamentações cada vez mais rigorosas para o lançamento das diversas formas de nitrogênio (RENOU et al., 2008). No Brasil, o CONAMA via Resolução n. 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), complementado pela Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), estabeleceu o padrão de lançamento de efluentes de 20 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L de nitrogênio amoniacal total. A resolução ainda classifica os corpos d'água e determina as diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Para o estado do Rio Grande do Sul, o CONSEMA, por meio da Resolução n. 128 de 2006 (RIO GRANDE DO SUL, 2006), estabelece critérios mais rigorosos para o controle do nitrogênio: 20 mgNTK/L para vazões de lançamento de 100 a 1000 m³/dia, 15 mgNTK/L para vazões de lançamento de 1000 a 10.000 m³/dia e 10 mgNTK/L para vazões de lançamento maiores que 10.000 m³/dia.

Para o atendimento de tais padrões, é necessária utilização de tecnologias e métodos que promovam a remoção do nitrogênio amoniacal dos efluentes, incluído lixiviados de aterros sanitários. Visto que os tratamentos biológicos apresentam elevadas eficiências e são economicamente mais atraentes para a remoção de nitrogênio dos efluentes do que os processos físico-químicos, a presente revisão descreve o processo convencional e processos biológicos alternativos que surgiram nos últimos anos para a conversão de amônia em nitrogênio molecular.

# 3.4.4 Processo convencional nitrificação/desnitrificação

O processo mais comum para a remoção biológica de nitrogênio dos efluentes é a nitrificação/desnitrificação convencional. Esse método, baseado em duas etapas, a nitrificação

e a desnitrificação, é uma reprodução do que ocorre no ambiente natural dentro do ciclo do nitrogênio, no qual as formas de nitrogênio são transformadas biologicamente, passando por diferentes estados de valência. No entanto, as condições, para que isto ocorra em um sistema de tratamento, devem ser controladas.

#### 3.4.4.1 Nitrificação

A nitrificação é o processo no qual, em duas etapas, a amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) é oxidada a nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) na presença de oxigênio molecular (ambiente aeróbio) (CYBIS, 1992). A primeira etapa é a nitritação, na qual a amônia é oxidada a nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) por bactérias do gênero *Nitrosomonas, Nitrospira, Nitrosococcus, Nitrosolobus* e *Nitrosorobtrio*. A segunda etapa é a nitratação, oxidação do nitrito a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter, Nitrococcus, Nitrospira, Nitrospira, Nitrospina* e *Nitroeystis* (METCALF & EDDY, 2003). Todas essas bactérias são autótrofas, ou seja, utilizam o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono (SILVA FILHO, 2009).

As equações 1 e 2 demonstram a estequiometria para a nitritação e nitratação, respectivamente (USEPA, 2010).

a) Nitritação:

$$55 \mathrm{NH_4^+} + 76 \mathrm{O_2} + 109 \mathrm{HCO_3^-} \rightarrow \mathrm{C_5H_7NO_2} + 54 \mathrm{NO_2^-} + 104 \mathrm{H_2CO_3} + 57 \mathrm{H_2O} \qquad \text{(equação 1)}$$

b) Nitratação:

$$400\text{NO}_{2}^{-} + \text{NH}_{4}^{+} + 195\text{O}_{2} + \text{HCO}_{3}^{-} + 4\text{H}_{2}\text{CO}_{3} \rightarrow$$
 (equação 2)  
 $\text{C}_{5}\text{H}_{7}\text{NO}_{2} + 400\text{NO}_{3}^{-} + 3\text{H}_{2}\text{O}$ 

A matéria orgânica celular das bactérias é estimada pela fórmula molecular  $C_5H_7NO_2$ , a qual analiticamente pode ser aproximada pela concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). De acordo com a estequiometria da equação 1, na nitritação o consumo de oxigênio é de 3,16  $gO_2/gN-NH_4^+$  e a produção de biomassa é de 0,15  $gC_5H_7NO_2/gN-NH_4^+$ . Para a nitratação, equação 2, o consumo de oxigênio é de 1,12  $gO_2/gNO_2^-$  e a produção de biomassa é de 0,02  $gC_5H_7NO_2/gNO_2^-$ . Conclui-se que o consumo de oxigênio na nitritação é quase três vezes superior ao consumo na nitratação, entretanto a produção de biomassa na nitritação é sete

vezes maior que na nitratação. As bactérias nitrificantes caracterizam-se por serem de crescimento muito lento.

A nitrificação envolve muito mais do que a oxidação da amônia para nitrito e nitrito para nitrato. Várias reações intermediárias e enzimas estão envolvidas no processo. Na oxidação da amônia a nitrito, primeiramente o nitrogênio amoniacal é oxidado a hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) e, posteriormente, a nitrito. Em geral, apesar de a nitrificação ser representada pelo íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), admite-se que a amônia livre (NH<sub>3</sub>) e não o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) é usado como substrato para oxidação em nitrito (JIANLONG; NING, 2004 apud FELIPE, 2008).

A oxidação da amônia a nitrito e posterior oxidação a nitrato requer a disponibilidade de alcalinidade, para manutenção do valor do pH do meio na faixa adequada para os microrganismos nitritantes e nitratantes, evitando que ocorra a inibição da atividade dos mesmos em valores de pH baixos (AHN, 2006 apud FREITAS, 2009). A alcalinidade consumida na nitrificação pode ser estimada pelas equações 1 e 2, verificando-se que são necessários 7,14 mg de alcalinidade, expressa como carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), para cada 1,0 mg de nitrogênio amoniacal oxidado (ARIMA, 2005).

O sistema de nitrificação é recomendado quando se utiliza processo combinado anaeróbio/aeróbio, devido à pouca quantidade de matéria carbonácea biodegradável presente no reator aeróbio, o que promove baixo crescimento de bactérias heterotróficas e consequentemente reduz o consumo de oxigênio e o tempo de detenção celular necessários para completar-se o processo de nitrificação. Assim haverá maior disponibilidade de oxigênio que é na maioria das vezes o composto limitante na nitrificação (SILVA FILHO, 2009). Porém, ao se considerar a remoção de nitrogênio e não somente o processo de nitrificação, essa situação não é favorável, pois é comum a pouca disponibilidade de matéria orgânica para a desnitrificação, além da possibilidade de formação de compostos como sulfeto e sulfito, os quais, dependendo da sua concentração no meio, são capazes de inibir totalmente a nitrificação.

#### 3.4.4.2 Fatores ambientais que influenciam a nitrificação

Os seguintes fatores ambientais influenciam na taxa de crescimento dos organismos nitrificantes e, consequentemente, na taxa de oxidação da amônia: temperatura, pH, oxigênio dissolvido e a presença de substâncias tóxicas inibidoras.

#### *3.4.4.2.1 Temperatura*

O crescimento dos microrganismos é fortemente afetado pela temperatura. Para os cultivos de nitrificantes em suspensão a temperatura ótima se situa entre 25 e 30°C. Para temperaturas abaixo de 15°C as taxas de nitrificação sofrem significativa queda, sendo muito reduzidas em temperaturas inferiores a 5°C (SANT'ANNA JR, 2010), entretanto alguns estudos demonstram a possibilidade de nitrificação em temperatura próximas de zero, desde que ocorra uma aclimatação prévia do lodo (OLESZKIEWIEZ; BERQUIST, 1988 apud SANTOS, 2005). Sharma e Ahlert (1977, apud PICKBRENNER, 2002) relatam temperatura na faixa de 28 a 36°C como ótima para a nitrificação. Também é citado por ABES (2009) que a temperatura ótima para a nitrificação situar-se-ia na faixa de 25 a 36°C. No entanto, observa-se na literatura que a nitrificação pode dar-se na faixa de 5 a 50°C.

As bactérias oxidantes de amônia (BOA) atuam em temperaturas maiores em relação às bactérias oxidantes de nitrito (BON). Ford e Churchwell (1980 apud DANIEL, 2005) relatam que a temperatura ótima para cultura pura de *Nitrosomonas* varia entre 30 e 36°C, com crescimento ótimo em 35°C; para *Nitrobacter*, a temperatura considerada ótima está entre 8 e 28°C, com ótimo em 28°C.

Ao contrário de outros parâmetros, como pH e OD, a temperatura, do ponto de vista operacional, é um parâmetro difícil de ser controlado em escala real. Consequentemente, em regiões de clima frio, há a necessidade de aplicação de maiores tempos de detenção hidráulica e/ou celular, para que ocorra a completa nitrificação (PICKBRENNER, 2002).

#### 3.4.4.2.2 pH e alcalinidade

A nitrificação ocorre com liberação de íons H<sup>+</sup> ao meio. Se a alcalinidade não for adequada pode haver queda abrupta do pH, atingindo-se valores que causam a interrupção do processo (SANT'ANNA JR, 2010). O pH pode afetar o equilíbrio químico entre formas ionizadas e não ionizadas de amônia e nitrito, que em concentrações específicas, podem inibir o processo de nitrificação (PICKBRENNER, 2002).

A maioria dos pesquisadores refere-se a um valor praticamente constante das taxas de crescimento das nitrificantes, na faixa de pH de 7 a 8,5, observando-se uma rápida diminuição dessas taxas em valores de pH fora desta faixa (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999 apud

PICKBRENNER, 2002). Outros autores (METCALF & EDDY, 2003) citam a faixa de pH entre 7,5 a 8,0 como a considerada ótima para a nitrificação.

Alleman (1984, apud CYBIS, 1992) sugeriu duas faixas diferentes, específicas para cada gênero de nitrificantes. A faixa ótima, para as *Nitrosomonas*, apresentou-se em 7,9 a 8,2, e para as *Nitrobacter*, a faixa sugerida foi de 7,2 a 7,6.

#### 3.4.4.2.3 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido é um pré-requisito indispensável para a ocorrência da nitrificação. No entanto, da mesma forma que o pH, existe em literatura uma grande variabilidade de informações sobre concentrações de OD consideradas ótimas para a nitrificação. Tomando-se por base que o valor da concentração mínima de OD no seio do líquido, para manter um ambiente aeróbio dentro do floco, depende de vários fatores, como o tamanho do floco, intensidade da agitação, temperatura e taxa de consumo de OD, é fácil compreender a grande variabilidade destas concentrações (PICKBRENNER, 2002).

A nitrificação pode ocorrer em sistemas com flocos em suspensão em concentrações de OD de até 0,5 mgO<sub>2</sub>/L, porém as taxas de reação são reduzidas em concentrações de OD menores do que 1,0 mgO<sub>2</sub>/L. A disponibilidade de oxigênio dissolvido em níveis superiores a 2,0 mgO<sub>2</sub>/L ou mais, é favorável à implantação do processo de nitrificação (SANT'ANNA JR, 2010).

Sharma e Ahlert (1977, apud PICKBRENNER, 2002) demonstraram que a concentração ótima para as nitrificantes encontra- se na faixa de 2,0 a 3,0 mgO<sub>2</sub>/L e que em concentrações abaixo de 0,2 mgO<sub>2</sub>/L o processo não ocorre. Os autores também concluíram que abaixo de 1,0 mgO<sub>2</sub>/L, a concentração de OD começa a ser um fator limitante nas taxas de crescimento celular das bactérias nitrificantes. Aparentemente, os organismos nitrificantes não são afetados por altas concentrações de OD. Haug e McCarty (1971, apud PICKBRENNER, 2002) não detectaram qualquer indício de inibição do processo de nitrificação para concentrações de OD de 33 mgO<sub>2</sub>/L e 60 mgO<sub>2</sub>/L, respectivamente.

#### 3.4.4.2.4 Matéria orgânica

Sant'anna Jr (2010) relata que a nitrificação em ambientes com concentrações significativas de matéria orgânica pode ocorrer a níveis desejáveis, desde que ocorra em condições adequadas de pH, temperatura e OD.

Entretanto, o mesmo autor cita que vários estudos apresentados na literatura relatam que a presença de matéria orgânica biodegradável pode inibir a nitrificação. Tal é devido às bactérias heterotróficas, que apresentam velocidades de crescimento muito superiores às nitrificantes autotróficas, e, portanto, tendem a dominar os aglomerados microbianos típicos dos reatores (biofilmes e flocos). Pickbrenner (2002) cita que se o sistema estiver operando com baixa idade de lodo, as bactérias nitrificantes podem ser "lavadas" do sistema. Halling-Sorensen e Jorgensen (1993 apud PICKBRENNER, 2002) observaram que a presença de matéria orgânica pode inibir indiretamente a nitrificação, através da competição por OD entre as bactérias nitrificantes e as heterotróficas.

#### 3.4.4.2.5 Substâncias inibidoras

No tratamento de esgotos domésticos não é muito comum ocorrer inibição da nitrificação por conta da presença de substancias notoriamente prejudiciais ao processo. No entanto, a nitrificação de efluentes industriais pode sofrer severa inibição causada por substâncias muitas vezes desconhecidas, visto que, em geral, a composição inequívoca desses efluentes não é disponível (SANT'ANNA JR, 2010). A inibição pode ocorrer em consequência da diminuição da atividade enzimática, o que causa uma consequente redução das taxas de consumo de oxigênio e do crescimento celular bacteriano (MARZOCCO; TORRES, 1999).

A literatura cita diversos metais e compostos orgânicos como causadores de inibição. De metais são citados: mercúrio, chumbo, prata, cromo (III e IV), cobre, níquel, ouro, cádmio e zinco (MARZOCCO; TORRES, 1999; GRADY; LYM, 1980 apud PICKBRENNER, 2002; HOCKENBURY; GRADY, 1977 apud SANT'ANNA JR, 2010). Os compostos orgânicos citados são: dodecilamina, anilina, n-metilanilina, alitioureia, 2-cloro-6-(tricloro metil), piridina (TCMP), nitrapirina, alilsulfeto, tioureia, tioacetamina, mercaptobenzenotiazol, fenol e clorofórmio (HOCKENBURY; GRADY, 1977 apud SANT'ANNA JR, 2010; ROY; KNOWLES, 1995 apud SANT'ANNA JR, 2010; GERARDI, 2002 apud SANT'ANNA JR, 2010).

Também é relatada a inibição devido ao gás acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e fluoreto de metila (CH<sub>3</sub>F) da enzima amônia-monooxigenase, que catalisa a transformação da amônia em hidroxilamina (WRAGE et al., 2001 apud SANT'ANNA JR, 2010). Cloratos (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e ácidos graxos também são citados como agentes inibidores.

Yoo e outros autores (1999 apud ABES, 2009), citam que há evidências de que a hidroxilamina, que é um intermediário da nitritação, na forma não ionizada possa inibir a nitratação. Esse composto acumula-se, possivelmente, em sistemas nitrificantes com altas concentrações de NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, com deficiência de oxigênio e com pH elevado.

A forma mais divulgada de inibição da nitrificação tem sido a inibição dos organismos por amônia livre (NH<sub>3</sub>) e ácido nitroso livre (HNO<sub>2</sub>). As bactérias oxidantes de nitrito (BON) são mais sensíveis às concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre que as bactérias oxidantes de amônia (BOA) (ANTHONISEN et al., 1976 apud SILVA, 2009).

Anthonisen e outros autores (1976 apud SANT'ANNA JR, 2010) citam que as concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre, em determinado meio dependem do pH, temperatura e da concentração de nitrogênio amoniacal ou nitrito, apresentando equações para estimativas das suas concentrações (equações 3 e 4):

$$\text{Amônia livre } \left(\frac{\text{mgN} - \text{NH}_3}{\text{L}}\right) = \frac{17}{14} \times \frac{\text{N} - \text{amoniacal } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times 10^{\text{pH}}}{\text{e}^{\left(\frac{6.344}{273 + \text{T} \, (^{\circ}\text{C})}\right)} + 10^{\text{pH}}}$$
 (equação 3)

$$\text{\'acido nitroso livre } \left( \frac{\text{mgHNO}_2}{L} \right) = \frac{46}{14} \times \frac{N - NO_2^- \frac{\text{mg}}{L}}{e^{\left( \frac{-2.300}{273 + T} \, (^\circ\text{C}) \right)} \times \, 10^{\text{pH}} }$$
 (equação 4)

As concentrações inibitórias de amônia livre para as BOA são estimadas entre 10 e 150 mgN-NH<sub>3</sub>/L, já para as BON, responsáveis pela nitratação, são entre 0,1 e 10 mgN-NH<sub>3</sub>/L, estas últimas, se alcançadas, ocasionarão acúmulo de nitrito no sistema. Quanto ao ácido nitroso, a inibição dos organismos nitrificantes estima-se quando em concentrações entre 0,22 e 2,8 mgHNO<sub>2</sub>/L. Os modelos de nitrificação podem ser modificados, através de alterações em seus parâmetros operacionais, de maneira a diminuir ou aumentar os efeitos da inibição do

processo devido a presença de ácido nitroso ou amônia livre (ANTHONISEN et al., 1976 apud SILVA, 2009).

Sant'anna Jr (2010) cita que o uso dessas equações deve ser feito com prudência, pois efluentes reais apresentam composição química complexa e muitas substâncias orgânicas e inorgânicas podem afetar as relações de equilíbrio e os valores reais podem ser distintos dos previstos.

#### 3.4.4.3 Desnitrificação

A redução do nitrato, por ação dos microrganismos, para nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) é chamada de desnitrificação convencional (METCALF & EDDY, 2003). A redução do nitrato por meio de processos biológicos pode ser realizada de duas formas: a assimilativa do nitrato e a dissimilativa do nitrato. Na redução assimilativa do nitrato, a catálise é feita pela enzima redutase nitrato, convertendo nitrato em amônia, seguindo a rota metabólica inversa da nitrificação, sendo a amônia resultante usada na síntese de novas estruturas celulares. Na redução dissimilativa do nitrato, também denominada desnitrificação, as formas mais oxidadas do nitrogênio, nitrito e nitrato são convertidas em formas mais reduzidas de nitrogênio, tais como: o nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>), o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e o óxido nítrico (NO) (GRADY & LIM, 1980 apud ARIMA, 2005). As etapas percorridas para a redução do nitrato a nitrogênio gasoso são descritas na equação 5 (PAYNE, 1973 apud CYBIS, 1992).

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$
 (equação 5)

Para que a desnitrificação desenvolva-se, além dos aceptores de elétrons, torna-se necessária a presença de doadores de elétrons, representados por compostos de origem orgânica, de fonte externa ou interna (PICKBRENNER, 2002). A estequiometria para a redução do nitrato e do nitrito utilizando o metanol e o acetato, fontes externas de carbono, é apresentada pelas equações 6 e 7, respectivamente (METCALF & EDDY, 2003).

$$5CH_3OH + 6NO_3^- \rightarrow 3N_2 + 5CO_2 + 7H_2O + 6OH^-$$
 (equação 6)

$$5\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{NO}_3^- \rightarrow 4\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$$
 (equação 7)

Um grande número de espécies de bactérias tem se mostrado capaz de realizar a desnitrificação. Essas espécies estão incluídas nos gêneros Achromobacter, Acinetobacter, Agrobacterium, Alcaligenes, Artrobacter, Bacillus, Chromobacterium, Corynebacterium, Flavobacterium, Hypomicrobium, Moraxella, Neisseria, Paracoccus, Propionibacterium, Pseudomonas, Rizobium, Rhodopseudomonas, Spirillum, Vibrio, Halobacterium e Methanobacterium (METCALF & EDDY, 2003).

Durante o processo de desnitrificação a alcalinidade é produzida e a concentração dos ácidos carbônicos é reduzida. A estequiometria teórica indica que 3,57 mgCaCO<sub>3</sub>/L por mgN-NO<sub>3</sub> reduzido a N<sub>2</sub> são produzidas (USEPA, 1993 apud ARIMA, 2005). Para o metanol, que é o composto orgânico mais utilizado como fonte externa de matéria orgânica, a reação apresentase da seguinte forma (SEDLAK, 1991 apud PICKBRENNER, 2002):

$$1,08\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3^- + 0,24\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow$$
 (equação 8)  $0,06\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 + 0,47\text{N}_2 + 1,68\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$ 

No caso de águas residuárias com concentrações elevadas de nitrogênio, quando se pretende usar o próprio afluente como fonte de carbono, são necessárias altas taxas de recirculação do efluente nitrificado. Além disso, o afluente deve possuir matéria orgânica em concentração suficiente e com característica adequada à desnitrificação (ABES, 2009).

Van Haandel e Marais (1999, apud FELIPE, 2008) citam as quatro condições básicas para que o processo de desnitrificação se desenvolva:

- a) presença de nitrato (ou nitrito);
- b) ausência de oxigênio dissolvido;
- c) massa bacteriana capaz de aceitar nitrato (ou nitrito) como aceptor de elétrons;
- d) presença de um doador de elétrons adequado (fonte de energia).

No processo global de nitrificação e desnitrificação convencional, a variação do número de oxidação do nitrogênio é demonstrada na Figura 6. Observa-se que dos oito elétrons liberados pelo nitrogênio amoniacal na sua oxidação para nitrato, somente 5 são recuperados quando o

nitrato (valência do nitrogênio: +5) é reduzido para gás nitrogênio (valência: 0), no processo de desnitrificação. Com isso, o nitrato na desnitrificação tem uma capacidade de oxidação igual a 5/8 de oxigênio necessário na nitrificação, que podem ser recuperados como "oxigênio equivalente" na desnitrificação (SILVA, 2009).

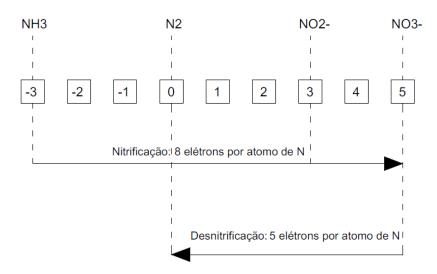


Figura 6: Variação do número de oxidação do nitrogênio durante o processo de nitrificação/desnitrificação (SILVA, 2009 adaptado de VAN HAANDEL; MARAIS, 1999)

#### 3.4.4.4 Fatores ambientais que influenciam a desnitrificação

A desnitrificação, quando comparada com a nitrificação, apresenta-se como um processo bastante robusto, sendo menos afetado pelas variações ambientais. Isto ocorre porque as bactérias responsáveis pela desnitrificação são microrganismos heterotróficos, que sabidamente são mais resistentes que as bactérias autotróficas (PICKBRENNER, 2002).

As bactérias heterotróficas facultativas possuem uma boa capacidade de adaptação às variações de temperatura. Segundo vários autores, a desnitrificação é fortemente inibida em temperaturas acima de 45°C e abaixo de 5°C (SANT'ANNA JR, 2010). Barnes e Bliss (1983, apud CYBIS, 1992) sugeriram a faixa ótima de 25 a 35 °C para o desenvolvimento do processo de desnitrificação, como ocorre para as bactérias heterotróficas típicas dos processos aeróbios de remoção de matéria orgânica.

Gerardi (2002, apud SANT'ANNA JR, 2010) cita que as bactérias desnitrificantes atuam numa faixa relativamente ampla de pH, entre 6,5 a 8,5, sendo a faixa ótima de 7,0 a 7,5.

O oxigênio dissolvido é o parâmetro chave para o êxito do processo, visto ser a desnitrificação um processo que deve ser conduzido em condições anóxicas. Payne (1973, apud PICKBRENNER, 2002) verificou que o oxigênio inibe a formação da enzima nitratoreductase ou simplesmente atua como o aceptor de elétrons no lugar das formas oxidadas de nitrogênio. Na redução assimilativa, no entanto, a presença de OD não afeta o processo. Diversos estudos demonstram que as taxas de desnitrificação tendem a valores próximos de zero em concentrações de OD acima de 0,2 mg/L.

A relação C/N é outro parâmetro importante para o correto funcionamento do processo. Sant'anna Jr (2010) explica que embora estejam disponíveis muitos dados na literatura, o seu valor mais adequado deve ser determinado caso a caso, pois o desempenho do processo depende da conjugação de diversos fatores.

Para um sistema de desnitrificação em que nenhuma parcela da fonte de carbono é perdida através da oxidação pelo oxigênio, a razão DQO/N encontra-se na faixa de 3,5 a 4,5, onde DQO e N são as quantidades oxidadas e desnitrificadas no processo, e não as quantidades determinadas do afluente (HENZE; KRISTENSEN; STRUBE, 1994 apud ABES, 2009). Outros autores citam que os valores de DQO/N requeridos para a completa desnitrificação encontram-se na faixa de 2,9 a 5,0, variando de acordo com a fonte de carbono utilizada (HALLING-SORENSEN E JORGENSEN, 1993 apud PICKBRENNER, 2002). Abufayed e Schroeder (1986 apud PICKBRENNER, 2002) observaram ser necessária uma relação de DQO/N-NO<sub>3</sub> > 7, independente da idade de lodo aplicada, para atingir-se eficiências de remoção de nitrogênio de 100%.

# 3.4.5 Processos biológicos alternativos para a remoção de nitrogênio

A fim de reduzir os custos operacionais requeridos pela demanda de oxigênio e de matéria orgânica complementar, respectivamente requeridos pela nitrificação e pela desnitrificação, novos processos e estratégias operacionais foram estudados nesses últimos anos (CIUDAD et al., 2005 apud FELIPE, 2008).

#### 3.4.5.1 Processos combinados de nitrificação e desnitrificação (SND)

A nitrificação e desnitrificação simultânea (SND – Simultaneous Nitrification and Denitrification) se dá pela oxidação do nitrogênio amoniacal em fase aeróbia e a redução de compostos oxidados de nitrogênio concomitantemente em um único reator. Esse reator é operado sob condições específicas de aeração que favoreçam o desenvolvimento de microambientes em grânulos e biofilmes, em que estabelece-se um gradiente decrescente de oxigênio em direção ao centro do grânulo ou ao meio suporte do biofilme, onde a concentração de oxigênio dissolvido no seio do líquido pode ser tão baixa quanto menor do que 1,0 mg/L (MUNCH et al., 1996 apud SILVA FILHO, 2009).

A hipótese mais plausível refere-se aos microambientes formados nos flocos e biofilmes, que, uma vez presentes em meios com concentrações relativamente baixas, teriam as suas partes externas e internas constituindo ambientes aeróbios e anóxicos, respectivamente (SANT'ANNA JR, 2010).

#### 3.4.5.2 Nitrificação/desnitrificação via nitrito

No processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito, ou via curta (*shortcut*), o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito, em ambiente aeróbio e, após esta etapa é reduzido a nitrogênio gasoso em ambiente anóxico, dispensando a fase de redução do nitrato. Assim, o processo resulta em economia no aporte necessário de oxigênio durante a nitrificação, em redução na quantidade de fonte de carbono requerida na desnitrificação, e, em decréscimo na produção de lodo (CIUDAD et al., 2005 apud FELIPE, 2008).

As equações 9 a 12 demonstram estequiometricamente as diferenças entre o processo convencional e o via nitrito, em relação a demanda de oxigênio e fonte de carbono, no caso representado por CH<sub>2</sub>O (FELIPE, 2008):

a) convencional:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$
 (equação 9)

$$NO_3^- + 1,25CH_2O \rightarrow 0,5N_2 + 1,25HCO_3^- + 1,25H^+$$
 (equação 10)

b) via nitrito:

$$NH_4^+ + 1,5O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$$
 (equação 11)

$$NO_2^- + 0.75CH_2O \rightarrow 0.5N_2 + 0.75HCO_3^- + 0.75H^+$$
 (equação 12)

A demanda de oxigênio nas equações 7 e 9 resulta em uma diferença de 25% no número de mols de oxigênio requeridos à nitrificação convencional (2 mols de O<sub>2</sub>) comparado a nitrificação via nitrito (1,5 mols de O<sub>2</sub>). A desnitrificação, nas equações 8 e 10, requer 1,25 e 0,75 mols de CH<sub>2</sub>O para o processo convencional e a via nitrito, respectivamente. Com isso há uma economia de 40% de fonte de carbono para a nitrificação/desnitrificação via nitrito.

Para o sucesso da remoção biológica pela via curta, a chave é a obtenção de acúmulo consistente do nitrito na fase de nitrificação. A estratégia para tal baseia-se, principalmente, na regulação apropriada de fatores que, individuais ou combinados, exercem influência no processo, como pH, concentração de amônia livre e de ácido nitroso, temperatura, oxigênio dissolvido e idade do lodo.

#### 3.4.5.3 Processo Anammox

O processo Anammox (abreviatura de *anaerobic ammonium oxidation*) consiste em um metabolismo há poucos anos descoberto, no qual certas cepas convertem diretamente amônia a N<sub>2</sub>, utilizando o nitrito como principal aceptor final de elétrons. A desnitrificação é autotrófica, não havendo necessidade de adição de uma fonte externa de carbono. Os microrganismos responsáveis pelo processo pertencem ao grupo *Planctomycetes* e ao gênero *Candidatus*.

O modo de crescimento autotrófico dessas bactérias (em combinação com a elevada necessidade de manutenção da célula, devido ao crescimento muito lento) resulta em uma estequiometria que apresenta um baixo rendimento de biomassa, conforme abaixo (STROUS et al., 1998):

$$NH_4^+ + 1,32NO_2^- + 0,066HCO_3^- + 0,13H^+ \rightarrow 1,02N_2 + 0,26NO_3^- +$$
 (equação 13) 
$$0,066CH_2O_{0.5}N_{0.15} + 2,03H_2O$$

Segundo a equação 13, teoricamente a taxa de consumo de mols de nitrito por mol de amônia é de  $1,32 \, (NO_2^-/NH_4^+)$ , enquanto a taxa de formação de mols de nitrato por mol de amônia é de  $0,26 \, (NO_3^-/NH_4^+)$  (REGINATTO et al., 2005).

A aplicação do processo é limitada pela disponibilidade de biomassa e pela dificuldade associada a cultivar e manter grandes quantidades dessas bactérias. O isolamento e enriquecimento das Anammox, a partir de uma comunidade bacteriana mista, requer a otimização das condições que favorecem o sistema, enquanto limita o crescimento dos outros microrganismos. As vantagens do processo Anammox sobre a tradicional combinação de nitrificação e desnitrificação para tratamento de efluentes são a menor demanda de oxigênio e nenhum requerimento de fonte externa de carbono, pois o processo é autotrófico.

As bactérias Anammox atuam na faixa de temperatura 20 a 43°C, com ótimo a 37°C, e em valores de pH situados entre 6,4 e 8,3 com ótimo em 8,0. A mínima presença de oxigênio dissolvido inibe fortemente o processo, porém, a inibição cessa imediatamente após a retirada do OD do meio, sendo portanto uma inibição reversível.

# 3.4.6 Aplicação de Reatores Sequenciais em Batelada em lixiviados para a remoção de nitrogênio

Diversos trabalhos foram realizados utilizando RSB para a remoção de nitrogênio de lixiviados. Kaczorek e Ledakowicz (2006) afirmam que é possível a remoção completa de nitrogênio mesmo em lixiviados com altas concentrações de matéria orgânica recalcitrante. Kurniawan e demais autores (2010) relatam que o tratamento biológico, devido à sua simplicidade, é o mais aplicado para remoção da DBO<sub>5</sub> e N-NH<sub>3</sub>, porém, apenas a aplicação desse processo não é suficiente para a remoção de toda a matéria orgânica do despejo. A seguir serão relatados alguns destes trabalhos.

Os mesmos autores, em uma pesquisa detalhada, demonstraram que os RSB são efetivos na remoção de N-NH<sub>3</sub> e DQO de lixiviados. Para uma DQO inicial entre 3500 e 26.000 mgO<sub>2</sub>/L, é possível a remoção de aproximadamente 95% da concentração dos compostos recalcitrantes. Similar remoção de N-NH<sub>3</sub> pode ser alcançada em lixiviados com concentração inicial de 100 a 1000 mgN-NH<sub>3</sub>/L. Os autores citam ainda que para a faixa de carga orgânica de 0,1 a 0,6 kg mgN-NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>.dia, o tempo de detenção hidráulica (TDH) ideal é de 1,0 a 3,2 dias. O pH

também é citado para faixas ideais entre 7,0 e 9,0. A Tabela 7 mostra alguns dados coletados por Kurniawan e outros autores (2010) para diversos trabalhos utilizando reatores sequenciais em batelada.

Tabela 7: Resultados da utilização de RSB para o tratamento de lixiviado, por diversos autores (KURNIAWAN et al., 2010)

Localização	TDH	Volume		ção inicial do (mg/L)	DBO <sub>5</sub>	рН	Eficiências de remoção (%)	
(Referência)	(dias)	(L)	DQO	N-NH <sub>3</sub>	/DQO	1	DQO	N-NH <sub>3</sub>
ND (Dollerer; Wilderer, 1996)	0,5	NI*	5295	872	0,45	9,1	68	NI*
Canadá (Zaloum; Abbott, 1997)	3,2	NI*	12.760	179	0,46	7,1	97	99
Turquia (Yalmaz; Ozturk, 2001)	1,0	5	26.000	1000	0,58	7,5	97	99
Turquia (Uygur; Kargi, 2004)	0,29	4	10.000	1590	NI*	8,6	64	23
Turquia (Timur; Ozturk, 1999)	2,0	2,75	14.900	2780	0,63	7,52	74	NI*
Grécia (Loukidou; Zouboulis, 2001)	20	8	5000	1800	0,20	7,5	90	NI*
Grécia (Zouboulis; Loukidou, 2001)	20	8	15.000	1800	0,37	7,5	75	70
Polônia (Neczaj et al., 2005)	NI	5	3500	800	NI*	8,3	90	70
Polônia (Klimiuk; Kulikowska, 2006)	12	0,5	1348	NI*	0,38	NI*	83	NI*
Australia (Doyle et al., 2001)	0,25	6	1100	900	0,05	7	NI*	100

NI\* Não Informado

Felici (2010) operou um RSB com lixiviado pré-tratado por stripping. O reator operava com nitrificação e desnitrificação convencional, adicionando etanol na fase desnitrificante. O pH do lixiviado pós-stripping era de 9,2, sendo o efluente altamente recalcitrante (DBO<sub>5</sub>/DQO menor do que 0,1). O nitrogênio amoniacal apresentava-se em aproximadamente 400 mgN-NH<sub>3</sub>/L. O autor operou com TDH variável, até alcançar o grau de nitrificação desejado. Na nitrificação, praticamente 100% da remoção de nitrogênio amoniacal foi alcançada, formando mais nitrito do que nitrato. A desnitrificação foi capaz de remover 100% do nitrito e do nitrato

acumulados, utilizando-se relação DQO/mgNO<sub>X</sub> de 3,4 a 4,5. A remoção de DBO₅ variou na ordem de 82 a 89% e de DQO de 6 a 16%. As baixas remoções de DQO no tratamento biológico comprovam a difícil degradabilidade do lixiviado em estudo.

Yuan e Wang (2010) trabalharam com RSB para remoção de DQO, N-NH<sub>3</sub> e nitrogênio total (NT) de lixiviado de aterro sanitário. As características do lixiviado encontram-se relacionadas na Tabela 8. O reator operou com temperatura de 22-25°C, volume de 360 L e SSV de 3500 mg/L. Os autores alternaram fases no RSB, e a que apresentou melhores resultados, com 72%, 93% e 70% de remoções de DQO, N-NH<sub>3</sub> e NT, respectivamente, operou da seguinte maneira: alimentação (80 L), anóxico (3 horas), aeróbio (10 horas), alimentação (40 L), anóxico (3 horas), aeróbio (6 horas), decantação (1 hora) e retirada do sobrenadante (0,25 hora). Operando e controlando diferentes valores de pH, o valor 7,5 apresentou melhores resultados, em relação a 8,0 e 8,5. Nesse estudo foi verificado o aumento de pH do reator na fase aeróbia, Segundo o autor, são duas as possíveis causas para isso:

- a) devido ao stripping de CO<sub>2</sub> na aeração;
- b) decomposição de ácidos orgânicos do lixiviado;

DQO (mgO<sub>2</sub>/L) DBO<sub>5</sub> (mgO<sub>2</sub>/L) DBO<sub>5</sub>/DQO N-NH<sub>3</sub> pH

2500 a 5000 750 a 1500 0,25 a 0,30 400 a 700 7,8 a 8,2

Tabela 8: Lixiviado utilizado por Yuan e Wang (2010)

Amaral (2009) utilizou lixiviado com relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,4 e N-NH<sub>3</sub>, com concentração média de 2252 mgN-NH<sub>3</sub>/L aplicado a um RSB de 70 L, alternando fases aeróbia e anóxica. Não foram controlados pH, OD e temperatura, procedendo-se apenas medição de pH, para o qual foi obtido valor médio de 8,4. A alcalinidade total inicial de 10.680 mgCaCO<sub>3</sub>/L, decaiu após a nitrificação para 3292 mgCaCO<sub>3</sub>/L, subiu após a desnitrificação para 4.167 mgCaCO<sub>3</sub>/L, e novamente decaiu, após a sedimentação, 1415 mgCaCO<sub>3</sub>/L. O efluente final apresentou remoções nitrogênio amoniacal e DBO<sub>5</sub> de 99%. Foi verificado acúmulo de nitrito no sistema. O efluente do reator apresentou elevada cor, confirmando a presença de uma grande quantidade de material de difícil biodegradação, constituído principalmente por substâncias húmicas, na forma de ácidos húmicos e fúlvicos.

Kaczorek e Ledakowicz (2006) operaram dois reatores RSB de 10 m<sup>3</sup>, em temperatura constante de 25°C. Um reator operou em condições aeróbias com TDH de 7 dias, e o outro,

em condições anóxicas, com TDH de 5 dias. O lixiviado (Tabela 9), proveniente do aterro municipal da cidade de Lodz na Polônia, não continha matéria orgânica suficiente para a desnitrificação, por isso foi adicionada uma solução de acetato de sódio no reator anóxico, em concentração variável, dependentemente da concentração de nitrato afluente. Também foi adicionada solução de fósforo para evitar o baixo crescimento por falta deste nutriente. A inoculação dos reatores proveio de lodo da estação de tratamento de esgoto da cidade, e então, inicialmente alimentada com efluente sintético. Gradativamente, os reatores foram sendo alimentados com lixiviado, até alcançar-se uma composição de 100% de lixiviado. O pH do reator aeróbio estabilizou na faixa de 8,5 a 9,0 e do anóxico em 9,8. A carga inicial foi de 30 mgN-NH<sub>4</sub>/gSSVLM.dia. A carga foi gradativamente elevada até 41 mgN-NH<sub>4</sub>/gSSVLM.dia e após 20 dias de operação, foi necessária a adição de solução tampão de bicarbonato de cálcio no reator aeróbio para evitar a queda de pH devido a nitrificação. Assim, 99% de oxidação da amônia foi alcançado. Os autores verificaram acúmulo de nitrito e sugerem tal estar relacionada ao acúmulo de hidroxilamina (composto intermediário da oxidação de amônia a nitrito que pode inibir a oxidação de nitrito) devido ao baixo pH. A oxidação de nitrito a nitrato ocorreu quando o pH do efluente atingiu o valor de 8,8. A desnitrificação ocorreu sem maiores problemas, com a adição de acetato de sódio, obtendo relação de DQO/mgNO<sub>X</sub> de 4 gO<sub>2</sub>/mg N-NO<sub>X</sub>.

Tabela 9: Lixiviado utilizado por Kaczorek e Ledakowicz (2006)

DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	DBO <sub>5</sub> /DQO	N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	NTK (mg/L)	pН
2480 a 4850	240 a 810	0,06 a 0,32	1740 a 2240	1950 a 2450	7,5 a 7,9

#### 4 METODOLOGIA

A metodologia empregada visou a avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário via processo físico-químico de coagulação-floculação com e sem pré-tratamento biológico em reatores sequenciais em batelada. A pesquisa foi realizada em escala de bancada no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 4.1 LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO

O lixiviado utilizado no experimento proveio do aterro da Central de Resíduos do Recreio-CRR, localizada no município de Minas do Leão-RS, distante 80 km de Porto Alegre. O local é explorado há décadas pela mineração de carvão a céu aberto (Mina do Recreio), atividade esta que como consequência resulta em grandes cavas. A Figura 8 demonstra os tanques de armazenamento do lixiviado onde foram coletados os lixiviados. A frequência da coleta foi de 15 dias.

Para atender às exigências dos órgãos ambientais de recompor a topografia original, a COMPANHIA RIOGRANDENSE DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS desde 2001 dispõe resíduos sólidos urbanos de muitos municípios gaúchos (aproximadamente 150 municípios, cerca de 40% dos resíduos produzidos no estado) em células de aterro sanitário executadas nas cavas, atendendo a todos os critérios de engenharia aplicáveis. O aterro (Figura 7) tem capacidade de abrigar cerca de 25 milhões de toneladas de resíduos. A vazão média diária de lixiviado produzido aterro é estimada em 300 m³. A Figura 8 apresenta uma lagoa de armazenamento de lixiviado do aterro sanitário.



Figura 7: Aterro sanitário da Central de Resíduos do Recreio - CRR



Figura 8: Lagoa de armazenamento de lixiviado do aterro CRR

O lixiviado foi coletado regularmente, devidamente armazenado em recipientes e então submetido a refrigeração a 4°C. Tal procedimento visou minimizar a degradação do lixiviado por microrganismos durante o período de armazenamento. Para a realização dos experimentos, o lixiviado era retirado da refrigeração com suficiente antecedência para entrar em equilíbrio térmico com o ambiente.

# 4.2 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

A primeira etapa do estudo contemplou o experimento de coagulação-floculação do lixiviado sem qualquer tipo de tratamento prévio. Tal lixiviado, coletado diretamente do tanque de armazenamento do aterro, é denominado de lixiviado bruto.

O experimento de coagulação-floculação foi realizado em escala de bancada utilizando o equipamento j*ar-test*, da marca Alfakit, modelo AT-700, mostrado na Figura 9. Foram utilizados seis béqueres de 2 litros para a realização dos ensaios, trabalhando-se com volume de 1 litro de lixiviado por béquer. O equipamento permite simular em escala de laboratório as condições físicas de coagulação, floculação e sedimentação que poderão ser observadas posteriormente em escala real. As variáveis estudadas no trabalho foram tipo de coagulante, dosagem de coagulante, ajuste de pH inicial, gradientes de velocidades, tempo de coagulação, floculação e sedimentação, tipo e dosagens de polieletrólito.

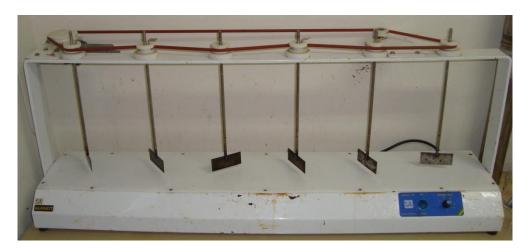


Figura 9: Equipamento para testes de jarros (Jar-test) da marca Alfakit

Neste estudo foram utilizados quatro coagulantes, três cedidos pela empresa Sulfato Rio Grande, do grupo Guaçu, e outro cedido pela empresa Tanac SA. A Tabela 10 apresenta os coagulantes utilizados. Para cada coagulante testado foi seguido o procedimento descrito na Tabela 11 e no fluxograma esquematizado na Figura 10. No total foram realizados 56 rodadas dos testes de jarros. Considerando cada teste com seis jarros, totalizou-se 336 ensaios.

Tabela 10: Coagulantes utilizados no experimento

Coaș	gulante	Marca	Descrição do coagulante	Unidade
	lumínio (PAC) – oc 2000	Sulfato Riogrande Inorgânico		mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L
	Cloreto férrico	Sulfato Riogrande	Inorgânico	mgFe <sup>+3</sup> /L
À base de ferro	Sulfato férrico (Sulfato ferroso oxidado)	Sulfato Riogrande	e Inorgânico mgFe <sup>+3</sup>	
Tanino –	Tanfloc SG	Tanac SA	Orgânico	mgCoagulante/L

Tabela 11: Desenvolvimento dos testes de jarros

Etapa	Objetivo	Variável fixada	Variáveis resposta
1	Determinação da dosagem do coagulante	pH = 6,0 (exceto tanino com pH igual a 8,2); baseado na literatura e em ensaios preliminares	Volume de lodo, pH final, cor verdadeira, turbidez filtrada e DQO
2	Determinação do pH ótimo	Dosagem estabelecida na etapa 1	Volume de lodo, pH final, cor verdadeira, turbidez filtrada e DQO
3	Determinação precisa da dosagem do coagulante	pH estabelecido na etapa 2	Volume de lodo, pH final, cor verdadeira, turbidez filtrada e DQO
4	Determinação precisa do pH ótimo	Dosagem estabelecida na etapa 3	Volume de lodo, pH final, cor verdadeira, turbidez filtrada e DQO
5	Repetição dos melhores resultados	Dosagem estabelecida na etapa 3 e pH ótimo estabelecido na etapa 4	Volume de lodo, pH final, cor verdadeira, turbidez filtrada, turbidez não filtrada, DQO, DBO <sub>5</sub> , DBO <sub>5</sub> /DQO, NTK, N- amoniacal, sólidos e condutividade

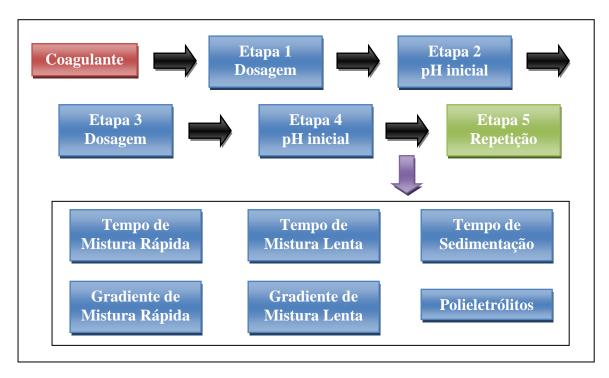


Figura 10: Fluxograma dos ensaios de coagulação-floculação

O tempo de mistura rápida (TMR), tempo de mistura lenta (TML), tempo de sedimentação (TS), a velocidade de mistura rápida (VMR) e a velocidade de mistura lenta (VML), baseados em trabalhos de Thornton e Blanc (1973), Lin e Chang (2000) e Knupp et al. (2009), foram os seguintes:

- a) tempo de mistura rápida: 2 minutos;
- b) tempo de mistura lenta: 20 minutos;
- c) tempo de sedimentação: 2 horas;
- d) velocidade de mistura rápida: 150 rpm (gradiente de 250 s<sup>-1</sup>);
- e) velocidade de mistura lenta: 60 rpm (gradiente de 60 s<sup>-1</sup>).

Como o aparelho não dispunha de especificações do fabricante em relação ao gradiente de velocidade, foi utilizada a metodologia proposta por Di Bernardo e Sabogal Paz (2009) expressa nas equações 14 e 15. Para os cálculos foram considerados:  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ ; D = 6 cm; K = 3,5;  $\mu = 0,001003 \text{ Nm/s}^2$ . Portanto, para rotação de 150 e 60 rpm foram calculadas, respectivamente, 250 e 60 s<sup>-1</sup>.

$$P=K.\,\rho.\,N^3.\,D^5 \qquad \qquad \text{(equação 14)}$$

Onde: P = potência introduzida na água (Nm/s);

 $\rho$  = massa específica do lixiviado (kg/m<sup>3</sup>);

N = rotação (rps);

D = diâmetro do rotor ou turbina (m);

K = coeficiente que depende do tipo de hélice e do número de Reynolds.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}}$$
 (equação 15)

Onde:  $G = \text{gradiente de velocidade (s}^{-1});$ 

P = potência introduzida na água (Nm/s);

 $\mu$  = viscosidade absoluta da água (Nm/s²).

Para o ajuste de pH no lixiviado foram utilizados ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sódio 2N (NaOH), para elevação e rebaixo do pH, respectivamente. Nos ensaios, assim que adicionado o coagulante nos copos, o jar-test era acionado a uma velocidade de 150 rpm por 2 minutos. Encerrada essa fase de mistura rápida, a velocidade era rebaixada para 60 rpm, iniciando a mistura lenta, a qual decorria em 20 minutos. Após a mistura lenta, as pás do agitador eram suspensas e os béqueres permaneciam em repouso por 2 horas. Por fim, eram medidos o volume de lodo gerado, através da razão da altura do lodo pela altura total de líquido contido no béquer, e o pH de cada sobrenadante. Então era retirada uma amostra de cada sobrenadante para as determinações de cor verdadeira, turbidez após filtração e DQO.

Os resultados obtidos para cada característica paramétrica (cor, turbidez, DQO), em cada copo de teste foram comparados com as características originais do lixiviado bruto, calculando-se, então, as eficiências de remoção via equação 16. Para cada variável testada, o melhor resultado obtido foi utilizado como valor fixado para o ensaio subsequente, no qual outra variável era testada.

Eficiência = 
$$\frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 \, (\%)$$
 (equação 16)

Onde: S<sub>i</sub> = valor inicial do parâmetro analisado no lixiviado bruto;

 $S_f$  = valor final do parâmetro após a coagulação-floculação.

No presente trabalho, optou-se pela realização dos testes de jarros de modo consecutivo, alternando as principais variáveis e as fixando para os testes seguintes. Ao final, foi realizada uma repetição com as variáveis otimizadas. Deste modo, o número de testes diminuiu consideravelmente. A utilização de delineamento mais robusto, como o planejamento fatorial, tornaria o trabalho inviável do ponto de vista logístico, demandando quantidade de ensaios e análises impraticável. Resultados da literatura (FELICI, 2010) demonstram a direta relação de parâmetros como a dosagem de coagulante e ajuste de pH com as eficiências de remoção, entretanto, numerosos resultados publicados demonstram a independência entre estas variáveis, enfatizando sim uma forte dependência entre a composição do efluente em tratamento e a dosagem indicada de coagulante e o pH ótimo para a coagulação-floculação.

A etapa 1 teve como objetivo determinar a dosagem ótima de coagulante em uma ampla faixa de dosagens testadas. Para cada coagulante uma faixa foi estabelecida de acordo com a literatura e ensaios preliminares. Os valores de pH inicial testados para cada coagulante também foram escolhidos baseando-se em resultados da literatura e ensaios preliminares. As dosagens e os ajustes de pH utilizados para cada coagulante foram os seguintes:

- a) PAC:  $1000 \text{ a } 6000 \text{ mgAl}_2\text{O}_3/\text{L e pH} = 6.0$ ;
- b) Cloreto Férrico: 344 a 2066 mgFe<sup>+3</sup>/L (equivalente a 1000 a 6000 mgFeCl<sub>3</sub>/L) e pH = 6,0;
- c) Sulfato férrico:  $1000 \text{ a } 6000 \text{ mgFe}^{+3}/\text{L e pH} = 6.0$ ;
- d) Tanino: 500 a 6000 mg Coagulante/L e pH = 8,2 (original do lixiviado).

Estabelecidas as dosagens ideais para cada coagulante na etapa anterior, a etapa 2 testou ajustes de pH para cada coagulante utilizado. Foram necessários duas sequências por coagulante para testar doze diferentes ajustes de pH (ajuste entre 5,0 a 10,0, em intervalos regulares de 0,5 unidade).

Com as dosagens ótimas e ajustes ótimos de pH estabelecidos, a etapa 3 testou o ajuste fino de dosagens, empregando-se faixas de dosagens próximas àquelas ótimas determinadas na etapa 1. Os valores de pH utilizados foram aqueles que apresentaram as melhores remoções na etapa 2. Assim como executado em relação às dosagens dos coagulantes, também em relação ao pH foi executada a etapa 4, de refinamento da determinação dos valores de pH ótimos para a coagulação-floculação, utilizando-se faixas próximas aos melhores resultados da etapa 2.

Provida de tal embasamento, a etapa 5 repetiu as análises de variação de dosagens da etapa 3, utilizando os valores ótimos de pH. Nesta etapa além das determinações de volume de lodo gerado, pH final, cor verdadeira, turbidez das amostras filtrada e não filtrada e DQO, também foram monitorados outros parâmetros como DBO<sub>5</sub>, relação DBO<sub>5</sub>/DQO, NTK, N-amoniacal e condutividade.

Entre as etapas 4 e 5, foram realizados ensaios para a determinação da influência dos tempos e gradientes de velocidade nas fases do processo. Para todos os coagulantes, foram realizados ensaios com as melhores concentrações e ajuste de pH estabelecidos até a etapa 4. Para esses ensaios utilizaram o jar-test, marca Nova Ética, modelo 218/LBD, mostrado na Figura 11. A substituição de equipamento deveu-se à limitação do modelo anterior, que operava as seis pás de agitação necessariamente na mesma velocidade. Para tais ensaios foram analisados cor verdadeira, turbidez filtrada, DQO, volume de lodo gerado e pH final. Para os resultados obtidos a partir do teste de cada variável foram calculados os erros padrões das médias, visando inferir diferenças significativas nos conjuntos de resultados, bem como foram traçadas curvas de remoções versus variáveis em teste.



Figura 11: Equipamento para testes de jarros (Jar-test) da marca Nova Ética

Cinco sequências de testes foram executadas, em cada qual estabelecendo-se diferentes valores para uma variável, mantendo-se constantes as demais. As variações utilizadas foram as seguintes:

- a) tempo de mistura rápida (TMR) de 0,5 a 6 minutos;
- b) tempo de mistura lenta (TML) de 5 a 45 minutos;
- c) tempo de sedimentação (TS) de 0,5 a 24 horas;
- d) gradiente de velocidade da mistura rápida (GMR) de 180 a 1200 s<sup>-1</sup>;
- e) gradiente de velocidade da mistura lenta (GML) de 10 a 100 s<sup>-1</sup>.

Também foram testados três polieletrólitos distintos, auxiliares de floculação, cedidos pela empresa Sulfato Rio Grande, em diferentes dosagens entre 1,0 e 12,0 mg/L, para verificar se tais agentes apresentar-se-iam úteis ao processo. Seguiram-se as mesmas condições operacionais aplicadas aos ensaios anteriores. Tais ensaios voltaram a ser realizados no jartest Alfakit. Os polieletrólitos utilizados são apresentados na Tabela 12. Para estes ensaios foram analisadas turbidez e cor verdadeira do sobrenadante.

Tabela 12: Polieletrólitos utilizados no experimento

Polieletrólito	Descrição
Sulfloc A	Aniônico
Sulfloc C	Catiônico
Sulfloc N	Não-iônico

# 4.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO SEGUIDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

A segunda etapa consistiu na implementação de um processo biológico, para a remoção de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica biodegradável, previamente ao processo de coagulação-floculação.

# 4.3.1 Processo biológico

O experimento utilizou dois reatores sequenciais em batelada (RSBs) idênticos construídos em acrílico, formato cilíndrico, com o volume útil de 6 L, diâmetro interno de 30 cm e altura interna de 15,5 cm (Figuras 12 e 13). Agitação, aeração, alimentações do lixiviado e retiradas do efluente foram comandados automaticamente por timers analógicos.

Para garantir a mistura completa do sistema, os RBSs foram equipados com sistemas de agitação constituídos por um eixo com hélice acoplado a um agitador mecânico da marca Motron modelo MR910-60. O fornecimento de ar para cada RBS foi possibilitado através de pedras porosas, utilizadas em aquários domésticos, fixados no fundo dos reatores e ligadas a

uma bomba de ar marca Big Air modelo A420 com ajuste manual da vazão de ar. O sistema permite a difusão de micro-bolhas de ar na fase de aeração. A alimentação do lixiviado e retirada do efluente foram realizadas através de bombas peristálticas da marca Masterflex ligadas aos reatores através de mangueiras do tipo cristal. O descarte do lodo foi realizado de maneira manual, através de torneiras instaladas nos reatores.

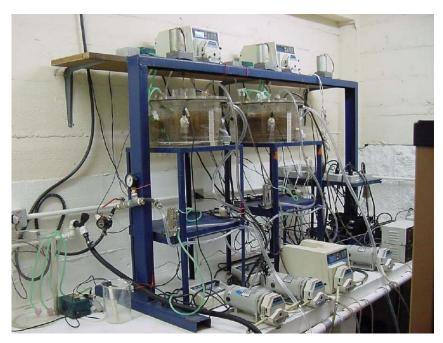


Figura 12: Reatores sequenciais em batelada (RSBs) utilizados no experimento

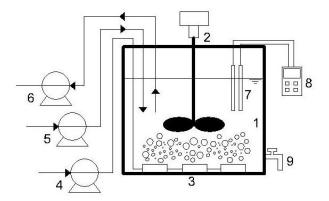


Figura 13: Desenho esquemático dos RBSs utilizados no experimento (1:RBS, 2: agitador mecânico, 3: pedras porosas, 4: bomba de ar, 5: bomba alimentação, 6: bomba de retirada, 7: sonda, 8: leitor pH e temperatura, 9: torneira para retirada e controle do lodo)

A diferença básica entre os RSBs deu-se na forma como ambos foram inoculados. O primeiro, denominado neste experimento como RSB1, foi inoculado a partir do próprio lixiviado, aproveitando a potencialidade do crescimento de lodo a partir exclusivamente de células originalmente presentes no lixiviado, segundo demonstrado por Cintra e outros autores

(2001). O segundo, RSB2, utilizou lodo da ETE São João Navegantes, operado pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre. Neste segundo reator foi realizada uma aclimatação gradual da biomassa, elevando-se em 5% a composição final de mistura lixiviado e esgoto até finalmente alcançar-se 100% de lixiviado no reator (Tabela 13). Desta maneira foi possível o aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal no afluente (POLLICE et al., 2002; LIANG; LIU, 2007 apud FREITAS, 2009).

Tabela 13: Ciclos de operação e porcentagem de lixiviado e esgoto sanitário

Ciclo (nº)	Esgoto sanitário (%)	Lixiviado (%)	Ciclo (nº)	Esgoto sanitário (%)	Lixiviado (%)
1	100%	0%	15	65%	35%
2	95%	5%	16	60%	40%
3	95%	5%	17	55%	45%
4	90%	10%	18	50%	50%
5	90%	10%	19	45%	55%
6	85%	15%	20	40%	60%
7	85%	15%	21	40%	60%
8	85%	15%	22	30%	70%
9	80%	20%	23	25%	75%
10	80%	20%	24	20%	80%
11	75%	25%	25	15%	85%
12	75%	25%	26	10%	90%
13	70%	30%	27	0%	100%
14	70%	30%			

Para aclimatação ao lixiviado e enriquecimento da biomassa em ambos os reatores foi aplicado um ciclo de 24 horas (Figura 14), sendo 22,25 horas para a agitação e aeração, 1,5 horas para a sedimentação e 15 minutos para a retirada do efluente. A alimentação do sistema ocorreu ao longo do ciclo, a cada 2,5 a 3 horas, objetivando manter as condições do reator como de mistura completa ao invés de fluxo pistão (ECKENFELDER; MUSTERMAN, 1995). Os reatores funcionaram apenas com a fase nitrificante, de acordo com Macé et al. (2006 apud FREITAS, 2009; HE, 2007), com o objetivo de aclimatar a biomassa.

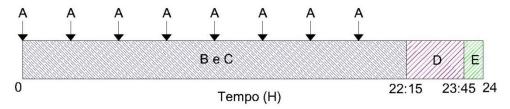


Figura 14: Ciclo de aclimatação da biomassa: A – Alimentação (a cada 2,5 a 3 h); B – Aeração (22,25 h); C – Agitação (22,25 h); D – Sedimentação (1,5 h); E – Retirada (15 min)

O ciclo dos reatores foi alterado assim que no RSB1 foram atingidas 3000 mgSSV/L e o RSB2 foi aclimatado com 100% de lixiviado. A alteração adotada foi a introdução da fase anóxica, a partir do desligamento da aeração e manutenção da agitação no sistema. No início dessa fase, foi adicionado acetato como fonte externa de matéria orgânica. O ciclo do reator, como demonstrado na Figura 15, foi de uma sequência de 12,25 e 10,25 horas para as fases aeróbia e anóxica, respectivamente. Após, eram desligados o agitador e aerador para então ocorrer a sedimentação por 1,5 horas, e 15 minutos finais eram empregados para a retirada do efluente, finalizando o ciclo de 24 horas. A alimentação do sistema manteve-se dividida ao longo do ciclo.

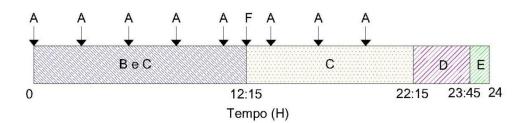


Figura 15: Ciclo dos RSBs após aclimatação: A – Alimentação (a cada 2,5 a 3 h); B – Aeração (12,25 h); C – Agitação (12,25 + 10,25 h); D – Sedimentação (1,5 h); E – Retirada (15 min); F – Adição fonte externa de carbono.

Para permitir o crescimento celular, foi adicionada fonte externa de fósforo com fosfato monoácido de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), em função da carência deste nutriente no lixiviado e visando respeitar a relação DBO<sub>5</sub>:N:P de 5:1 (METCALF & EDDY, 2003).

Ao final dos ciclos descritos acima, 3 litros do sobrenadante (de um total de 6 L) eram descartados, sendo adicionado igual volume de lixiviado bruto. Portanto, o tempo de detenção hidráulica (TDH) adotado foi de 2 dias. Este TDH segue a recomendação de Kurniawan et al. (2010), que estabelece valores ideais de 1,0 a 3,2 dias.

Para o controle da biomassa, optou-se pelo tempo de detenção celular (TDC), também conhecido como idade do lodo, que começou a ser controlado a partir do momento que o RSB1 atingiu 3000 mgSSV/L e o RSB2 encontrava-se aclimatado com 100% de lixiviado. A intenção foi o enriquecimento do lodo no RSB1 e a máxima aclimatação no RSB2. Atingidos estes objetivos, foi estabelecido um TDC de 25 dias, que segundo Ferreira (2000), é elevado e suficiente para ocorrer a nitrificação. O controle do TDC foi realizado através da retirada de uma fração do licor misto.

O experimento tentou evitar a inibição da nitrificação devido à presença de amônia livre e ao ácido nitroso livre, através do controle de pH e temperatura. Os reatores não possuíam controle de temperatura, entretanto foram instalados em uma sala climatizada que manteve a temperatura do experimento entre 21 e 25°C, com média de 22,5°C. O pH do lixiviado bruto, previamente à alimentação no reator, era ajustado em 7,2, através de adição de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e monitorado regularmente no reator, assim como a alcalinidade. O oxigênio dissolvido também foi um parâmetro não controlado, mas monitorado regularmente neste estudo.

A biomassa dos reatores foi analisada, três vezes por semana, através da determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV). A matéria carbonácea foi monitorada através da DQO e DBO<sub>5</sub>. A alcalinidade total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldhal (NTK), nitrato e nitrito de afluente e efluente (entrada e saída) foram determinados duas vezes por semana. Diariamente a temperatura e pH eram medidos ao longo do ciclo. O oxigênio dissolvido foi medido com menor frequência, em média a cada 15 dias.

As eficiências da nitrificação e desnitrificação foram calculadas a partir das equações 17 e 18, descritas abaixo.

Eficiência nitrificação (%) = 
$$\frac{(NTKentrada - NTKsaída)}{(NTKentrada - Norg entrada)} x 100$$
 (equação 17)

$$Eficiência desnitrificação (\%) = \frac{(NTKentrada - NTKsaída) - [(NOx-Ne) + (NOx-Na)]}{(NTKentrada - NTKsaída) + (NOx-Na)}$$
 ((explação) 185))

Onde:  $NO_x$ - $N_e$  = Nitrogênio oxidado efluente;

NO<sub>x</sub>-N<sub>a</sub> = Nitrogênio oxidado afluente.

Também foram calculadas as taxas volumétricas de nitrificação  $(K_N)$  e desnitrificação  $(K_D)$  (equações 17 e 18):

$$K_{N} (kgN/m^{3}.dia) = \frac{(\text{NTKentrada} - \text{NTKsaida})\text{massa}}{\text{Volume Reator x TDH}} \tag{equação 18}$$

$$K_{D} \ (kgN/m^{3}.dia) = \frac{(\text{NTKentrada} - \text{NTKsaida})\text{massa} - (\text{NOx-Ne})\text{massa} + (\text{NOx-Na})\text{massa}}{\text{Volume Reator x TDH}} \tag{equação 19}$$

#### 4.3.2 Coagulação-floculação do lixiviado tratado biologicamente

Assim que estabelecida remoção estável de nitrogênio do lixiviado no processo biológico, foram executados testes de coagulação-floculação do efluente do reator biológico, similarmente ao realizado na primeira etapa com o lixiviado bruto. O reator que apresentou os melhores resultados na remoção de nitrogênio e matéria orgânica foi escolhido para a produção do lixiviado a ser testado. Foram realizados 24 testes de jarros, totalizando 144 ensaios, demandando um volume de aproximadamente 90 L. Para tal, trabalhou-se com volume de 600 mL por copo, ao invés do 1 L adotado anteriormente.

Os parâmetros tempos e velocidades de mistura rápida e lenta e tempo de sedimentação foram mantidos em relação àqueles utilizados nas primeiras etapas do ensaio anterior. Tais etapas, em que utilizou-se lixiviado bruto, descrito na Tabela 11 e Figura 10, reproduziu-se identicamente agora com a utilização de lixiviado pré-tratado biologicamente. Os parâmetros monitorados, identicamente, foram pH, volume de lodo, turbidez (desta vez, além da filtrada, foi realizada na forma não filtrada), cor verdadeira e DQO.

Mantiveram-se os mesmos coagulantes, de mesma procedência, anteriormente. Na nova etapa 1 foram testadas dosagens inferiores àquelas testadas anteriormente, para o lixiviado bruto, visto que o lixiviado pré-tratado biologicamente apresentou menores concentrações de matéria suspensa e coloidal, devido à parcial remoção no RSB. As dosagens e os pHs fixados foram as seguintes:

- a) PAC:  $500 \text{ a } 4000 \text{ mgAl}_2\text{O}_3/\text{L e pH} = 6.0$ ;
- b) Cloreto férrico: 172 a 1722 mgFe<sup>+3</sup>/L (equivalente a 500 a 5000 mgFeCl<sub>3</sub>/L) e pH = 6.0;
- c) Sulfato férrico: 200 a 2000 mgFe $^{+3}$ /L e pH = 6,0;
- d) Tanino: 1000 a 8000 mgCoagulante/L e pH = 7,5 (sem correção de pH).

As etapas seguintes verificaram o melhor pH (de 5,0 a 10 variando-se linearmente em 0,5 unidades), ajuste fino da concentração e ajuste fino de pH. Posteriormente, foi realizada a repetição dos testes, monitorando-se superior número de parâmetros.

### 4.3.3 Comparação entre os coagulantes e tipos de lixiviado e avaliação de custos

Ao fim do trabalho foi realizada uma comparação entre os coagulantes e o tipo de lixiviado adotado (com ou sem pré-tratamento). Também foi elaborada uma avaliação econômica dos custos dos coagulantes por metro cúbico de lixiviado a ser tratado (R\$ de coagulante/m³ de lixiviado) e dos custos para a correção de pH na dosagem ótima.

# 4.4 CÁLCULO DA DEMANDA DE FONTE EXTERNA DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA FASE DESNITRIFICANTE

Para verificar a demanda de matéria orgânica externa necessária para a desnitrificação, o cálculo é realizado de acordo com USEPA (2010), desconsiderando a concentração de oxigênio dissolvido, e com as meias reações de oxidação-redução apresentadas em Metcalf & Eddy (2003). A fonte de matéria orgânica utilizada no estudo foi o acetato. O cálculo realizado foi o seguinte:

Acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) – Nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

$$\frac{1}{8}CH_{3}COO^{-} + \frac{3}{8}H_{2}O \rightarrow \frac{1}{8}CO_{2} + \frac{1}{8}HCO_{3}^{-} + H^{+} + e^{-}$$
 (equação 21)

$$\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+ + e^- \to \frac{1}{10}N_2 + \frac{3}{5}H_2O$$
 (compação 225)

$$\frac{1}{8}CH_{3}COO^{-} + \frac{1}{5}NO_{3}^{-} + \frac{1}{5}H^{+} \rightarrow \frac{1}{10}N_{2} + \frac{1}{8}HCO_{3}^{-} + \frac{1}{8}CO_{2} + \frac{9}{40}H_{2}O$$
 (Explication 2B5)

$$\frac{\text{C-Acetato}}{\text{N-Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{8} \times 24}{\frac{1}{5} \times 14} = 1,0714 \frac{\text{gC}}{\text{gN}}$$

Considerado que o estudo utilizou acetato de sódio trihidratado (CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O) cuja massa molar de 136 g/mol, verifica-se necessárias 6,071 g de acetato de sódio trihidratado para reduzir 1 g de nitrogênio.

$$\frac{\text{Acetato de sódio trihidratado}}{\text{N-Nitrogênio}} = \frac{\frac{1}{8} \times 136}{\frac{1}{5} \times 14} = 6,071 \; \frac{\text{gAcetato de sódio trihidratado}}{\text{gN}}$$

### 4.5 ANÁLISES PARA MONITORAMENTO DO SISTEMA

As determinações analíticas foram realizadas para avaliar o desempenho dos processos adotados neste estudo, além da caracterização do lixiviado. Para as etapas iniciais da coagulação-floculação foram realizadas as análises de turbidez (na forma filtrada e não filtrada), cor verdadeira, DQO e pH. Na etapa final, além da repetição das análises já citadas, foram determinados adicionalmente DBO<sub>5</sub>, relação DBO<sub>5</sub>/DQO, condutividade, todas as formas de sólidos, NTK, nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito. A turbidez filtrada e cor verdadeira foram filtradas por microfiltros de fibra de vidro GF-3 47mm da marca Macherey-Nagel.

O processo biológico perseguiu o intuito de avaliar a oxidação da matéria carbonácea, a conversão do nitrogênio amoniacal e remoção de nitrogênio. Foram realizadas medições duas vezes por semana em ambos os reatores, no lixiviado que alimentou o sistema e no efluente de saída, além da análise do efluente entre as fases aeróbia e anóxica. Foram monitorados regularmente os seguintes parâmetros: temperatura, pH, DQO, DBO<sub>5</sub>, NTK, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito e alcalinidade total. A biomassa foi avaliada diariamente através da determinação dos sólidos suspensos voláteis no licor misto.

As análises foram realizadas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - American Public Health Association (APHA, 1999). Na Tabela 14 podem ser observados os parâmetros, os métodos analíticos e as referências utilizadas.

Tabela 14: Parâmetros físico-químicos analisados e suas respectivas metodologias

Parâmetros	Método analítico	Referência
Temperatura (°C)	2550 B - Medição direta	APHA (1999)
рН	4500 H <sup>+</sup> B – Método eletrométrico	APHA (1999)
Oxigênio dissolvido (mgO <sub>2</sub> /L)	4500 G – Método do eletrodo com membrana	APHA (1999)
Condutividade (mS/cm)	Determinação com eletrodo	Hq40d Multi- parâmetros Hach
Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	8025 – Platina-Cobalto	DR 890 Colorímetro Hach
Turbidez (FAU)	8237 – Método <i>Absorptometric</i>	DR 890 Colorímetro Hach
DBO5 (mgO <sub>2</sub> /L)	5210 D – Respirométrico	АРНА (1999)
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	5220 C – Refluxo fechado / Método titulométrico	АРНА (1999)
Nitrogênio Total Kjeldahl (mgNTK/L)	4500-Norg C – Semi-micro Kjeldahl	АРНА (1999)
Nitrogênio Amoniacal (mgN- NH <sub>3</sub> /L)	4500-NH <sub>3</sub> B – Destilação preliminar / Método titulométrico	АРНА (1999)
Nitrito (mgN-NO <sub>2</sub> -/L)	8153 – Sulfato férrico	DR 890 Colorímetro Hach
Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> -/L)	8039 – Redução por cádmio	DR 890 Colorímetro- Hach
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	2320 B – Método titulométrico	АРНА (1999)
Fósforo (mgP/L)	4500 P – Método do cloreto estanoso	АРНА (1999)
Sólidos Totais (mg/L)	2540 B – Sólidos totais seco em 103-105 °C	АРНА (1999)
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	2540 E – Sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	АРНА (1999)
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2540 E – Sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	АРНА (1999)
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	2540 D – Sólidos suspensos a 105°C	APHA (1999)
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	2540 E – Sólidos voláteis e fixo inflamado em 550 °C	АРНА (1999)
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	2540 E – Sólidos suspensos voláteis a 550°C	APHA (1999)

#### **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a pesquisa, divididos em três blocos.

Na primeira parte são demonstrados os resultados da coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto. Após, estão os resultados relativos ao processo biológico, utilizando reatores sequenciais em batelada tratando lixiviado bruto. Por fim, são apresentados os resultados da coagulação-floculação do lixiviado pré-tratado biologicamente.

#### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO BRUTO

O lixiviado proveniente do aterro da Central de Resíduos do Recreio-CRR, monitorado ao longo de cinco meses, apresentou características intermediárias entre lixiviados intermediário e antigo, segundo a classificação de Renou et al. (2008). Apesar de manter relação DBO<sub>5</sub>/DQO na faixa intermediária, o pH alcalino demonstra características de lixiviado de aterros antigos. O efluente também apresentou concentração elevada de matéria carbonácea e nitrogênio amoniacal. Os resultados da caracterização do lixiviado são apresentados pela Tabela 15.

A relação DBO/DQO variando entre 0,24 e 0,48 situa-se abaixo da recomendada de 0,5 para o tratamento biológico (RENOU et al., 2008). Entretanto, outros autores citam valores da relação abaixo de 0,1 como prejudiciais aos processos biológicos, devido à matéria recalcitrante em excesso (AMOKRANE et al., 1997; KURNIAWAN et al., 2006; WISZNIOWSKI, et al., 2006; ZOUBOULIS et al., 2004). Kaczorek e Ledakowicz (2006) afirmam que é possível se obter remoção completa de nitrogênio amoniacal por via biológica, mesmo havendo alta concentração de matéria orgânica recalcitrante.

Tabela 15: Principais características físico-químicas do lixiviado do aterro da Central de Resíduos do Recreio ao longo dos cinco meses de monitoramento

Parâmetros	Unidade	Número de amostras	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Média
pН	-	38	0,1	8,5	8,0	8,3
Condutividade	mS/cm	8	4,5	28,7	19,4	26,2
DQO	mgO <sub>2</sub> /L	62	857	7272	3039	4786
DBO <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	12	312	2200	1250	1617
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	1	0,08	0,48	0,24	0,30
Turbidez não filtrada	FAU	38	159	1400	925	1093
Turbidez filtrada	FAU	18	119	1053	625	782
Cor verdadeira	mgPt-Co/L	38	2589	18.564	1200	10.353
Nitrogênio amoniacal	mgN-NH <sub>3</sub> /L	32	207	1792	1030	1441
NTK	mgNTK/L	32	164	1961	1344	1607
Nitrato	mgN-NO <sub>3</sub> -/L	32	2,31	9,54	ND*	3,90
Nitrito	mgN-NO <sub>2</sub> -/L	32	0,81	3,10	ND*	0,60
Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> /L	44	2220	14.400	5630	7970
Fósforo	mgP/L	8	1,4	16,4	12,7	14,5
Sólidos Totais	mg/L	8	1516	17.670	14.935	15.911
Sólidos Voláteis Totais	mg/L	8	469	4092	3207	3740
Sólidos Fixos Totais	mg/L	8	1300	13.578	11.015	12.171
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	8	511	2060	1080	1653
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	8	286	1020	460	773
Sólidos Suspensos Fixos	mg/L	8	227	1040	620	880

ND\* Não detectado

### 5.2 COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO

A seguir, os resultados obtidos no processo de coagulação-floculação do lixiviado bruto são apresentados, de acordo com o coagulante utilizado, seguindo a ordem experimental, a saber, dosagem de coagulante (etapa 1), pH ótimo de dosagem (etapa 2), ajuste fino de dosagem (etapa 3) e ajuste fino de pH (etapa 4). Nos experimentos foram determinados volume de lodo gerado, pH final, turbidez, cor verdadeira e DQO. Em seguida, apresentam-se os dados e a análise relativos aos ensaios visando verificar a influência dos tempos e gradientes de mistura lenta e rápida, do tempo de sedimentação e da utilização de polímeros no processo. Na etapa final, oportunidade em que foi efetuado o monitoramento de superior número de características paramétricas, é realizada a comparação entre os coagulantes testados para concluir pelo coagulante mais efetivo no tratamento do lixiviado bruto.

# 5.2.1 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando policloreto de alumínio

O policloreto de alumínio utilizado no estudo apresenta, conforme especificação do fabricante, teor de 17,5% em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peso específico de 1,360 g/cm<sup>3</sup> e basicidade de 38%. A unidade de dosagem do coagulante foi expressa em miligramas de trióxido de dialumínio por litro (mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L). Para esse coagulante, assim como para os demais, foram realizados 14 testes de jarros, totalizando 84 ensaios.

No primeiro ensaio de coagulação-floculação variou-se a dosagem inicial do policloreto de alumínio entre 1000 e 6000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, tendo-se fixado o valor do pH igual a 6,0, o que vai ao encontro com os resultados publicados por diversos autores (GHAFARI et al., 2010; DE JULIO et al., 2009, FELICI, 2010, MARAÑON et al., 2008). Foram verificadas superiores remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO para a dosagem (2000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L). Os resultados (Figura 16) apresentam um pico de remoção de cor e turbidez com essa dosagem, ocorrendo queda de eficiências para 5000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, a partir do que retorna elevação da remoção de cor. A DQO apresentou um comportamento diferente, ocorrendo uma elevação da remoção até 2000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L estabilizando-se após, mesmo com elevação da dosagem. O volume de lodo gerado apresentou um pico na dosagem ótima e lentamente diminui com a elevação da dosagem. O pH final decresceu na medida em que era adicionado coagulante.

No segundo ensaio, com a dosagem ótima previamente determinada (2000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L), foi aplicada aos béqueres de lixiviado com valores de pH previamente ajustados entre 5,0 e 10,0, com intervalos de 0,5 unidades. O ensaio (Figura 17) determinou o ajuste de pH em 6,0 pH como o ideal em vista superiores remoções de cor, turbidez e DQO.

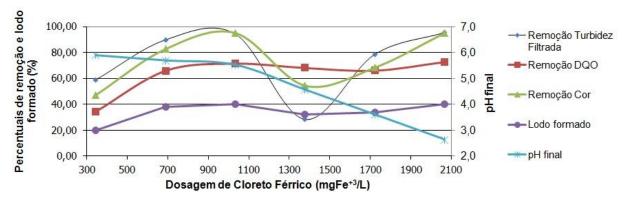


Figura 16: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de PAC aplicadas ao lixiviado bruto

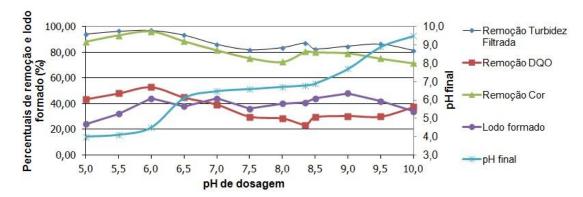


Figura 17: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando PAC com dosagem de 2000  $mgAl_2O_3/L$ 

Na terceira etapa foi testada faixa restrita de dosagens próximas a 2000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, melhor dosagem testada na primeira etapa. Tal faixa incluiu dosagens entre 1400 e 2400 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. Seguindo a etapa anterior, o pH deste ensaio foi fixado novamente de 6,0. Os resultados são apresentados na Figura 18. A dosagem de 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L produziu remoções de 95% de cor, 91% de turbidez e 49% de DQO, sendo então adotada para os próximos ensaios. Para efeito de comparação, a dosagem de 1800 e 2000 removeram 92% de cor, 86 e 87%, respectivamente, de turbidez e 46% de DQO. Os volumes de lodo gerado e valores de pH final pouco variaram dentro da faixa de dosagens testada.

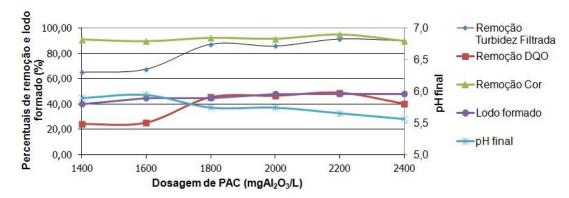


Figura 18: Resultados da etapa 3, aplicação do PAC para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita

Na etapa 4 foi executada uma aproximação de ajustes de pH em relação ao melhor resultado da etapa 2. Ajustaram-se os valores de pH dos jarros entre 5,4 e 6,4, apresentando-se os resultados obtidos nos processos de coagulação-floculação na Figura 19. Tais resultados demonstraram pouca variabilidade de remoções para a faixa de ajuste testada. O ajuste de pH em 6,2 produziu superiores percentuais de remoção, pouco acima dos demais, sendo então fixado para os próximos ensaios.

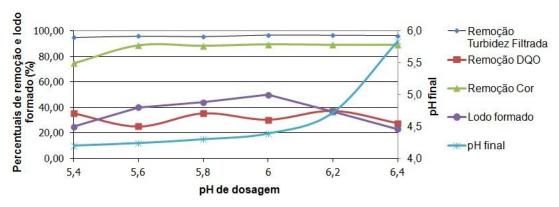


Figura 19: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando PAC para o lixiviado bruto

Para a análise da influência dos tempos e gradientes de misturas rápida e lenta, e tempo de sedimentação, foram realizados ensaios no jar-test marca Nova Ética. Nos ensaios relatados a seguir, a dosagem de PAC utilizada foi de 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, sendo o lixiviado bruto ajustado em 6,2.

A Figura 20 demonstra que não houve influência dos tempos de mistura rápida (variando entre 0,5 a 6 minutos) e lenta (variando de 5 a 45 minutos) na remoção de turbidez, cor e DQO. Os gradientes de velocidade na mistura rápida (variando de 180 a 1200 s<sup>-1</sup>) e mistura lenta (variando de 10 a 100 s<sup>-1</sup>) também não produziram remoções significativas dos parâmetros analisados (Figura 22).

Para a verificação da influência do tempo de sedimentação na qualidade do sobrenadante, também foi analisada turbidez não filtrada. Os tempos de sedimentação testados variaram entre 0,5 e 24 horas. Como demonstrado na Figura 21, assim como nos tempos da mistura rápida e lenta, também não foi verificada influência deste fator. Verificaram-se apenas, diminuição do volume de lodo (compactação) com a elevação do tempo de sedimentação, e pequena elevação da remoção de cor.

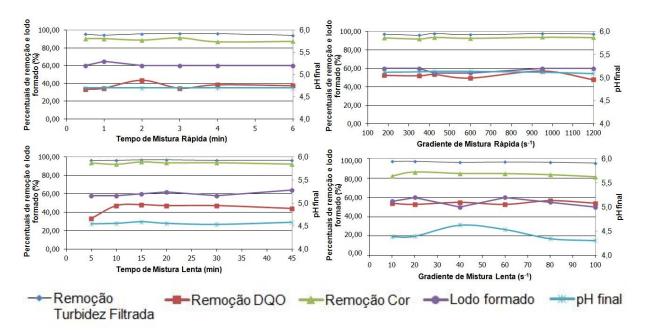


Figura 20: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o PAC para o lixiviado bruto (dosagem = 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pH = 6,2)

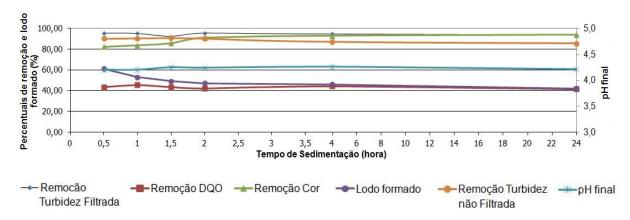


Figura 21: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o PAC para o lixiviado bruto  $(dosagem = 2200 \text{ mgAl}_2O_3; \text{ pH} = 6,2)$ 

Foram testados três tipos de polímero: não-iônico, catiônico e aniônico. Como nos ensaios da verificação da influência dos gradientes de velocidade e tempos, a dosagem de coagulante e

pH inicial do lixiviado foram mantidos como, respectivamente, 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L e 6,2. Para tais ensaios não foi analisada a DQO. Para todos os polímeros utilizados, as dosagens foram entre 1,0 e 12,0 mg/L. Verificou-se que remoções de cor, turbidez, turbidez não filtrada e pH final (Figura 22) apresentaram resultados sem diferenças significativas para todas as dosagens, exceção estabelecida para os sobrenadantes do tratamento com polímero não-iônico, que apresentaram remoções de cor e turbidez filtrada pouco mais elevadas a partir de 4,0 mg/L, sendo que a turbidez não filtrada elevou-se com a elevação da dosagem do polímero. A vantagem observada pela utilização dos polímeros foi o aumento das velocidades de sedimentação.

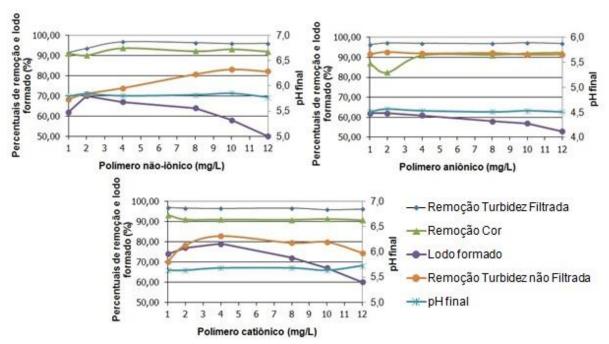


Figura 22: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o PAC para o lixiviado bruto (dosagem = 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pH = 6,2)

Verificada a não influência significativa dos gradientes e tempos no processo, bem como os resultados da utilização dos polímeros, nos últimos ensaios foram realizadas repetições da variação da dosagem, com valor de pH ótimo fixado (6,2). Tais testes incluíram a dosagem ótima verificada nos ensaios precedentes, além das mesmas condições de mistura (tempo e velocidade) adotadas. Para o PAC foram utilizadas dosagens de 1000, 2000, 2200, 3000, 4000 e 6000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L.

Os resultados analíticos para lixiviado bruto e sobrenadantes encontram-se relacionados na Tabela 16. Os percentuais de remoção, valores de pH final e volumes de lodo gerados encontram-se relacionados na Tabela 17 e apresentados na Figura 24. A dosagem de 2200

mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L apresentou os melhores resultados de remoções. Para tal dosagem, foram obtidas aproximadamente remoções de turbidez não filtrada, turbidez filtrada, cor e DQO de, respectivamente, 88%, 98%, 94% e 60%. O pH final do efluente foi de 4,8 e volume de lodo gerado de 56%. Vale ressaltar que para a dosagem de 2000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L foram obtidos resultados muito próximos a 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. Na Figura 23 apresenta-se registro fotográfico dos sobrenadantes gerados nesse ensaio.

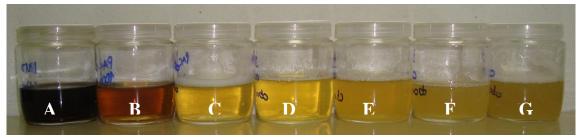


Figura 23: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o PAC com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2 (A: lixiviado bruto; B: 1000; C: 2000; D: 2200; E: 3000; F: 4000; G: 6000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L)

Tabela 16: Resultados da coagulação-floculação utilizando o PAC com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2

Dosagem PAC (mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	6,2	-	1200	800	12.400	4698
1000	6,1	41	603	121	2190	2861
2000	5,2	56	171	21	820	2248
2200	4,8	54	151	19	750	1887
3000	4,4	53	193	54	1120	1937
4000	4,2	50	329	234	2700	2278
6000	3,9	43	668	449	4550	3203

Dosagem PAC (mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L)	Remoção (%)						
	Turbidez não filtrada	Turbidez filtrada	Cor verdadeira	DQO			
1000	50	85	82	39			
2000	86	97	93	52			
2200	87	98	94	60			
3000	84	93	91	59			
4000	73	71	78	52			
6000	44	44	63	32			

Tabela 17: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-floculação de lixiviado bruto utilizando PAC e ajuste inicial de pH em 6,2

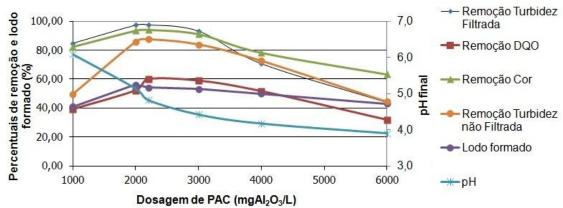


Figura 24: Resultados da última etapa utilizando PAC, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto

# 5.2.2 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando cloreto férrico

O coagulante cloreto férrico utilizado no estudo apresenta, conforme especificação do fabricante, 38% em massa como FeCl<sub>3</sub> e peso específico de 1,380 g/cm<sup>3</sup>. A unidade de expressão das dosagens de coagulante deu-se em miligramas de ferro trivalente por litro (mgFe<sup>+3</sup>/L).

As dosagens testadas inicialmente variaram entre 344 e 2066 mgFe<sup>+3</sup>/L (equivalente a 1000 a 6000 mgFeCl<sub>3</sub>/L) utilizando pH de dosagem igual a 6,0 (HENG, 2009; AZIZ et al., 2007; MARAÑON et al., 2008). Os resultados obtidos (Figura 25) demonstram crescimento das remoções com a elevação das dosagens, com pico de remoções em 1033 mgFe<sup>+3</sup>/L. Após,

foram observados fenômenos denominados inversão de carga e varredura, o que foi possível constatar-se por remoções crescentes para a cor e a turbidez em função da elevação das dosagens dos coagulantes, decaindo-se a partir de uma certa dosagem crítica e voltando a elevar-se por mais acréscimo de coagulante a partir de uma segunda dosagem crítica, superior à primeira.

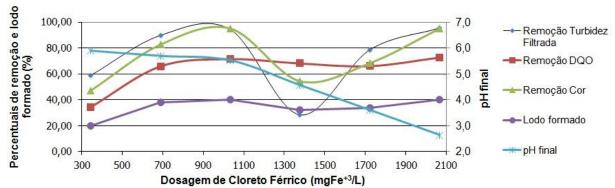


Figura 25: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de cloreto férrico aplicadas ao lixiviado bruto

No ensaio 2 foi utilizada dosagem de cloreto férrico de 1033 mgFe<sup>+3</sup>/L, conforme ensaio anterior, variando-se o pH entre 5,0 e 10,0, com intervalos constantes de 0,5 unidades. A Figura 26 apresenta as remoções obtidas, demonstrando superior performance em pH igual a 6,0.

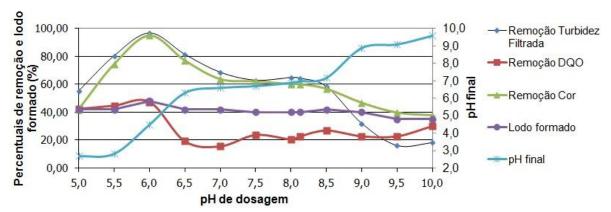


Figura 26: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando cloreto férrico com dosagem de  $1033~\mathrm{mgFe^{+3}/L}$ 

Como a melhor dosagem para a etapa 1 foi determinada em 1033 mgFe<sup>+3</sup>/L, na etapa 3 realizou-se testes para o ajuste fino de dosagens, entre 826 e 1171 mgFe<sup>+3</sup>/L. Verificou-se remoções de DQO relativamente estáveis, entretanto a turbidez e cor apresentaram remoções maiores em 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L (Figura 27). O pH final e volume de lodo pouco variaram para as seis dosagens. Utilizando a referida dosagem ótima, no ensaio 4 (resultados apresentados na

Figura 28), verificaram-se remoções muito semelhantes para os seis ajustes testados, sendo que para pH igual a 6,2, as eficiências apresentaram-se pouco acima dos demais.

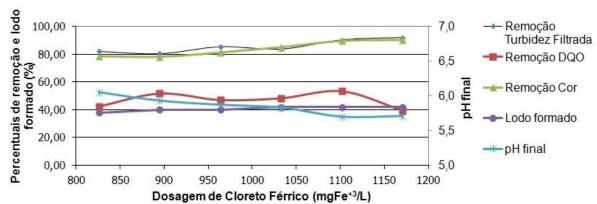


Figura 27: Resultados da etapa 3, aplicação do cloreto férrico para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita

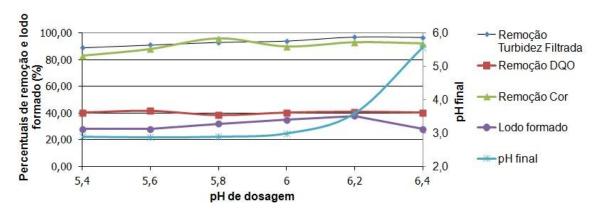


Figura 28: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando cloreto férrico para o lixiviado bruto

Para a verificação da influência dos gradientes de velocidade e tempos de misturas e sedimentação empregando cloreto férrico, foram utilizados dosagem de 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L e pH do lixiviado bruto ajustado em 6,2. A Figura 29 demonstra que houve pouca influência dessas condições de experimento nas remoções obtidas, salienta-se, apenas, que para os superiores gradientes de mistura lenta testados, houve decaimento das eficiências. O tempo de sedimentação pouco influenciou na qualidade dos sobrenadantes (Figura 30).

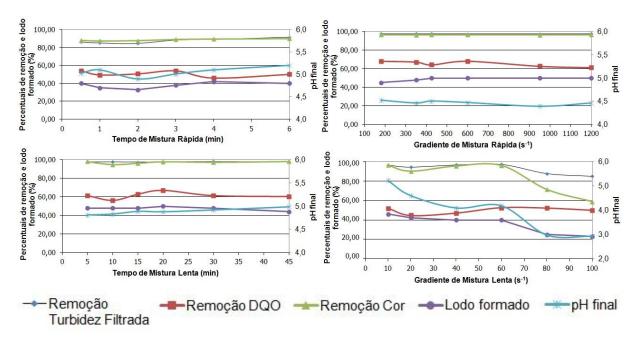


Figura 29: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto (dosagem = 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L; pH = 6,2)

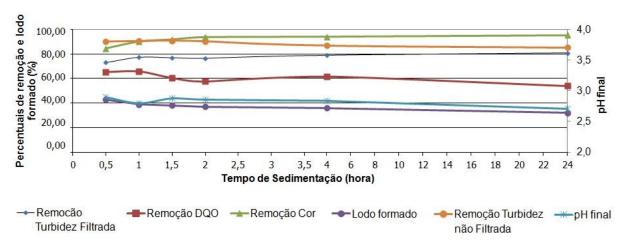


Figura 30: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto (dosagem =  $1102 \text{ mgFe}^{+3}/\text{L}$ ; pH = 6,2)

Os próximos ensaios testaram a conveniência da utilização de polímeros não-iônico, aniônico e catiônico conjuntamente com o coagulante cloreto férrico. As remoções obtidas (Figura 31) mantiveram-se estáveis mesmo com a elevação da concentração dos polímeros testados. Para este coagulante não foi verificada diminuição do volume de lodo ao final das 2 horas de sedimentação, apenas aceleração da sedimentação.

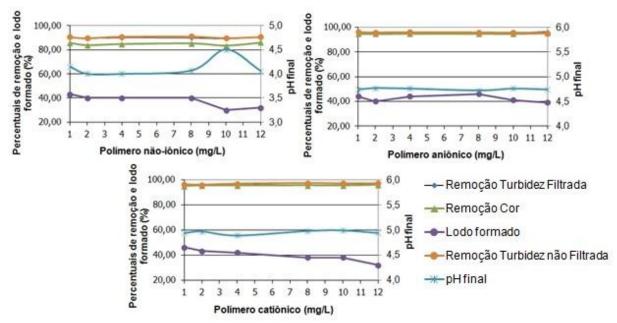


Figura 31: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o cloreto férrico para o lixiviado bruto (dosagem = 1102 mgFe<sup>+3</sup>/L; pH = 6,2)

O último ensaio, utilizou variação de dosagens de cloreto férrico (344, 689, 1033, 1102, 1377 e 2066 mgFe<sup>+3</sup>/L), com pH ajustado inicialmente em 6,2. Novamente a dosagem de 1102 demonstrou ser a mais eficiente, removendo cerca de 88% de turbidez não filtrada, 98% de turbidez filtrada, 97% de cor e 63% de DQO (Tabelas 18 e 19 e Figura 33). O pH final e volume de lodo verificados para essa dosagem foram de, respectivamente, 5,4 e 42% O registro fotográfico da Figura 32 apresenta os sobrenadantes obtidos.

Tabela 18: Resultados da coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2

Dosagem cloreto férrico (mgFe <sup>+3</sup> /L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	6,2	-	1200	1000	12.400	4698
344	6,4	16	367	814	8440	3756
689	6,1	32	140	133	2450	2520
1033	5,6	38	146	28	610	1836
1102	5,4	42	140	19	330	1794
1377	4,6	40	230	36	850	1936
2066	2,6	34	595	155	3430	2102

Tabela 19: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-
floculação de lixiviado bruto utilizando cloreto férrico e ajuste inicial de pH em 6,2

Dosagem cloreto férrico	Remoção (%)						
(mgFe <sup>+3</sup> /L)	Turbidez não filtrada	Turbidez filtrada	Cor verdadeira	DQO			
344	69	19	32	22			
689	88	87	80	47			
1033	88	97	95	62			
1102	88	98	97	63			
1377	81	96	93	60			
2066	50	85	72	56			



Figura 32: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o cloreto férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,2 (A: lixiviado bruto; B: 344; C:689; D: 1033; E: 1102; F: 1377; G: 2066 mgFe<sup>+3</sup>/L)

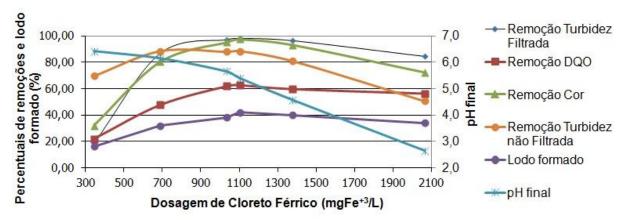


Figura 33: Resultados da última etapa utilizando cloreto férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto

## 5.2.3 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando sulfato férrico

O coagulante sulfato férrico utilizado no estudo, conforme especificação do fabricante, apresenta de teor mássico em Fe<sup>+3</sup> de 19% e peso específico de 1500 g/cm<sup>3</sup>. As dosagens de coagulante estão expressas em miligramas de ferro trivalente por litro (mgFe<sup>+3</sup>/L).

O primeiro ensaio utilizou concentração inicial de 1000 a 6000 mgFe<sup>+3</sup>/L e pH igual a 6,0 (AMIR et al., 2009; AZIZ et al., 2007b). O sulfato férrico demonstrou maior eficiência de remoções na dosagem mais baixa empregada, de 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L, com remoções de cerca de 90% de cor e turbidez, e 60% de DQO (Figura 34).

A variação de ajustes de pH no segundo ensaio, de 5,0 a 10,0, utilizou dosagem de 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L, e apresentou elevadas remoções para os ajustes em 5,5 e 6,0 (Figura 35). Foi verificado um pico de eficiência do processo em 5,5, decrescendo até 7,0 e elevou-se levemente até 10,0.

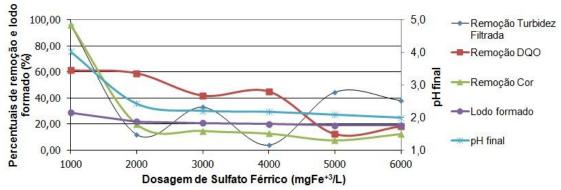


Figura 34: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de sulfato férrico aplicadas ao lixiviado bruto

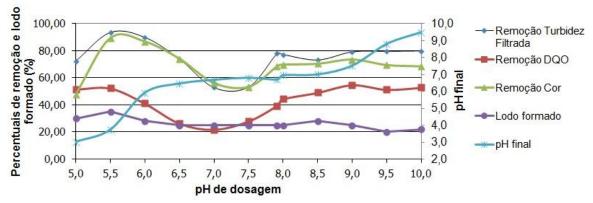


Figura 35: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando sulfato férrico com dosagem de 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L

Nas etapas 3 e 4, testaram-se dosagens e ajustes de pH em faixas próximas aos valores determinados como ótimos nos ensaios precedentes. Na terceira etapa, cujas remoções são apresentadas na Figura 36, operou-se com ajuste de pH em 5,5 e dosagens 500 a 1600 mgFe<sup>+3</sup>/L. Em 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L ocorreram as maiores remoções. Vale ressaltar que as dosagens de 800 e 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L também apresentaram remoções bastante próximas para cor e turbidez.

Fixada a dosagem de 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L, o pH de ajuste se fez variar entre 5,2 e 6,2. Neste ensaio, foi verificada pouca variação das remoções nessa faixa de pH. A eficiência atingiu valores superiores para valores de pH igual a 6,0 (Figura 37).

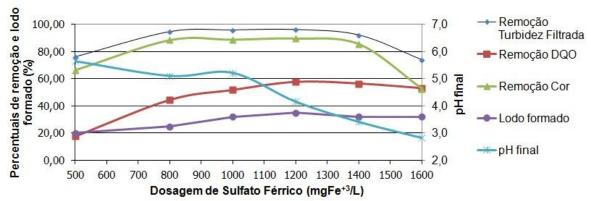


Figura 36: Resultados da etapa 3, aplicação do sulfato férrico para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita

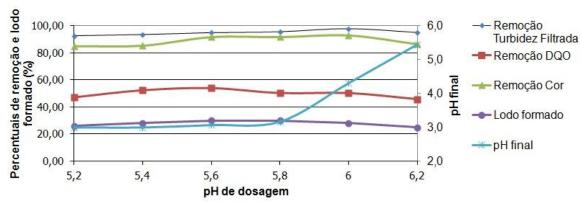


Figura 37: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando sulfato férrico para o lixiviado bruto

Utilizando 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L e pH igual a 6,0, foram realizados os ensaios para a verificação da influência dos gradientes de velocidade e tempos de mistura rápida e lenta (Figura 38). Assim como para o cloreto férrico, apenas o gradiente de mistura lenta apresentou reduções significativas da eficiência do sistema quando utilizando-se gradientes mais elevados. Para o

teste com diferentes tempos de sedimentação (Figura 39), verificou-se apenas queda do volume de lodo com a elevação do tempo de sedimentação (cerca de 15%), não influenciando nas remoções de turbidez, cor e DQO do efluente final.

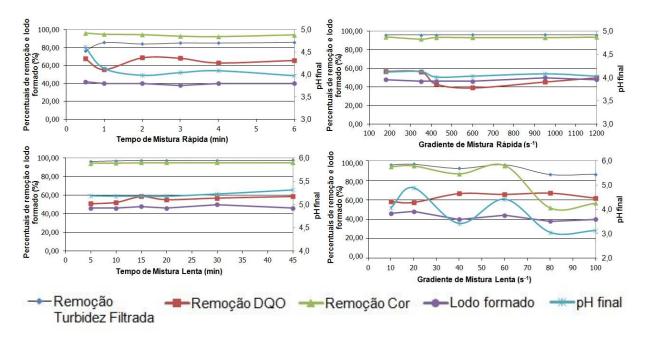


Figura 38: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto (dosagem = 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L; pH = 6,0)

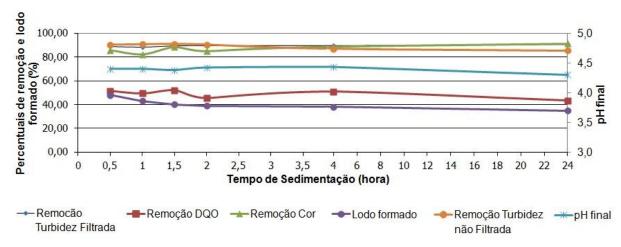


Figura 39: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto (dosagem =  $1200 \text{ mgFe}^{+3}/\text{L}$ ; pH = 6,0)

Os três polímeros anteriormente testados como auxiliares, também foram testados para coagulação-floculação utilizando sulfato férrico, e não influenciaram as remoções de cor e turbidez do lixiviado (Figura 40). Novamente, apenas auxiliaram na elevação da velocidade

de sedimentação. O polímero catiônico, à medida da elevação de sua dosagem, formou um lodo mais concentrado.

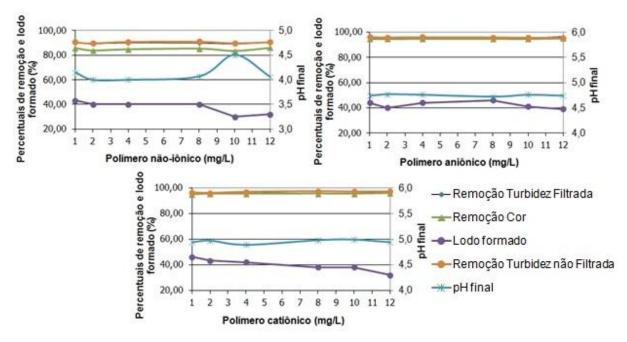


Figura 40: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o sulfato férrico para o lixiviado bruto (dosagem = 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L; pH = 6,0)

Por fim, na última etapa foram utilizados concentrações de 500, 1000, 1200, 2000, 4000 e 6000 mgFe<sup>+3</sup>/L e pH inicial de 6,0. Para a dosagem de 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L houve remoção de cerca de 92% de turbidez não filtrada, 97% de turbidez filtrada, 95% de cor e 59% de DQO (Tabelas 20 e 21 e Figuras 41 e 42). O pH final foi de 4,72 e o volume de lodo de 51%.

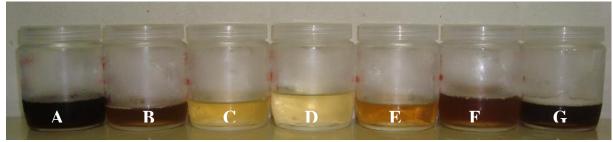


Figura 41: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,0 (A: lixiviado bruto; B: 500; C: 1000; D: 1200; E: 2000; F: 3000; G: 5000 mgFe<sup>+3</sup>/L)

Tabela 20: Resultados da coagulação-floculação utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do lixiviado bruto em 6,0

Dosagem sulfato férrico (mgFe <sup>+3</sup> /L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	6,0	-	1325	775	12.100	4152
500	5,9	24	1010	338	5263	2908
1000	5,2	46	187	36	795	1990
1200	4,7	51	100	25	585	1703
2000	2,9	35	1140	488	6560	2163
3000	2,6	32	1250	634	12.100	2887
5000	2,5	31	1325	775	12.100	3270

Tabela 21: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-floculação de lixiviado bruto utilizando sulfato férrico e ajuste inicial de pH em 6,0

Dosagem sulfato férrico	Remoção (%)					
(mgFe <sup>+3</sup> /L)	Turbidez não filtrada	Turbidez filtrada	Cor verdadeira	DQO		
500	24	56	57	30		
1000	86	95	93	52		
1200	92	97	95	59		
2000	14	37	46	48		
3000	6	18	0	30		
5000	0	0	0	21		

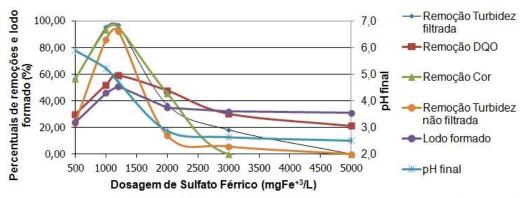


Figura 42: Resultados da última etapa utilizando sulfato férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado

### 5.2.4 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao lixiviado bruto utilizando tanino

Para o tratamento de lixiviado, o tanino é o coagulante, entre os quatro utilizados nesta pesquisa, com menor número de referências na literatura para o processo de coagulação-floculação. Máximo (2007) utilizou tanino e obteve os melhores resultados de remoção de cor e turbidez nas concentrações entre 1800 e 2200 mg/L com pH original do lixiviado de 8,3.

Devido a limitação da literatura, o primeiro ensaio variou dosagens entre 500 e 6000 mg/L utilizando o pH original do lixiviado, de 8,2 (Figura 43). Foi verificado elevação das remoções com o aumento das dosagens, para todos os parâmetros monitorados, portanto concluiu-se que a faixa de dosagens poderia ser ampliada. Na etapa 2 (vide Figura 44), utilizando-se dosagem de 6000 mg/L, variou-se o ajuste inicial de pH entre 5,0 e 10,0. Registram-se grandes remoções a partir de 8,0 até 10,0, e, principalmente em pH igual a 5,0, com 80% de remoção de turbidez e cor. A DQO manteve-se, para todos os ajustes, com variação de remoções de apenas 10 e 20%.

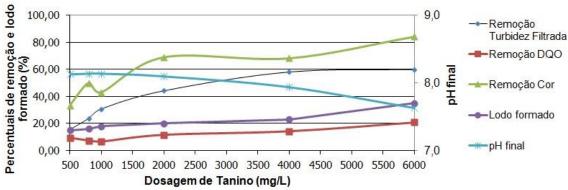


Figura 43: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de tanino aplicadas ao lixiviado bruto

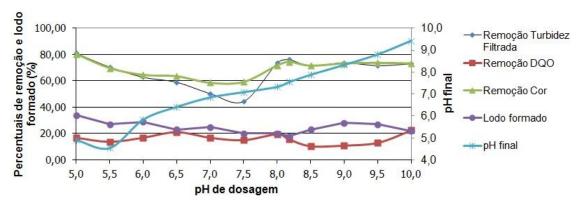


Figura 44: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do lixiviado bruto utilizando tanino com dosagem de 6000 mg/L

Visto que na etapa 1 verificou-se que, eventualmente, utilizando-se tanino poder-se-ia obter maiores remoções em dosagens superiores às testadas, a etapa 3 teve como objetivo elevar a dosagem de coagulante. Neste ensaio, as dosagens testadas encontraram-se entre 5500 e 10.000 mg/L. Nessas dosagens adotadas, o tanino demonstrou estabilização das remoções de cor e turbidez mesmo com o aumento da dosagem, portanto foi possível concluir que as dosagens poderiam ser elevadas ainda mais. A remoção de DQO manteve-se praticamente estável com a elevação das dosagens. O volume de lodo e pH final igualmente pouco variaram com a variação das dosagens (Figura 45). Observado que a utilização de um ajuste de pH baixo proporcionou altas remoções de cor e turbidez, foram testados novos ajustes na etapa 4, entre 4,6 e 5,6 (Figura 46), utilizando a dosagem de 10.000 mg/L. Pouca diferença foi verificada entre os resultados obtidos.

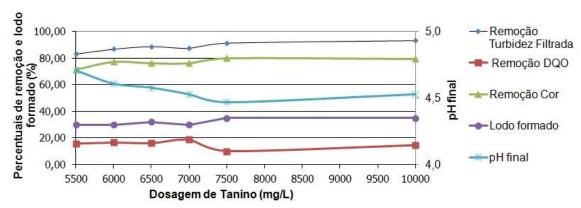


Figura 45: Resultados da etapa 3, aplicação do tanino para o lixiviado bruto em uma faixa de dosagens restrita

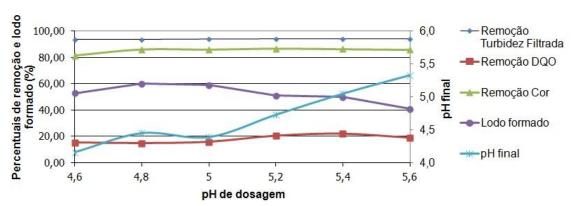


Figura 46: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando tanino para o lixiviado bruto

Os tempos e gradientes de velocidade de mistura rápida e lenta (Figura 47), o tempo de sedimentação (Figura 48) e o uso de polímeros (Figura 49) foram testados, sem significativa influência no processo.

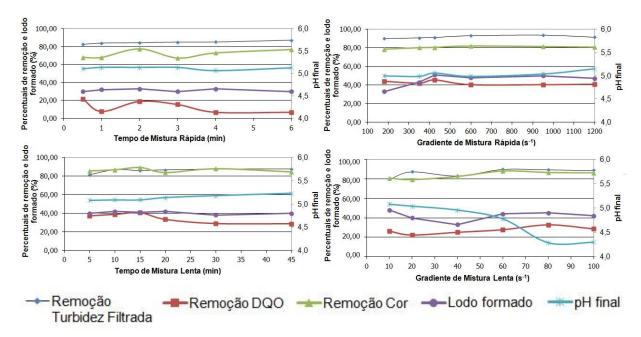


Figura 47: Resultados para as variações de tempos e gradientes de velocidade nas misturas rápida e lenta, utilizando o tanino para o lixiviado bruto (dosagem = 10.000 mg/L; pH = 5,4)

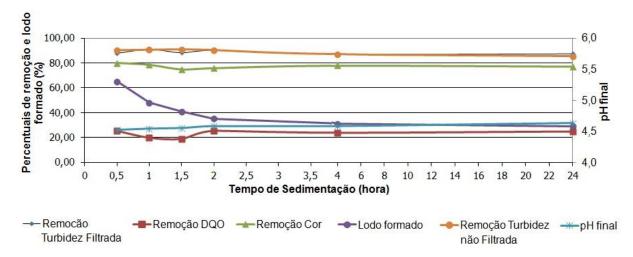


Figura 48: Resultados da interferência do tempo de sedimentação utilizando o tanino para o lixiviado bruto  $(dosagem=10.000 \ mg/L; \ pH=5,4)$ 

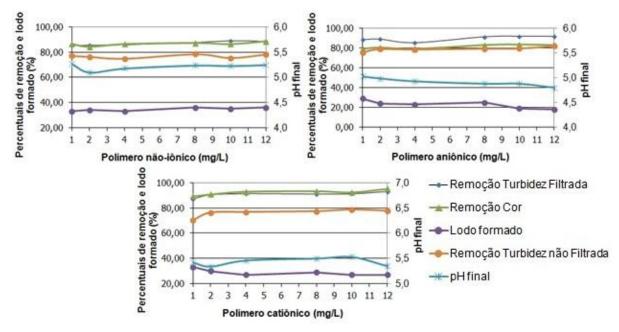


Figura 49: Resultados da utilização de polímeros não-iônico, catiônico e aniônico, utilizando o tanino para o lixiviado bruto (dosagem = 10.000 mg/L; pH = 5,4)

No último ensaio utilizando o tanino, foram testadas dosagens entre 5000 e 20.000 mg/L. Foi verificado que para 14.000 mg/L o coagulante remove cerca de 93% de turbidez filtrada, 92% de turbidez não filtrada, 82% de cor e 21% de DQO (Tabelas 22 e 23 e Figura 51). O pH final verificou-se em 4,6 e volume de lodo produzido em 60%. A Figura 50 demonstra a pouca variabilidade da qualidade dos sobrenadantes obtidos para as dosagens utilizadas.

Tabela 22: Resultados da coagulação-floculação utilizando o tanino com ajuste de pH do lixiviado bruto em 5,4

Dosagem tanino (mg/L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	5,4	-	924	689	10.580	5323
5000	5,2	24	573	131	2910	4639
8000	5,0	34	196	109	2650	4798
11.000	4,8	45	135	65	2040	4498
14.000	4,6	62	78	47	1873	4233
17.000	4,4	63	84	58	1970	4623
20.000	4,2	63	92	66	2270	4232

Tabela 23: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-	
floculação de lixiviado bruto utilizando tanino e ajuste inicial de pH em 5,4	

Dosagem tanino	Remoção (%)						
(mg/L)	Turbidez não filtrada	trada Turbidez filtrada Cor verdadeir	Cor verdadeira	DQO			
5000	38	81	73	13			
8000	79	84	75	10			
11.000	85	91	81	16			
14.000	92	93	82	20			
17.000	91	92	81	13			
20.000	90	90	79	21			



Figura 50: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o tanino com ajuste de pH do lixiviado bruto em 5,4 (A: lixiviado bruto; B: 5000; C: 8000; D: 11.000; E: 14.000; F: 17.000; G: 20.000 mg/L)

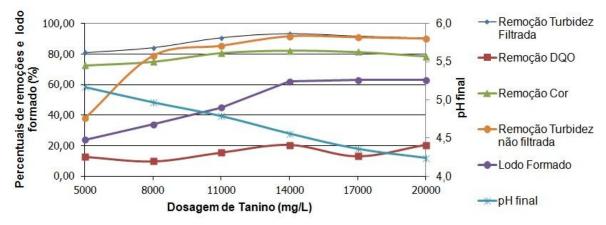


Figura 51: Resultados da última etapa utilizando tanino, variando-se as dosagens aplicadas ao lixiviado bruto

# 5.2.5 Comprovação da não-influência dos tempos e gradientes de misturas testados no processo

Na análise prévia, concluiu-se pela pouca variabilidade das remoções obtidas sob diferentes regimes de mistura e sedimentação. Para fundamentar tais conclusões, observadas a partir da plotagem dos resultados em curvas, procedeu-se o cálculo dos erros padrões das médias dos conjuntos de resultados de remoções obtidas sob diferentes regimes de mistura e/ou sedimentação, o que é apresentado na Tabela 24. Quanto menor o erro padrão em relação à uma média calculada sobre resultados decorrentes de diferentes níveis de uma variável, menor a influência da variável, dentro do domínio utilizado para os testes, sobre tais resultados.

Foram utilizados os coagulantes em suas dosagens ótimas, aplicados a lixiviados com ajustes de pH otimizados. A mistura rápida foi realizada em jar-test a 150 rpm (cerca de 250 s<sup>-1</sup>) durante 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 6,0 minutos, seguindo-se 20 minutos de mistura lenta a 60 rpm (cerca de 60 s<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos apresentaram pouca variabilidade, o que indica que para as condições experimentais de bancada um curto intervalo de tempo para a mistura rápida, como 30 segundos, à velocidade de rotação utilizada, e, portanto, energia comunicada, a mistura entre efluente e coagulante já pode ser considerada completa. A mesma reduzida variabilidade verificou-se entre os resultados obtidos na fase de testes em que a mistura rápida deu-se pelo tempo fixado de 2 minutos e os copos foram submetidos a gradientes de 180, 350, 425, 600, 950 e 1200 s<sup>-1</sup>.

Da mesma forma como ocorrido nos testes de mistura rápida, os tempos utilizados nos testes de mistura lenta, a saber, 5, 10, 15, 20, 30 e 45 minutos, não produziram apreciáveis diferenças nas eficiências de remoção de cor e turbidez. Já nos testes para verificação das eficiências de remoção de cor e turbidez em função do gradiente de mistura lenta, observaram-se dispersões mais elevadas para o parâmetro cor, configurando-se, como regra geral, a queda das eficiências de remoção de cor a partir de 80 s<sup>-1</sup>.

Os tempos de sedimentação testados (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 4,0 e 24 h) não apresentaram variabilidades significativas nas remoções de cor e turbidez, o que conclui por erros padrões das médias pouco elevados, para os quatro coagulantes utilizados, o que demonstra que, nas condições experimentais, em 30 minutos de sedimentação pode-se considerar a fase lodo pronta para o deságue e a fase sobrenadante apta aos os processos seguintes.

Tabela 24: Médias e erros-padrão da cor e turbidez não filtrada para os tempos e gradientes de mistura dos coagulantes utilizados para o lixiviado bruto

Coagulante	Remoção de cor (média ± erro padrão)	Remoção de turbidez não filtrada (média ± erro padrão)					
Verificação da influência do tempo de mistura rápida							
PAC	(89,31 ± 0,72)%	(95,31 ± 0,36)%					
Cloreto férrico	$(88,81 \pm 0,47)\%$	(87,66 ± 1,03)%					
Sulfato férrico	(94,19 ± 0,62)%	(83,97 ± 1,49)%					
Tanino	$(71,89 \pm 1,91)\%$	$(84,83 \pm 0,60)\%$					
Verifica	ção da influência do gradiente de mist	ıra rápida					
PAC	$(93,43 \pm 0,28)\%$	(97,31 ± 0,24)%					
Cloreto férrico	$(96,69 \pm 0,04)\%$	(97,71 ± 0,04)%					
Sulfato férrico	(93,17 ± 0,29)%	(96,13 ± 0,29)%					
Tanino	$(80,63 \pm 0,50)\%$	(91,79 ± 0,56)%					
Verific	cação da influência do tempo de mistu	ra lenta					
PAC	(93,45 ± 0,37)%	$(96,59 \pm 0,10)\%$					
Cloreto férrico	(97,31 ± 0,54)%	$(97,95 \pm 0,10)\%$					
Sulfato férrico	$(95,03\pm0,15)\%$	(97,26 ± 0,19)%					
Tanino	(79,76 ± 1,60)%	(86,10 ± 0,92)%					
Verifica	ação da influência do gradiente de mist	ura lenta					
PAC	$(83,64 \pm 0,76)\%$	(96,47 ± 0,27)%					
Cloreto férrico	(84,59 ± 6,47)%	(92,78 ± 2,15)%					
Sulfato férrico	$(79,63 \pm 8,23)\%$	$(92,09 \pm 2,03)\%$					
Tanino	(83,74 ± 1,48)%	(86,30 ± 1,67)%					
Verificação da influência do tempo de sedimentação							
PAC	$(74,76 \pm 4,82)\%$	$(89,04 \pm 0,93)\%$					
Cloreto férrico	(53,36 ± 2,27)%	(57,69 ± 3,12)%					
Sulfato férrico	(86,69 ± 1,31)%	(62,24 ± 2,32)%					
Tanino	$(77,42 \pm 0,74)\%$	$(80,86 \pm 0,79)\%$					

#### 5.2.6 Comparação entre os coagulantes utilizados para o lixiviado bruto

Com o objetivo de comparar os desempenhos entre os coagulantes utilizados na pesquisa, diversos parâmetros foram analisados. Para realizar-se a comparação, foram selecionados os resultados de remoções obtidos, para cada coagulante operando sob dosagem ótima e ajuste ótimo de pH inicial. As dosagens e ajustes iniciais de pH otimizados são, para os coagulantes testados, os seguintes (Tabela 25):

Tabela 25: Dosagens e ajustes de pH ótimos verificados no estudo para o lixiviado bruto

Coagulante	PAC	Cloreto Férrico	Sulfato Férrico	Tanino
Dosagem	2200 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	1102 mgFe <sup>+3</sup> /L	1200 mgFe <sup>+3</sup> /L	14.000 mg/L
pH	6,2	6,2	6,0	5,4

A Tabela 26 apresenta os resultados analíticos para lixiviado bruto e sobrenadantes provenientes das coagulações-floculações, em cada ensaio. Os percentuais de remoção são apresentados na Tabela 27. Os coagulantes à base de ferro obtiveram os melhores resultados, com destaque para o cloreto férrico que removeu maior percentual de cor, DQO, turbidez filtrada e nitrogênio amoniacal. A turbidez não filtrada foi superiormente removida pelo sulfato férrico. O PAC removeu uma maior percentagem de DBO<sub>5</sub> e NTK. Para todos os coagulantes, houve aumento da condutividade, que de maneira indireta indica o aumento da concentração salina.

Tabela 26: Resultados analíticos referentes ao lixiviado bruto e sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação para os melhores ajustes aplicados para cada coagulante

Parâmetro	Unidade	PAC (dosagem 2200 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L e $pH = 6,2$ )		Cloreto férrico (dosagem = 1102 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,2)		Sulfato férrico (dosagem = 1200 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,0)		Tanino (dosagem = 14.000 mg/L e pH = 5,4)	
		Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
Cor verdadeira	mgPt- Co/L	12.400	750	12.400	330	12.100	585	10.580	1873
DQO	mgO <sub>2</sub> /L	4698	1887	4798	1794	4152	1703	5323	4233
Turbidez não filtrada	FAU	1200	151	1200	140	1325	100	924	78
Turbidez filtrada	FAU	800	19	1000	19	775	25	689	47
pH final	-	6,2	4,8	6,2	5,4	6,0	4,7	5,4	4,5
Volume de lodo	%	-	54	-	42	-	51	-	62
DBO <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	1400	450	1250	750	1250	650	1450	950
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,30	0,24	0,26	0,41	0,30	0,38	0,27	0,22
Condutividade	mS/cm	18,2	21,6	18,2	21,3	18,7	21,1	19,36	22,7
NTK	mg/L	1792	1643	1724	1624	1773	1646	1697	1530
NH <sub>3</sub> -N	mg/L	1568	1475	1530	1478	1568	1500	1530	1474

O gráfico, na Figura 52, apresenta os resultados para turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, de forma mais detalhada. O desempenho do cloreto férrico foi superior aos desempenhos dos outros coagulantes, com aproximadamente 98% de remoção de cor e turbidez, exceto em relação à turbidez não filtrada, no qual o sulfato férrico removeu cerca de 92%. O tanino promoveu remoções abaixo dos demais coagulantes.

Tabela 27: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos pelo tratamento do lixiviado bruto utilizando os coagulantes testados em dosagens e ajustes de pH ótimos

	Coagulante						
Parâmetro	PAC (dosagem 2200 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L e pH = 6,2)	Cloreto férrico (dosagem = 1102 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,2)	Sulfato férrico (dosagem = 1200 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,0)	Tanino (dosagem = 14.000 mg/L e pH = 5,4)			
Cor verdadeira	94%	97%	95%	82%			
DQO	60%	63%	59%	20%			
Turbidez não filtrada	87%	88%	92%	92%			
Turbidez filtrada	98%	98%	97%	93%			
DBO <sub>5</sub>	68%	40%	48%	38%			
NTK	8%	3%	7%	10%			
N-NH <sub>3</sub>	6%	6%	4%	4%			

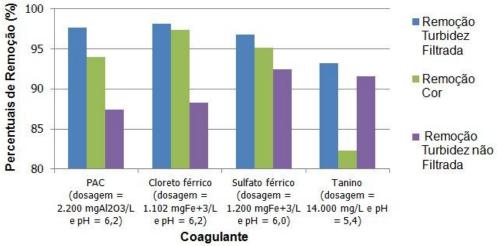


Figura 52: Comparação de remoção de turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, entre os coagulantes utilizados para o lixiviado bruto

Em relação à matéria carbonácea presente no efluente do sistema biológico, conforme apresentado na Figura 53, PAC, cloreto férrico e sulfato férrico, utilizados em suas dosagens ótimas, sob ajustes otimizados de pH inicial, removeram aproximadamente 60% de DQO. A remoção obtida pelo tanino situou-se no patamar de 27%, o que já era esperado pelo fato do tanino ser um coagulante orgânico. Quanto à demanda bioquímica de oxigênio, a remoção obtida pela utilização do PAC apresentou-se superior às remoções obtidas com a utilização

dos demais coagulantes, alcançando o patamar de 68%. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO elevou-se levemente pela coagulação-floculação utilizando cloreto férrico e sulfato férrico, passando da média original de 0,30 para, respectivamente, 0,41 e 0,38, o que pode traduzir eliminação de matéria recalcitrante inibidora, originando condições propícias para a microbiota exercer efetivamente a DBO em cinco dias No caso do uso do PAC e do tanino, ocorreu redução da mesma relação para 0,24 e 0,23, respectivamente.

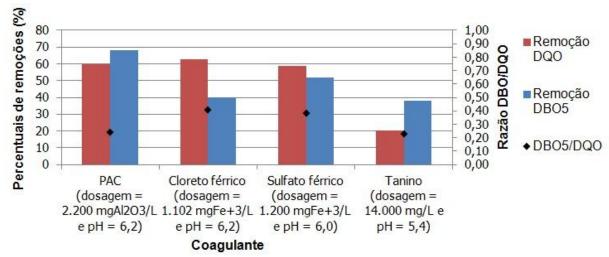


Figura 53: Comparação de remoções de DQO e DBO<sub>5</sub>, entre os coagulantes utilizados para coagulação-floculação do lixiviado bruto

A Figura 54 apresenta registro fotográfico dos sobrenadantes obtidos nos últimos ensaios de coagulação-floculação com cada agente coagulante. Fica notória a superior remoção de cor proporcionada por cloreto férrico e sulfato férrico, em suas dosagens ótimas, em relação a PAC e tanino, também utilizados em suas dosagens ótimas.

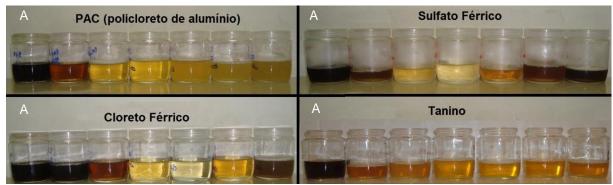


Figura 54: Registro fotográfico dos sobrenadantes filtrados provenientes dos derradeiros ensaios de coagulação-floculação (a letra "A" foi aposta sobre as imagens do lixiviado bruto, a ordem de apresentação dos copos, da esquerda para a direita segue evolução crescente das dosagens empregadas)

Tanto cloreto férrico quanto sulfato férrico demonstraram ser excelentes alternativas para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Os resultados apresentam-se em concordância com o reportado por diversos autores, os quais testaram coagulação-floculação de lixiviados e verificaram a superioridade de performance do cloreto férrico quando comparado com os sais de alumínio (AMOKRANE et al., 1997; TATSI et al., 2003; AZIZ et al., 2007; AMARAL, 2009; FELICI, 2010).

## 5.3 TRATAMENTO BIOLÓGICO SEGUIDO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

A segunda parte do trabalho contemplou o tratamento de lixiviado via processo biológico, previamente ao processo de coagulação-floculação. O lixiviado bruto foi submetido a tratamento em Reatores Sequenciais em Batelada (RSBs) e em seguida o efluente desses reatores foi tratado via coagulação-floculação.

### 5.3.1 Resultados do tratamento de lixiviado via RSB

Na presente pesquisa operou-se dois reatores, o denominado RSB1 operado com lodo gerado a partir da aeração do próprio lixiviado e o denominado RSB2 aclimatado com lodo de estação de tratamento de esgoto. O reator RSB1 foi monitorado por 150 dias e o reator RSB2 por 135 dias.

Ao longo do experimento, os reatores trabalharam com temperatura praticamente constante. A Figura 55 demonstra a reduzida variação de temperatura, de 21 a 25°C, com média em 22,5°C. Na mesma Figura são apresentadas as concentrações de oxigênio dissolvido medidas nos reatores, monitoradas periodicamente desde o início da aeração. Para ambos os reatores, no início da operação foram verificadas elevadas concentrações de oxigênio dissolvido, rebaixando-se para ambos ao longo dos dias, mantida a vazão de entrada. Este fato deveu-se, possivelmente, ao progressivo consumo de oxigênio dissolvido pelos microrganismos aeróbios nos reatores. Entretanto, foi verificada diminuição de OD entre os dias 75 e 95, diagnosticado como decorrente a formação de filme bacteriano nos poros das pedras. Para prevenir novas interferências a partir de então, adotou-se a substituição regular de tais pedras porosas.

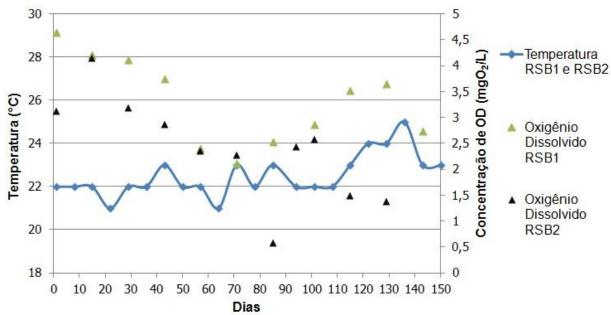


Figura 55: Temperatura e oxigênio dissolvido nos reatores ao longo dos dias de operação

O controle de biomassa nos reatores foi realizado através da determinação de sólidos suspensos voláteis do licor misto (SSVLM) (Figura 56). O enriquecimento da biomassa do RSB1, apenas via aeração de lixiviado, levou cerca de 60 dias para alcançar-se cerca de 2000 mgSSVLM/L, tendo sido iniciado o controle da idade do lodo em 25 dias. A partir de então, a concentração de SSVLM manteve-se em cerca de 3000 mgSSVLM/L. O RSB2, inoculado com lodo de esgoto, apresentava concentração inicial no reator de 8500 mgSSVLM/L. Quando no processo de aclimatação o reator passou a operar com 100% de lixiviado, a concentração decaiu para 4000 mgSSVLM/L, sendo iniciado o controle da idade do lodo em 25 dias. A concentração então decaiu levemente, mantendo-se, a partir de então, estável em 3500 mgSSVLM/L.

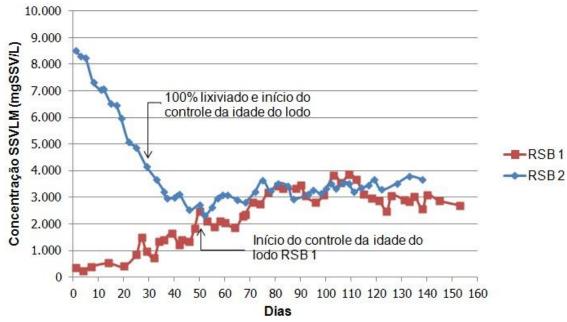


Figura 56: Concentração de sólidos suspensos voláteis no licor misto nos reatores

Ao longo de sua operação os reatores apresentaram problemas de elevação do pH na fase aeróbia. Eckenfelder e Musterman (1995) citam que este fenômeno pode ser resultante da oxidação biológica dos ácidos orgânicos, reduzindo a capacidade de tamponamento ácido do sistema. Van Haandel e Lettinga, (1994) citam como motivo a alteração do equilíbrio entre as fases sólido-líquido-gás, o qual segue a Lei de Henry, em virtude de stripping por turbilhonamento e ascensão de bolhas de ar, o que leva a que o dióxido de carbono originalmente produzido pela oxidação da matéria carbonácea seja expulso do meio antes de formar ácido fraco por reação com a água, o que limita a capacidade parcial de neutralização de alcalinidade. A Figura 57, dos mesmos autores, demonstra a relação entre o pH e a alcalinidade para água saturada com CO<sub>2</sub> do ar e com o dobro e dez vezes a concentração de saturação. Tal qual identifica-se na citada Figura, os reatores utilizados no experimento tenderam a pH próximos a 9,0 e 9,2.

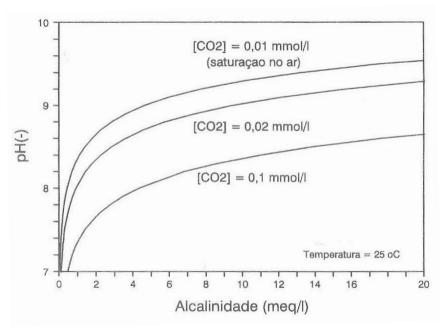


Figura 57: Relação entre o pH e a alcalinidade para água saturada com CO<sub>2</sub> do ar e com o dobro e dez vezes a concentração de saturação (Fonte: VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994)

A elevação do pH em função do stripping do CO<sub>2</sub> é explicado nas seguintes equações 24 a 27 (SOUTO, 2008). Elevação de pH ocorrerá caso o deslocamento da equação 24 tenda à esquerda, favorecendo o consumo de íons H<sup>+</sup>. A expulsão do gás carbônico tende a deslocar as equações 25 a 27 para a esquerda, uma vez que o equilíbrio do CO<sub>2</sub> no líquido-ar tende a ser restabelecido. Com isso, a equação 25 desloca-se para a esquerda e consequentemente o mesmo ocorre com a equação 26, onde pode-se observar o consumo de H<sup>+</sup>.

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{-2}$$
 (equação 24)

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$
 (equação 25)

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
 (equação 26)

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$
 (equação 27)

A hidrólise do nitrogênio orgânico, então transformado em nitrogênio amoniacal também pode ter contribuído para a elevação do pH (ECKENFELDER; MUSTERMAN, 1995), visto que o lixiviado possui elevada concentração de nitrogênio na forma orgânica. A hidrólise consome íons H<sup>+</sup> e produz CO<sub>2</sub> (KISSEL et al., 1988), contribuindo para o aumento do pH uma vez que o dióxido de carbono seja rapidamente dessorvido do seio do líquido.

Nas Figuras 58 e 59 são apresentadas as evoluções do pH dos reatores ao longo do experimento. Como já mencionado, ocorreu elevação muito rápida do pH na fase aeróbia, chegando a valores próximos de 9,0, mesmo com o procedimento de rebaixamento do pH do lixiviado na entrada. Entre os dias 103 e 130, no RSB1 e os dias 96 e 123 no RSB2, tentou-se ajustar o pH dos reatores de forma manual para valores em torno de 7,0 a 7,3, com a utilização de ácido sulfúrico concentrado.

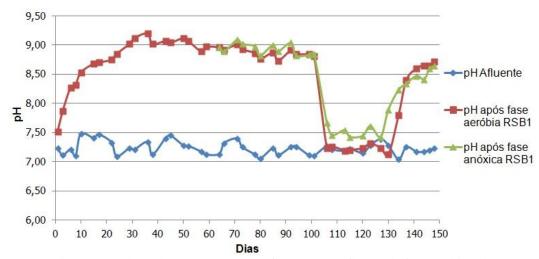


Figura 58: Valores de pH no RSB1, no afluente e nos efluente da fase aeróbia e da fase anóxica

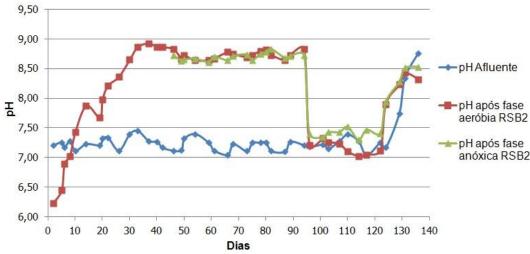


Figura 59: Valores de pH no RSB2, no afluente e nos efluente da fase aeróbia e da fase anóxica

Nesta fase de controle manual do pH nos reatores, foi verificado para o RSB2, que logo após a alimentação com lixiviado bruto, eram demandados significativos volumes de ácido concentrado para o rebaixamento do pH ao patamar próximo de 7,0 a 7,2. Após alguns minutos de ciclo, e nova elevação natural do pH, o volume de ácido novamente necessário

para tal diminuiu, e tal se dava sucessivamente ao longo do tempo, o que está relacionado à neutralização de parte da alcalinidade do sistema, o que será explicado mais adiante. A partir de então, o pH decaiu, caracterizando a nitrificação nos reatores, conforme será comprovado a seguir. Para eventuais novas correções do pH, então inferior a 7,0, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 2N. O referido é ilustrado pela Figura 60, a qual apresenta o perfil temporal de pH em parte do ciclo do dia 115, para o reator RSB2. No início do ciclo o reator recebeu o aporte de lixiviado bruto de modo à manutenção do TDH, sendo o pH reator ajustado em 7,2. A cada 15 minutos procedeu-se nova leitura de pH, com novo ajuste a 7,2. Na Figura é possível verificar que há elevação do pH assim que o lixiviado é adicionado, com posterior tendência à estabilização e consecutiva queda, devida à nitrificação. Caso não fosse procedido ajuste, como nos ciclos anteriores, o pH subiria a valores próximos de 9,0 inibindo a nitrificação.

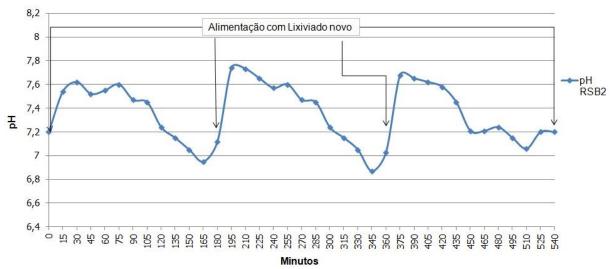


Figura 60: Perfil temporal do pH no ciclo 112 na fase aeróbia no RSB2

A alcalinidade dos reatores foi monitorada ao longo do tempo de operação dos reatores sequenciais em batelada (Figuras 61 e 62), registrando-se consumo em períodos de aeração, o que confirma oxidação ativa do nitrogênio. Após a fase anóxica, registrava-se elevação da alcalinidade. Além da ocorrência de desnitrificação, este comportamento pode ser explicado pela alimentação com lixiviado bruto nesta fase, efluente com elevada alcalinidade total. No reator RSB2, quando realizado o controle manual do pH, a alcalinidade alcançou concentrações baixas na fase aeróbia e elevou-se consideravelmente na fase anóxica, o que encontra-se de acordo com o comportamento teoricamente esperado.

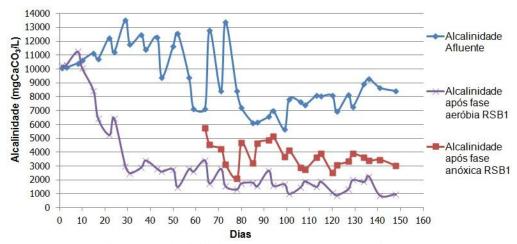


Figura 61: Alcalinidade do RSB1 ao longo do experimento

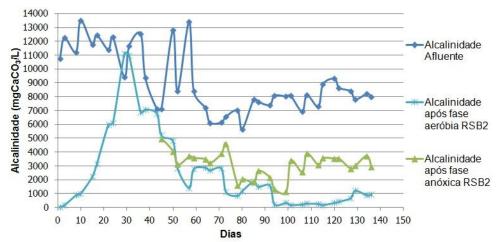


Figura 62: Alcalinidade do RSB2 ao longo do experimento

Ainda que os ciclos houvessem operado com elevações de pH, os reatores apresentaram patamares razoáveis de conversão de nitrogênio amoniacal às formas oxidadas. Para o reator RSB1, são apresentadas concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator (Figura 63). As conversões observadas deram-se em torno de 20% com picos de até 35%. Para análise da nitrificação ocorrida no sistema são apresentados os gráficos das Figuras 64, 65 e 66. Tais apresentam as concentrações das formas de nitrogênio remanescentes após as fases dos ciclos do reator RSB1: o início dos ciclos (Figura 64), pós fases aeróbias (Figura 65) e pós fases anóxicas (Figura 66).

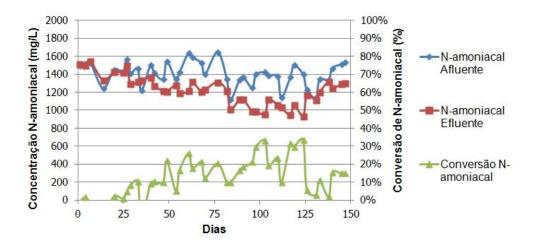


Figura 63: Concentrações de nitrogênio amoniacal antes e após os ciclos do reator RSB1 e conversões

Durante a fase de enriquecimento da biomassa, na qual o ciclo contava apenas com fase aeróbia, foi observado pequeno acúmulo de nitrato e nitrito no sistema, o que deu-se até o dia/ciclo nº 55. A partir de então foi adicionada ao ciclo a fase anóxica, a qual proporcionou redução de nitrato e nitrito pelos microrganismos desnitrificantes. Nessa fase, mesmo com o controle manual de pH, as concentrações de nitrato e nitrito apresentaram-se baixas.

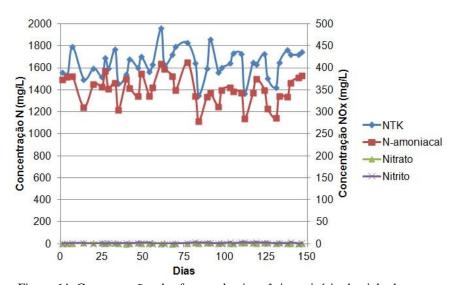


Figura 64: Concentrações das formas de nitrogênio no início do ciclo do reator RSB1

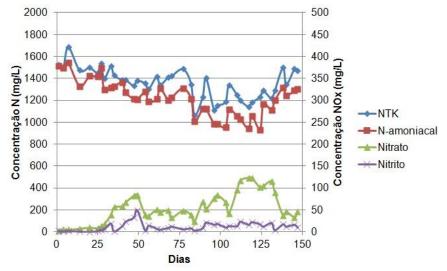


Figura 65: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases aeróbias do reator RSB1

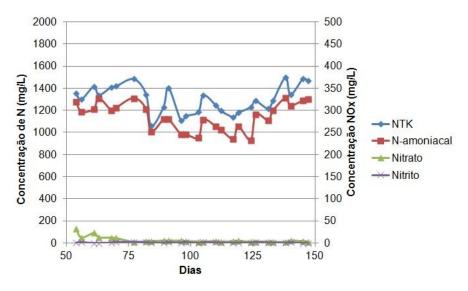


Figura 66: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases anóxicas do reator RSB1

A inconsistente nitrificação promovida pelo reator RSB1 pode ser observada na Figura 67 onde estão plotadas concentrações de nitrogênio amoniacal inicial do ciclo, pós fase aeróbia, pós fase anóxica, bem como os percentuais de remoção de nitrogênio total, atingindo máximo de apenas 30%. Deve-se enfatizar a queda das concentrações de nitrogênio total após a fase aeróbia em relação às respectivas concentrações iniciais.

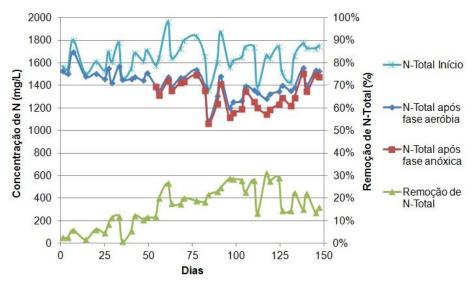


Figura 67: Concentrações de nitrogênio total em diversas etapas do ciclo do reator RSB1 e remoções totais de nitrogênio

A taxa de nitrificação (K<sub>N</sub>) calculada para o reator RSB1 (Figura 68), apresentou elevada variabilidade em período sem controle de pH. Assim que iniciado o controle, entre os ciclos 103 e 130, o valor médio calculado foi de 30,1 kgN/m³.dia. Ainda no período de controle do pH, a eficiência da nitrificação, também representado na Figura 68, atingiu um valor máximo de 35%.

A citada queda das concentrações de nitrogênio total entre o início dos ciclos e o final da fase aeróbia deve-se a dois fatores: (1) stripping do nitrogênio amoniacal na forma de amônia livre, ocasionado pelo turbilhonamento do sistema e favorecido pela elevação do pH, e (2) anabolismo do nitrogênio amoniacal pelas bactérias heterotróficas e nitrificantes para a síntese de novas células. Como havia controle da idade do lodo, parte do nitrogênio inicial do sistema era diariamente removido na forma de biomassa bacteriana.

Apesar da baixa conversão do nitrogênio em formas oxidadas, a desnitrificação apresentou elevadas eficiência e taxa de conversão de tais formas em nitrogênio molecular. A taxa de desnitrificação, representado na Figura 69, apresentou média de 28,8 kgN/m³.dia.

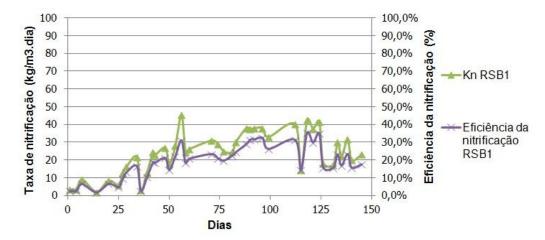


Figura 68: Taxa volumétrica e eficiência de nitrificação ao longo do período de operação do reator RSB1

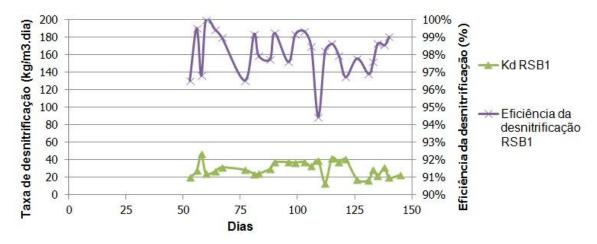


Figura 69: Taxa volumétrica e eficiência de desnitrificação ao longo do período de operação do reator RSB1

Diferentemente da operação do reator RSB1, o reator RSB2 demonstrou uma eficiência maior na remoção de nitrogênio amoniacal (Figura 70). Após a aclimatação gradual da biomassa proveniente de lodo de ETE com lixiviado, a conversão de amônia às formas oxidadas manteve-se inicialmente no patamar de 20 a 30%, para, em seguida, com o início do controle manual do pH, subir para o patamar de 60%, decaindo assim que interrompido tal controle.

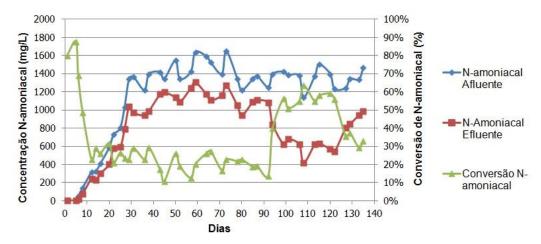


Figura 70: Concentração e conversão de nitrogênio amoniacal antes e depois do ciclo do RSB2

As Figuras 71, 72 e 73 apresentam as concentrações das formas de nitrogênio em cada fase dos ciclos do reator RSB2. Os gráficos demonstram a clara nitrificação/desnitrificação ocorrida ao longo dos ciclos de operação do reator. Quando operando sem controle de pH, as concentrações de nitrato gerado variaram entre 200 e 300 mgN-NO<sub>3</sub>-/L, ao passo que após iniciado tal controle, tais concentrações alcançaram até 700 mgN-NO<sub>3</sub>-/L. Os resultados analíticos referentes ao final da fase anóxica confirmaram que a desnitrificação operou muito satisfatoriamente com o aporte de 6,071 gramas de acetato de sódio trihidratado por grama de nitrogênio em forma oxidada, como fonte adicional de carbono, sem elevação da DBO<sub>5</sub> no reator.

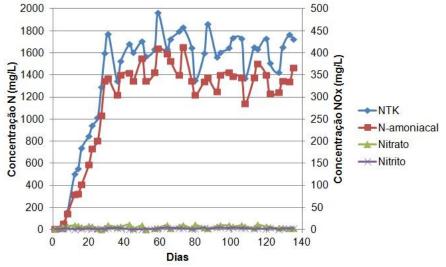


Figura 71: Concentrações das formas de nitrogênio no início do ciclo do reator RSB2

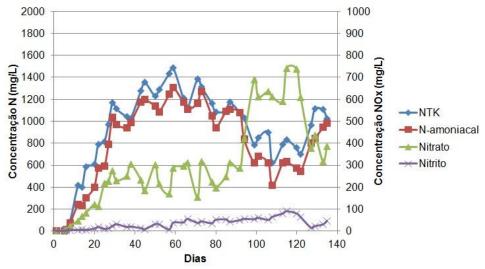


Figura 72: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases aeróbias do reator RSB2

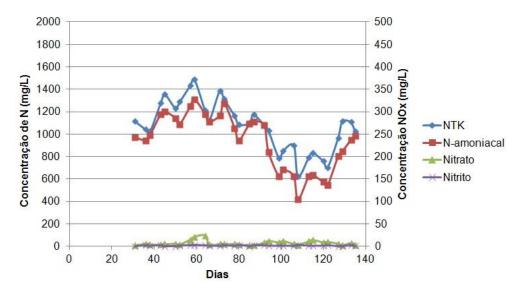


Figura 73: Concentrações das formas de nitrogênio após as fases anóxicas do reator RSB2

A Figura 74 apresenta as concentrações de nitrogênio (somatório de todas as formas), ao final de cada fase dos ciclos, ao longo do período de operação do reator. Adicionalmente figura a curva de remoção de nitrogênio, a qual, inicialmente, após aclimatação do reator, estabeleceuse em 10 a 35%. Após o a utilização de controle de pH em parte dos ciclos, as remoções alcançaram 55%. O reator RSB2 demonstrou elevada performance de nitrificação do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado e posterior desnitrificação. Estima-se que com eventual controle completo do pH por quimostato, ao longo de todo ciclo, a eficiência média do sistema poderia ter alcançado valores bastante superiores.

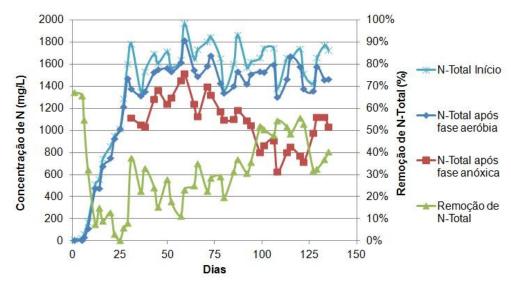


Figura 74: Concentrações de nitrogênio total em diversas etapas do ciclo do reator RSB1 e remoções totais de nitrogênio

A taxa de nitrificação (K<sub>N</sub>) calculada para os ciclos de operação do reator RSB2, cujo perfil é apresentado na Figura 75, apresentou comportamento progressivo ao longo do tempo. Logo que iniciado o controle do pH, a partir do ciclo 96, o K<sub>N</sub> médio foi calculado em 70,26 kgN/m³.dia. Em períodos sem controle de pH, a taxa decaiu consideravelmente. A eficiência de nitrificação, portanto, apresentou-se superior nos ciclos com pH controlado, chegando a 64%. Anteriormente a tal controle, a eficiência alcançava 30% em média. Assim como no RSB1, a desnitrificação do RSB2 também foi altamente eficiente (Figura 76), com média de 70,4 kgN/m³.dia.

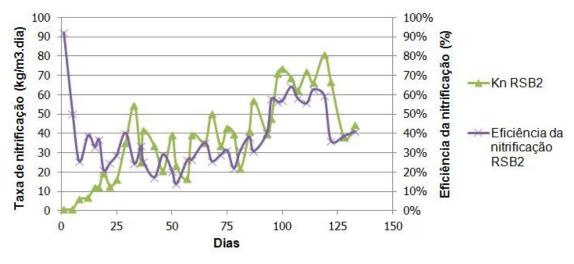


Figura 75: Taxa volumétrica e eficiência de nitrificação ao longo do período de operação do reator RSB2

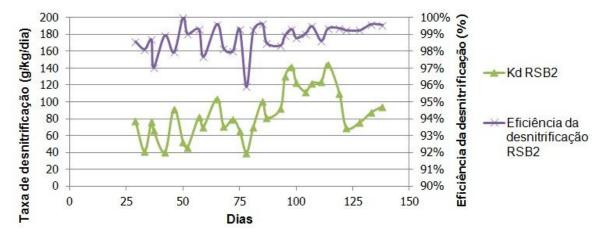


Figura 76: Taxa volumétrica e eficiência de desnitrificação ao longo do período de operação do reator RSB2

As demandas químicas de oxigênio no afluente e efluente do reator RSB1 são apresentadas na Figura 77. Inicialmente, quando o licor misto apresentava pouca atividade microbiológica, as remoções de DQO, tal qual esperado, foram baixas. Verificaram-se remoções significativas de DQO a partir do crescimento da biomassa heterotrófica. O percentual de remoção manteve-se em torno de 40% até o ciclo 90. A partir desse ciclo, a remoção de DQO estabilizou-se em torno de 30%. Até o mesmo ciclo 90, o lixiviado afluente mantinha demandas bioquímicas entre 1600 a 2000 mgO<sub>2</sub>/L, após, passou a valores da ordem de 1200 mgO<sub>2</sub>/L, o que sugere queda da biodegradabilidade do afluente, o que sua vez explicaria a queda das remoções médias de DQO. As remoções de DBO<sub>5</sub> até o ciclo 90 apresentaram-se em 45 e 60%, depois decaindo para 25 a 50% (Figura 78).

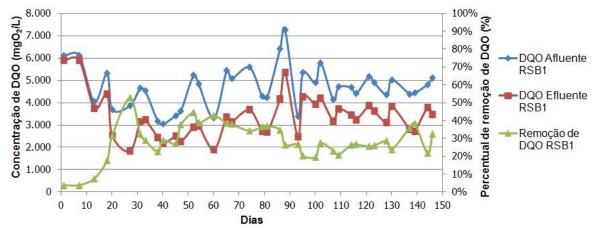


Figura 77: Concentrações de DQO afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB1

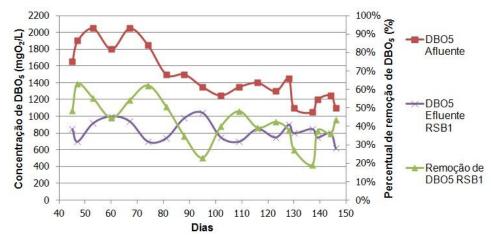


Figura 78: Concentrações de DBO<sub>5</sub> afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB1

No reator RSB2, a partir da adição gradual de lixiviado, estimou-se em cerca de 50 dias o período necessário para a aclimatação dos microrganismos, provenientes de lodo de esgoto sanitário. Decorrido tal período a remoção de DQO manteve-se em patamar de 40% (Figura 79). Entre os ciclos 85 e 95 registrou-se queda na remoção de DQO, devido a diminuição do aporte de oxigênio dissolvido ao reator, causado pelo entupimento das pedras porosas. Após a troca das pedras, a eficiência de remoção retornou à faixa de 40%. A remoção de DBO<sub>5</sub> verificada no reator RSB2 (Figura 80) apresentou-se superior à verificada em RSB1, alcançando 60 a 70%. A adição de acetato ao reator RSB2, provendo fonte externa de carbono para a desnitrificação, foi efetiva, não foi verificando-se aumento da demanda bioquímica de oxigênio no efluente final.

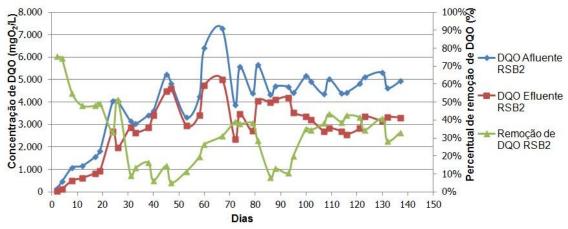


Figura 79: Concentrações de DQO afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB2

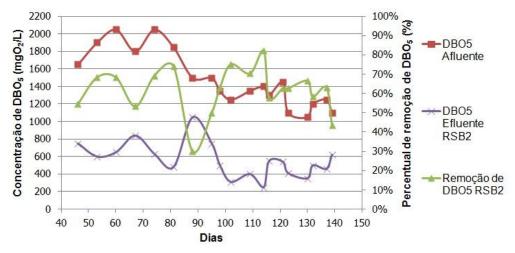


Figura 80: Concentrações de DBO<sub>5</sub> afluente e efluente e percentuais de remoção verificados no reator RSB2

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO, em ambos os reatores, reduziu-se em relação à original do lixiviado bruto, conforme Figura 81. Como o reator RSB2 removeu percentuais maiores de DBO<sub>5</sub>, a relação DBO<sub>5</sub>/DQO do efluente apresentou-se virtualmente menor do que a verificada no efluente do reator RSB1, chegando a atingir valor de 0,1, sugerindo-se que a matéria carbonácea restante seja recalcitrante.

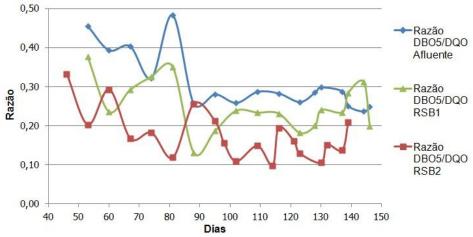


Figura 81: Razão DBO<sub>5</sub>/DQO do lixiviado bruto e dos efluentes dos reatores RSB1 e RSB2 ao longo dos ciclos de operação

## 5.3.2 Coagulação-floculação do lixiviado pré-tratado biologicamente

A terceira e última etapa do presente trabalho contemplou a coagulação-floculação do efluente do sistema biológico em reatores sequenciais em batelada. Por apresentar maiores remoções de nitrogênio, foi adotado o efluente do RSB2 entre os ciclos 100 e 130 (período de ciclos com controle de pH para evitar inibição da nitrificação), para os ensaios. As características do efluente do RSB2 utilizado nesta coagulação-floculação, são apresentados na Tabela 28.

Os ensaios detalhados a seguir, seguem os mesmos procedimentos utilizados na coagulaçãofloculação do lixiviado bruto, anteriormente descritos: variação de dosagem de coagulantes
(etapa 1), variação de ajustes de pH (etapa 2), ajuste fino para determinação de dosagem
ótima (etapa 3) e ajuste fino para determinação de pH inicial ótimo (etapa 4). Foram mantidos
os padrões de misturas e sedimentação anteriormente utilizados, para o lixiviado bruto. Como
o efluente do reator RSB2 apresentou menor concentração de matéria carbonácea em relação
ao lixiviado bruto, as faixas de dosagem dos coagulantes propostas foram inferiores àquelas
utilizadas para o lixiviado bruto.

As análises realizadas da primeira à quarta etapa foram volume de lodo gerado, pH final, turbidez filtrada e não filtrada, cor verdadeira e DQO. Em uma etapa posterior, em que foram repetidos os ensaios de variação de dosagem, com os ajustes de pH otimizados, foram analisados DBO<sub>5</sub>, NTK, nitrogênio amoniacal e condutividade e calculadas as razões DBO<sub>5</sub>/DQO.

Tabela 28: Principais características físico-químicas do efluente proveniente do RSB2 entre os ciclos 100 e 130

Parâmetros	Unidade	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Média
рН	-	0,16	7,6	7,0	7,4
Condutividade	mS/cm	1,202	16,93	15,23	16,08
DQO	mgO <sub>2</sub> /L	248	3349	2549	3000
DBO <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	114	620	250	453
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,04	0,21	0,10	0,15
Turbidez não filtrada	FAU	107	1044	667	756
Turbidez filtrada	FAU	102	1133	810	909
Cor verdadeira	mgPt-Co/L	1109	12.200	9400	10.738
Nitrogênio amoniacal	mgNH <sub>3</sub> -N/L	81	680	416	589
NTK	mgNH <sub>3</sub> -N/L	88	902	622	781
Nitrato	mgN-NO <sub>3</sub> -/L	3,60	14,00	3,00	9,13
Nitrito	mgN-NO <sub>2</sub> -/L	0,74	3,00	1,00	1,38
Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> <sup>'</sup> L	1029	3900	1140	2637
Sólidos Totais	mg/L	871	6.897	5.003	5.947
Sólidos Voláteis Totais	mg/L	1048	3725	1163	2388
Sólidos Fixos Totais	mg/L	1016	4576	2660	3559
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	104	330	182	256
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	54	173	98	135
Sólidos Suspensos Fixos	mg/L	51	157	85	121

## 5.3.2.1 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando policloreto de alumínio

Na primeira etapa, cujos resultados são apresentados na Figura 82, foram utilizadas dosagens de PAC entre 500 e 4000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, ajustando-se o pH em 6,0. Foram verificadas superiores remoções para 1000 e 1500 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, ocorrendo decaimento das eficiências de 1500 a 4000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. A dosagem assumida como ótima nesta etapa foi de 1500 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, inferior à dosagem de 2200 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, estabelecida como ótima para o lixiviado bruto. Foram removidos aproximadamente 96% da turbidez filtrada, 90% de turbidez não filtrada, 92% de cor e 74% de DQO. O volume de lodo gerado situou-se em 55% e o pH decaiu de 6,0 para 4,5.

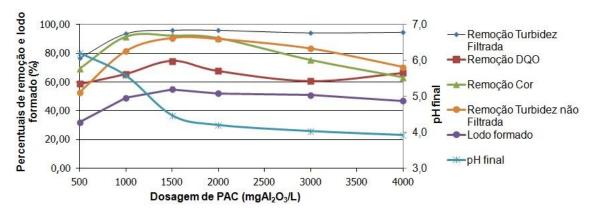


Figura 82: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de PAC aplicadas ao efluente do RSB2

A segunda etapa utilizado-se PAC, em que foram testados diferentes ajustes de pH, deu-se com a utilização da dosagem de 1500 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. As curvas com os resultados obtidos são apresentados na Figura 83, demonstrando que entre os valores de pH 5,0 e 8,5 ocorreu pouca diferença nas remoções de DQO, turbidez filtrada e não filtrada. A remoção de cor demonstrou ser mais significante em uma faixa menor, entre 6,5 e 8,5.

A repetição da variação das dosagens, agora conduzida dentro de uma faixa mais restrita, entre 900 a 1900 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, foi realizada na terceira etapa (Figura 84), ajustando-se o pH em 7,0. A dosagem de 1300 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L proporcionou as maiores remoções de DQO, turbidez filtrada e não filtrada e cor verdadeira, sendo então fixada para os próximos ensaios.

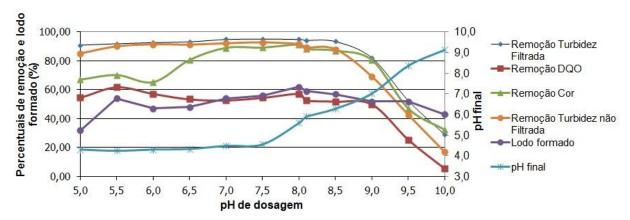


Figura 83: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando PAC com dosagem de  $1500 \ mgAl_2O_3/L$ 

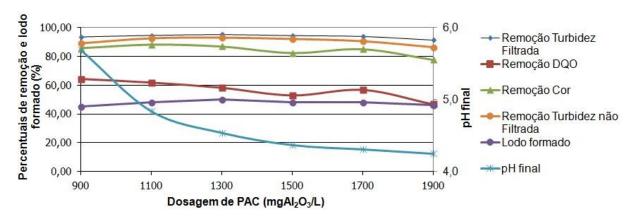


Figura 84: Resultados da etapa 3, aplicação do PAC para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita

Visto que na etapa 2, a variação de pH não influenciou expressivamente a eficiência do processo, a etapa 4 estabeleceu ajustes de pH entre 6,4 e 7,8. A concentração utilizada nesta etapa foi de 1300 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. Assim como na etapa 2, não houve diferença significativa entre as remoções verificadas para os diversos ajustes, apenas para cor verdadeira se obteve maior eficiência de remoção em pH ajustando em 7,6 (Figura 85).

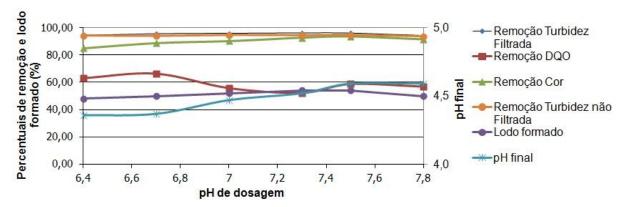


Figura 85: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando PAC para o efluente do RSB2

A ultima etapa testou os desempenhos das dosagens 500, 1000, 1300, 1500, 2000 e 4000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L. O efluente do reator sequencial em batelada utilizado apresentou pH igual a 7,5. Os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Tabelas 29 e 30 e Figura 87. As superiores remoções ocorreram, novamente, com a dosagem de 1300 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L, para a qual se obteve 90% de remoção de turbidez não filtrada, 96% de turbidez filtrada, 65% de DQO e 90% de cor verdadeira. Os sobrenadantes obtidos nos testes finais de coagulação-floculação do efluente do RSB2 são apresentados no registro fotográfico da Figura 86.

Tabela 29: Resultados da coagulação-floculação utilizando o PAC com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 7,5

Dosagem PAC (mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L)	pH final	Volume de Lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	7,5	-	1100	850	11.900	2651
500	7,16	32	658	251	4121	1128
1000	5,50	45	321	76	1798	941
1300	5,04	50	100	33	1217	927
1500	4,71	56	133	49	1533	880
2000	4,31	55	288	97	2312	1240
4000	4,08	50	436	118	2600	1482

Tabela 30: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-
floculação do efluente do RSB2 utilizando PAC e ajuste inicial de pH em 7,5

Dosagem PAC	Remoção (%)						
(mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L)	Turbidez não filtrada		Cor verdadeira	DQO			
500	40,18	70,47	65,37	57,45			
1000	70,82	91,06	84,89	64,50			
1300	90,91	96,12	89,77	65,03			
1500	87,91	94,24	87,11	66,80			
2000	73,82	88,59	80,57	53,23			
4000	60,36	86,12	78,15	44,10			

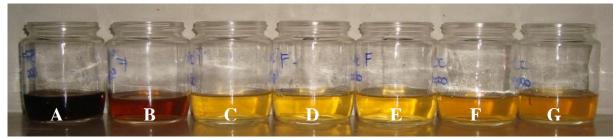


Figura 86: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o PAC com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 7,5 (A: efluente do RSB2; B: 500; C: 1000; D: 1300; E: 1500; F: 2000; G: 4000 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L)

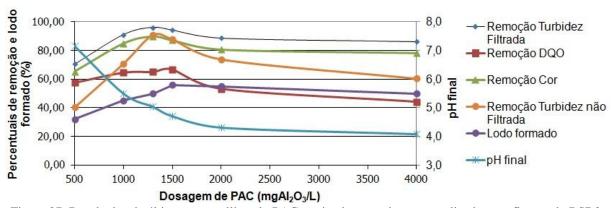


Figura 87: Resultados da última etapa utilizando PAC, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2

## 5.3.2.2 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico

Na primeira etapa utilizando o cloreto férrico, variaram-se as dosagens do coagulante entre 172 e 1722 mgFe<sup>+3</sup>/L (equivalente a 500 a 5000 mgFeCl<sub>3</sub>/L) (Figura 88). O pH do efluente foi

ajustado inicialmente em 6,0. A dosagem de 689 mgFe<sup>+3</sup>/L demonstrou performance superior às demais dosagens no que se refere às remoções de turbidez, cor e DQO. Utilizando essa dosagem, na etapa 2 variaram-se os ajustes iniciais de pH entre 5,0 e 10,0. Através das curvas de remoção apresentadas na Figura 89 é possível verificar picos de remoção em pH igual a 6,5. Nessas duas primeiras etapas, os volumes de lodo gerados pouco variaram. Os testes com ajuste de pH final demonstraram vários pontos de máximo e mínimo relativos nas curvas de pH inicial *versus* remoções.

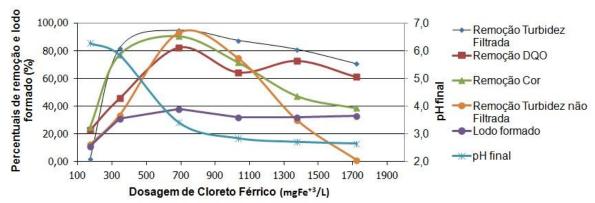


Figura 88: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de cloreto férrico aplicadas ao efluente do RSB2

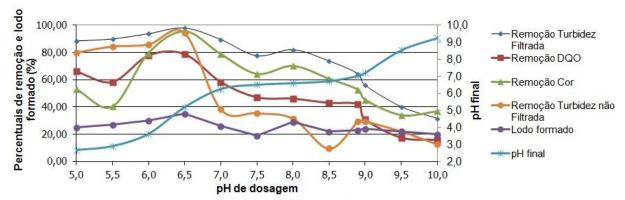


Figura 89: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico com dosagem de  $689~\text{mgFe}^{+3}/\text{L}$ 

A etapa de ajuste fino de dosagem variou dosagens entre 551 e 895 mgFe<sup>+3</sup>/L, utilizando pH de ajuste igual a 6,5. Foi verificada pouca variação dos percentuais de remoção a partir de 757 mgFe<sup>+3</sup>/L (Figura 90). A dosagem de 826 mgFe<sup>+3</sup>/L apresentou remoções ligeiramente superiores, portanto foi utilizada para a etapa 4, de ajuste fino do pH inicial, o qual foi testado entre 5,7 e 6,7. Os valores de 6,1 e 6,3 apresentaram remoções semelhantes de turbidez e cor, apresentando a DQO maior remoção em 6,3 (Figura 91). Os volumes de lodo formados pouco

variaram nas etapas 3 e 4. O pH final decaiu significantemente na medida em que foi elevada a dosagem de coagulante.

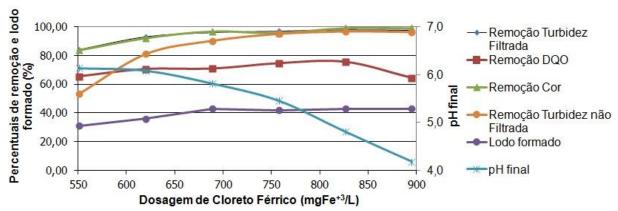


Figura 90: Resultados da etapa 3, aplicação do cloreto férrico para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita

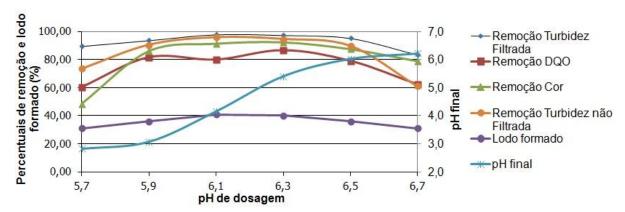


Figura 91: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando cloreto férrico para o efluente do RSB2

Para o ensaio final, foi fixado o pH de ajuste em 6,3 sendo as dosagem de cloreto férrico testadas de 344, 689, 826, 1033, 1377 e 1722 mgFe<sup>+3</sup>/L. Novamente a dosagem de 826 mgFe<sup>+3</sup>/L apresentou os melhores resultados em relação às remoções obtidas (Tabelas 31 e 32 e Figuras 92 e 93). Como pode ser verificado, na dosagem referida houve remoção de 91% de turbidez não filtrada, 93% de turbidez filtrada, 77% de DQO e 94% de cor. O volume final de lodo gerado resultou em 38% e o pH final foi registrado em 2,9.

Tabela 31: Resultados da coagulação-floculação utilizando o cloreto férrico com
ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,3

Dosagem cloreto férrico (mgFe <sup>+3</sup> /L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	6,3	-	925	875	12.200	2622
344	5,4	37	281	86	2333	1418
689	3,1	42	112	70	876	843
826	2,9	38	79	60	702	602
1033	2,7	40	339	122	2326	1284
1377	2,6	35	421	176	5974	910
1722	2,4	44	442	263	6843	990

Tabela 32: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-floculação de efluente do RSB2 utilizando cloreto férrico e ajuste inicial de pH em 6,3

Dosagem cloreto férrico	Remoção (%)						
(mgFe <sup>+3</sup> /L)	Turbidez não filtrada		DQO				
344	70	90	81	46			
689	88	92	93	68			
826	91	93	94	77			
1033	63	86	81	51			
1377	54	80	51	65			
1722	52	70	44	62			



Figura 92: Sobrenadantes do último ensaio utilizando o cloreto férrico com pH do efluente do RSB2 igual a 6,3 (A: efluente do RSB2; B: 344; C: 689; D: 826; E: 1033; F: 1377; G: 1722 mgFe<sup>+3</sup>/L)

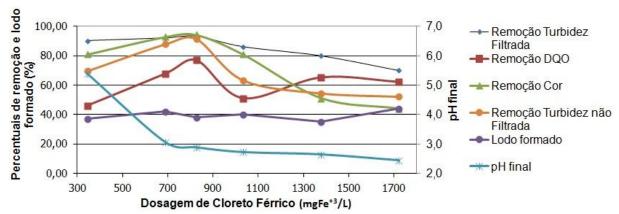


Figura 93: Resultados da última etapa utilizando cloreto férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2

# 5.3.2.3 Ensaios de coagulação-floculação aplicada ao efluente do RSB2 utilizando sulfato férrico

O sulfato férrico, na primeira etapa dos ensaios, foi testado nas dosagens de 200, 500, 800, 1000, 1500 e 2000 mgFe<sup>+3</sup>/L. O pH do efluente do reator RSB2 foi ajustado para 6,0 previamente à adição do coagulante. A Figura 94, a qual apresenta as remoções obtidas, demonstra que o sulfato férrico começa a agir de forma efetiva a partir de 800 mgFe<sup>+3</sup>/L. Ocorreu pico de remoções em 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L, a partir de tal dosagem decrescendo as remoções. O pH final dos sobrenadantes declinou a partir de 800 mgFe<sup>+3</sup>/L e estabilizou a partir de 1500 mgFe<sup>+3</sup>/L. O volume de lodo gerado verificou-se crescente até 800 mgFe<sup>+3</sup>/L e, após, manteve-se estável.

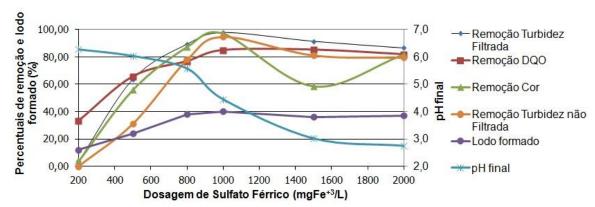


Figura 94: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de sulfato férrico aplicadas ao efluente do RSB2

A etapa 2 experimentou ajustes de pH de 5,0 a 10,0 com a dosagem de coagulante fixada em 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L. A Figura 95 apresenta pico de remoções a pH igual a 6,0 e um grande decréscimo das eficiências em ajustes a pH mais elevado. O pH final do sobrenadante

manteve-se estável para os ajustes entre 8,0 e 6,5, decaindo para valores próximos de 3,0 em ajustes iniciais a partir de 6,0. Os volumes de lodo gerados pouca variabilidade apresentaram nessa etapa.

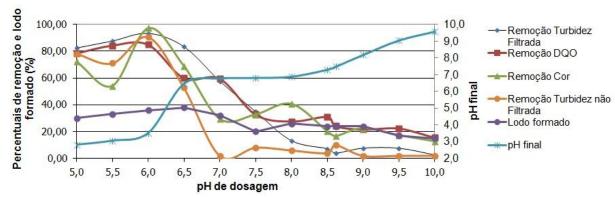


Figura 95: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando sulfato férrico com dosagem de  $1000~\rm mgFe^{+3}/L$ 

A variação em uma faixa mais restrita de dosagens, objeto da etapa 3, utilizou dosagens de sulfato férrico de 800 a 1300 mgFe<sup>+3</sup>/L, com pH ajustado em 6,0. Remoções de cor, turbidez filtrada e turbidez não filtrada pouco diferiram para as várias dosagens nesta faixa experimentada, o que demonstrado na Figura 96. Apenas a DQO apresentou um decréscimo significativo em 1200 mgFe<sup>+3</sup>/L. A quarta etapa (Figura 97), executada com ajustes de pH inicial em faixa restrita, demonstrou pouca variação de eficiências de remoção para os diversos ajustes, exceção feita à DQO, cujas remoções superiores deram-se em pH = 5,8-6,0.

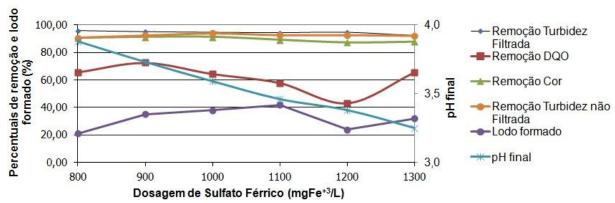


Figura 96: Resultados da etapa 3, aplicação do sulfato férrico para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita

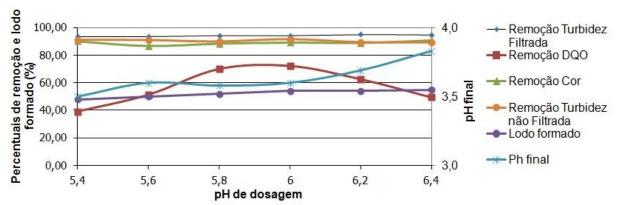


Figura 97: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando sulfato férrico para o efluente do RSB2

A última etapa com o coagulante utilizou a dosagem ótima de sulfato férrico, tomada como 900 mgFe<sup>+3</sup>/L, além de também testar novamente as dosagens de 500, 800, 1000, 1500 e 2000 mgFe<sup>+3</sup>/L. O pH de ajuste inicial foi mantido em 6,0. Os resultados do ensaio encontram-se nas Tabelas 33 e 34, e nas Figuras 98 e 99. As dosagens de 900 e 1000 mgFe<sup>+3</sup>/L promoveram as maiores remoções, aproximadamente 95% de remoção de turbidez filtrada, 90% de turbidez não filtrada, 95% de cor verdadeira e 83% de DQO. O volume de lodo gerado para tais dosagens estabeleceu-se em 48%. O pH final do efluente foi de 4,3.

Tabela 33: Resultados da coagulação-floculação utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,0

Dosagem cloreto férrico (mgFe <sup>+3</sup> /L)	pH final	Volume de lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	6,0	-	1100	850	11.900	3123
500	4,7	16	912	76	1667	1213
800	4,6	31	143	49	908	698
900	4,3	48	97	41	643	548
1000	4,2	47	104	36	598	479
1500	3,6	48	132	81	1210	543
2000	3,2	47	171	102	1650	1196

Tabela 34: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-
floculação de lixiviado bruto utilizando sulfato férrico e ajuste inicial de pH em 6,0

Dosagem cloreto férrico	Remoção (%)						
(mgFe <sup>+3</sup> /L)	Turbidez não filtrada		Cor verdadeira	DQO			
500	17	91	86	61			
800	87	94	92	78			
900	91	95	95	82			
1000	91	96	95	85			
1500	88	90	90	83			
2000	84	88	86	62			

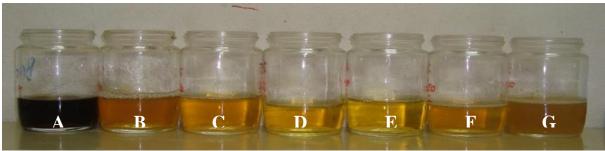


Figura 98: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o sulfato férrico com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 6,0 (A: efluente do RSB2; B: 500; C: 800; D: 900; E: 1000; F: 1500; G: 2000 mgFe<sup>+3</sup>/L)

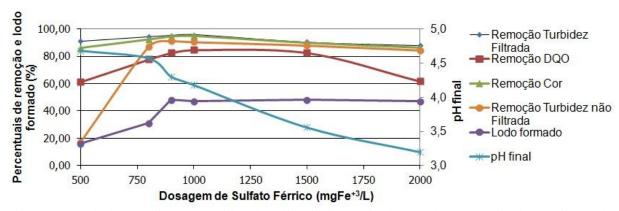


Figura 99: Resultados da última etapa utilizando sulfato férrico, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2

#### 5.3.2.4 Ensaios de coagulação-floculação do efluente do reator RSB2 utilizando tanino

Na etapa inicial de testas variou-se as dosagens de tanino entre 1000 e 8000 mg/L. Foi verificado, conforme apresenta a Figura 100, que com a elevação da dosagem as remoções elevaram-se, podendo, portanto, em teste seguinte serem testadas dosagens mais elevadas. O pH utilizado neste ensaio foi o original do efluente do reator RSB2, 7,5. Para o ensaio 2 (Figura 101), testaram-se ajustes de pH entre 5,0 a 10,0, sendo fixada a dosagem em 8000 mg/L. As maiores remoções observadas nesta etapa ocorreram na faixa ácida, sendo o processo ineficiente em ajustes em pH mais elevados.

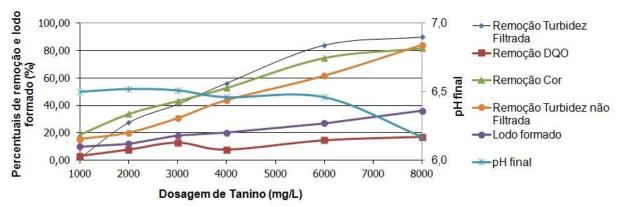


Figura 100: Resultados da etapa 1, variando as dosagens de tanino aplicadas ao efluente do RSB2

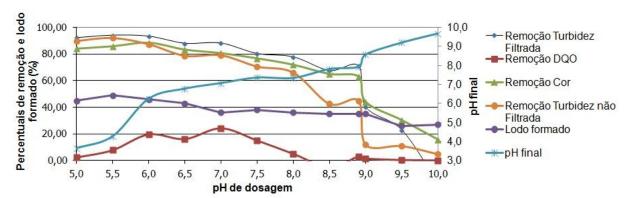


Figura 101: Resultados da etapa 2, variando o pH inicial do efluente do RSB2 utilizando tanino com dosagem de 8000 mg/L

Na etapa seguinte testaram-se dosagens superiores às da etapa 1, entre 6000 e 12.000 mg/L. O pH utilizado para ajuste foi 6,0. Como na etapa 1, novamente ocorreu elevação acentuada das remoções com a elevação das dosagens até 8000 mg/L, após, a eficiência aumentou de modo mais gradativo até 12.000 mg/L (Figura 102). A etapa 4, referente a testes de ajuste de pH em uma faixa mais restrita, utilizou pH entre 5,3 e 6,3. O pH ótimo foi estabelecido na faixa de 5,3 e 5,7 (Figura 103).

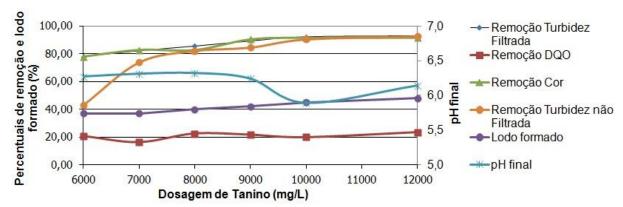


Figura 102: Resultados da etapa 3, aplicação do tanino para o efluente do RSB2 em uma faixa de dosagens restrita

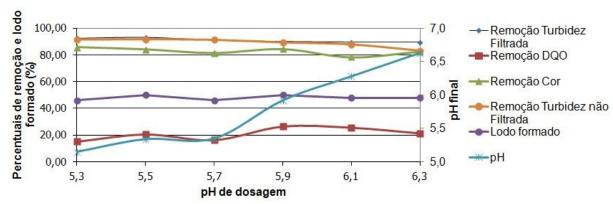


Figura 103: Resultados da etapa 4, com ajustes de pH em uma faixa restrita, aplicando tanino para o efluente do RSB2

A última etapa de testes de coagulação-floculação do efluente do reator RSB2, em pH igual a 5,5, empregando tanino como coagulante utilizou as dosagens 6000, 8000, 10.000, 12.000, 14.000 e 16.000 mgCoagulante/L. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 35 e 36 e Figura 104. A Figura 105 apresenta registro fotográfico dos sobrenadantes obtidos no experimento.

As superiores remoções utilizando tanino ocorreram com dosagens de 10.000 e 12.000 mg/L. A turbidez não filtrada foi removida em 87% para a dosagem de 12.000 mg/L. A cor foi superiormente removida na dosagem de 10.000 mg/L, com 92% de remoção. A turbidez filtrada removida foi equivalente para ambas as dosagens, em 91%. A DQO alcançou baixas eficiências de remoção, com apenas 8% de remoção para 12.000 mg/L.

Tabela 35: Resultados da coagulação-floculação utilizando o tanino com ajuste de	Э
pH do efluente do RSB2 em 5,5	

Dosagem Tanino (mg/L)	pH final	Volume de Lodo (%)	Turbidez não filtrada (FAU)	Turbidez filtrada (FAU)	Cor verdadeira (mgPt-Co/L)	DQO (mgO <sub>2</sub> /L)
Bruto	5,5	-	925	875	12200	2601
6000	5,3	32,00	542	166	2550	2221
8000	5,1	35,00	170	109	2000	2186
10.000	5,0	37,00	131	82	967	2123
12.000	4,6	48,00	121	78	1231	2097
14.000	3,5	47,00	204	213	3928	2684
16.000	3,4	48,00	578	573	8372	3124



Figura 104: Sobrenadantes obtidos no último ensaio utilizando o tanino com ajuste de pH do efluente do RSB2 em 5,5 (A: efluente do RSB2; B: 6000; C: 8000; D: 10.000; E: 12.000; F: 14.000; G: 16.000 mg/L)

Tabela 36: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos em coagulação-floculação de lixiviado bruto utilizando tanino e ajuste inicial de pH em 5,5

Dosagem Tanino (mg/L)	Remoção (%)						
	Turbidez não filtrada	Turbidez filtrada	Cor verdadeira	DQO			
6000	41	81	79	15			
8000	82	88	84	16			
10.000	86	91	92	18			
12.000	87	91	90	19			
14.000	78	76	68	-3			
16.000	38	35	31	-20			

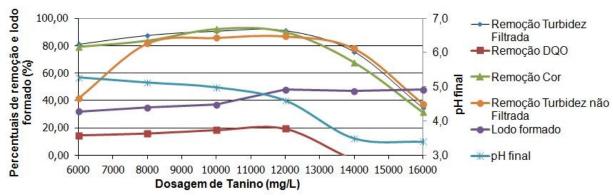


Figura 105: Resultados da última etapa utilizando tanino, variando-se as dosagens aplicadas ao efluente do RSB2

#### 5.3.2.5 Comparação entre os coagulantes utilizados para o efluente do RSB2

Assim como executado para a coagulação-floculação do lixiviado bruto, as performances dos coagulantes utilizados para o efluente do reator RSB2 foram também comparadas. Na Tabela 37 estão reunidos os dados de dosagens e pH de ajuste ótimos para cada coagulante aplicado ao efluente do reator biológico.

Tabela 37: Dosagens e ajustes de pH ótimos verificados no estudo para o efluente do RSB2

Coagulante	PAC	Cloreto férrico	Sulfato férrico	Tanino	
Dosagem	1300 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	826 mgFe <sup>+3</sup> /L	900 mgFe <sup>+3</sup> /L	12.000 mg/L	
pH	7,5	6,3	6,0	5,5	

A Tabela 38 apresenta os resultados analíticos referentes ao efluente do reator RSB2 e sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação aplicados a tal efluente. Os respectivos percentuais de remoção calculados figuram na Tabela 39. Os coagulantes à base de ferro obtiveram maiores remoções dos parâmetros analisados. Utilizando sulfato férrico se obteve as maiores remoções de cor e DQO, enquanto que utilizando o cloreto férrico removeu mais eficientemente turbidez não filtrada. Para o PAC as remoções de turbidez filtrada foram superiores. O pH final mais baixo foi atingido com aplicação de cloreto férrico. A DBO<sub>5</sub> foi removida significativamente por PAC e cloreto férrico. O PAC foi o coagulante que mais gerou lodo, com 50%.

Tabela 38: Resultados analíticos referentes ao efluente do RSB2 e sobrenadantes dos processos de coagulação-floculação para os melhores ajustes aplicados para cada coagulante

Parâmetro	Unidade	PAC (dosagem 1300 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L e pH = 7,5)		Cloreto férrico (dosagem = 826 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,3)		Sulfato férrico (dosagem = 900 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,0)		Tanino (dosagem = 12.000 mg/L e pH = 5,5)	
		Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
Cor verdadeira	mgPt- Co/L	11.900	1217	12.200	702	11.900	643	12.200	1231
DQO	mgO <sub>2</sub> /L	2651	927	2622	602	3123	548	2601	2097
Turbidez não filtrada	FAU	1100	100	925	79	1100	97	925	121
Turbidez filtrada	FAU	850	33	875	60	850	41	875	78
pH final	-	7,5	5,1	6,3	2,9	6,0	4,3	5,5	4,6
Volume de lodo	%	-	50	-	38	-	48	-	48
DBO <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	420	80	550	100	420	220	550	350
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,15	0,08	0,21	0,16	0,15	0,48	0,21	0,17
Condutividade	mS/cm	15,23	16,65	16,93	20,04	15,23	16,3	16,93	20,63
NTK	mg/L	744	728	835	824	744	721	835	812
NH3-N	mg/L	655	632	693	664	655	603	693	681

Tabela 39: Percentuais de remoção de diversos parâmetros obtidos pelo tratamento do efluente do RSB2 utilizando os coagulantes testados em dosagens e ajustes de pH ótimos

	Coagulante						
Parâmetro	PAC (dosagem 1300 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L e pH = $7,5$ )	Cloreto férrico (dosagem = 826 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,3)	Sulfato férrico (dosagem = 900 mgFe <sup>+3</sup> /L e pH = 6,0)	Tanino (dosagem = 12.000 mg/L e pH = 5,5)			
Cor verdadeira	90%	94%	95%	90%			
DQO	65%	77%	82%	19%			
Turbidez não filtrada	91%	91%	95%	87%			
Turbidez filtrada	96%	93%	91%	91%			
DBO <sub>5</sub>	81%	82%	48%	36%			
NTK	2%	1%	3%	3%			
N-NH <sub>3</sub>	4%	7%	8%	2%			

A Figura 106 estabelece a comparação, para remoções de turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, entre as performances dos coagulantes utilizados. Cloreto férrico e Sulfato férrico obtiveram performances similares nas remoções com 91% de remoção da turbidez não filtrada e 94% de remoção de cor. A turbidez filtrada foi superiormente removida pelo PAC, aproximadamente 96%. O uso do tanino gerou remoções mais baixas em comparação aos outros coagulantes.

A superior remoção de DQO e baixa remoção de DBO<sub>5</sub> (figura 107) pelo sulfato férrico demonstra que esse coagulante possivelmente removeu maiores quantidades de matéria orgânica recalcitrante. O cloreto férrico removeu cerca de 80% de DQO e DBO<sub>5</sub>. O PAC removeu maiores quantidades de DBO<sub>5</sub> e rebaixou para 0,08 a relação DBO<sub>5</sub>/DQO. O tanino obteve remoções muito baixas para DBO<sub>5</sub> e DQO, o que era esperado devido ao fato de ser um coagulante orgânico.

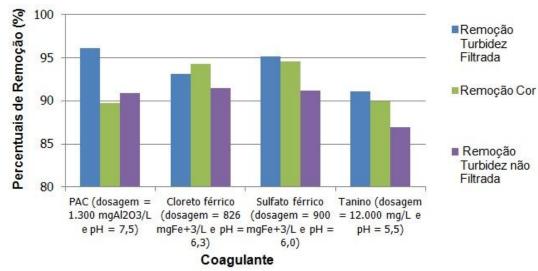


Figura 106: Comparação de remoção de turbidez filtrada, cor e turbidez não filtrada, entre os coagulantes utilizados para o efluente do RSB2

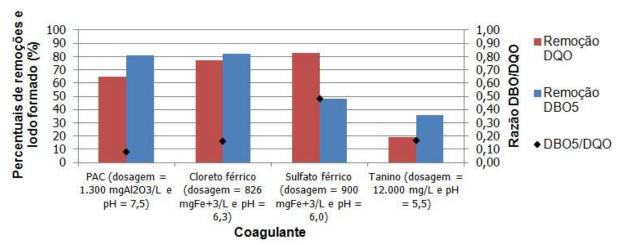


Figura 107: Comparação de remoções de DQO e DBO<sub>5</sub>, entre os coagulantes utilizados para coagulação-floculação do efluente do RSB2

A Figura 108 apresenta os aspectos dos sobrenadantes obtidos nas últimas fases de testes com cada coagulante.

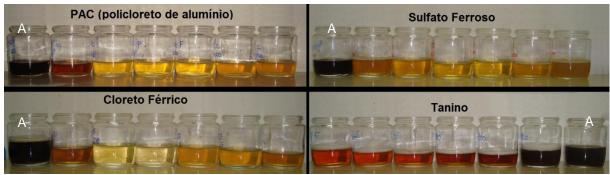


Figura 108: Registro fotográfico dos sobrenadantes filtrados provenientes dos derradeiros ensaios de coagulação-floculação (a letra "A" foi aposta sobre as imagens do efluente do RSB2, a ordem de apresentação dos copos, da esquerda para a direita segue evolução crescente das dosagens empregadas)

## 5.3.2.6 Comparação entre a coagulação do lixiviado bruto e lixiviado pré-tratado

A Tabela 40 apresenta as dosagens verificadas como ótimas para lixiviados bruto e prétratado em RSB. Comparando-se tais dosagens, verifica-se que para a coagulação-floculação dos lixiviados previamente tratados em RSB, para todos os coagulantes, houve redução dos consumos em relação aos empregados para o lixiviado bruto:

- a) PAC: 41% a menos de coagulante utilizado na coagulação floculação do lixiviado pré-tratado em relação ao bruto;
- b) Cloreto Férrico: 26% a menos de coagulante utilizado na coagulação floculação do lixiviado pré-tratado em relação ao bruto;
- c) Sulfato Férrico: 25% a menos de coagulante utilizado na coagulação floculação do lixiviado pré-tratado em relação ao bruto;
- d) Tanino: 15% a menos de coagulante utilizado na coagulação floculação do lixiviado pré-tratado em relação ao bruto;

Entretanto, além da analise das condições ótimas, é necessária a verificação dos resultados finais obtidos por cada tipo de lixiviado para realizar a avaliação entre ambos os processos. As Tabelas 41 e 42 apresentam, respectivamente, os resultados analíticos finais e os percentuais de remoção.

A cor verdadeira apresentou, com exceção do tanino, maior eficiência para a coagulação-floculação do lixiviado bruto. A turbidez, na forma filtrada e não filtrada, apresentou, tanto para o lixiviado bruto quanto para o efluente do RSB2, valores equivalentes. Assim como o pH final dos sobrenadantes pós-sedimentação, excetuando o cloreto férrico. Por outro lado, a DQO, DBO<sub>5</sub> e o volume de lodo gerado, os valores analíticos verificados na coagulação-floculação do lixiviado pré-tratado foi inferior em relação ao tratamento do lixiviado bruto.

Os resultados demonstram que o pré-tratamento via reatores sequenciais em batelada não foi capaz de promover maiores eficiências de remoção para a cor verdadeira e ambas as formas de turbidez. Entretanto, para a DQO, DBO<sub>5</sub> e volume de lodo gerado, o pré-tratamento demonstrou ser válido, removendo um percentual maior.

Tabela 40: Comparação entre dosagens ótimas para coagulação-floculaçãodo lixiviado bruto e do pré-tratado biologicamente

Lixiviado utilizado	Coagulante	Dosagem ótima	pH ótimo	
	PAC	$2200 \; mgAl_2O_3/L$	6,2	
Donto	Cloreto férrico	1102 mgFe <sup>+3</sup> /L	6,2	
Bruto	Sulfato férrico	1200 mgFe <sup>+3</sup> /L	6,0	
	Tanino	14.000 mg/L	5,4	
	PAC	1300 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	7,5	
Pré-tratado	Cloreto férrico	826 mgFe <sup>+3</sup> /L	6,2	
biologicamente	Sulfato férrico	900 mgFe <sup>+3</sup> /L	6,0	
	Tanino	12.000 mg/L	5,5	

Tabela 41: Percentuais de remoção obtidos para coagulação-floculaçãodo lixiviado bruto e do pré-tratado biologicamente

Coagulante	PAC		Cloreto férrico		Sulfato férrico		Tanino	
Lixiviado utilizado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado
Cor verdadeira	94%	90%	97%	94%	95%	95%	82%	90%
DQO	60%	65%	63%	77%	59%	82%	20%	19%
Turbidez não filtrada	87%	91%	88%	91%	92%	95%	92%	87%
Turbidez filtrada	98%	96%	98%	93%	97%	91%	93%	91%
DBO <sub>5</sub>	68%	81%	40%	82%	48%	48%	38%	36%

Tabela 42: Resultados analíticos para a coagulação-floculaçãodo lixiviado bruto e do pré-tratado biologicamente

Coagulante	PAC		Cloreto férrico		Sulfato férrico		Tanino	
Lixiviado utilizado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado	Bruto	Pré- tratado
Cor verdadeira	750	1217	330	702	585	643	1873	1231
DQO	1887	927	1794	602	1703	548	4233	2097
Turbidez não filtrada	151	100	140	79	100	97	78	121
Turbidez filtrada	19	33	19	60	25	41	47	78
pH final	4,8	5,1	5,4	2,9	4,7	4,3	4,5	4,6
Volume de lodo	54	50	42	38	51	48	62	48
DBO <sub>5</sub>	450	80	750	100	650	220	950	350

## 5.4 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS OPERACIONAIS DA COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

Conhecida a concentração e pH ótimo de cada coagulante para o lixiviado, com e sem prétratamento biológico, foi realizada uma avaliação de custo. A Tabela 43 apresenta os custos de cada coagulante por metro cúbico de lixiviado a ser tratado. É importante ressaltar que não estão inclusos os custos relacionados ao transporte dos coagulantes, dimensionamento dos equipamentos, quantificação do consumo de energia elétrica e custos operacionais de funcionamento. Também não estão inclusos os valores referentes a implementação de um reator sequencial em batelada.

Os menores valores foram obtidos para o sulfato férrico, cerca de 5% a menos que o cloreto férrico para o lixiviado bruto. O tanino apresentou os maiores valores, muito acima dos demais. A redução da dosagem de coagulante para o lixiviado pré-tratado biologicamente tem como consequência o menor gasto com coagulantes em relação ao lixiviado bruto. Para o PAC a redução de custo com o coagulante foi de 68%, para o cloreto férrico 34%, sulfato férrico 38% e tanino 16%.

Tabela 43: Avaliação de custos dos coagulantes

Lixiviado	Coagulante	Dosagem	Custo unitário (R\$/kg)	Custo (R\$/m³)	
	PAC	2200 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	0,80	9,72	
Deuto	Cloreto férrico	1102 mgFe <sup>+3</sup> /L	0,55	4,63	
Bruto	Sulfato férrico	1200 mgFe <sup>+3</sup> /L	0,60	4,37	
	Tanino	14.000 mg/L	2,18	30,52	
Pré-tratado biologicamente	PAC	1300 mgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L	0,80	5,77	
	Cloreto férrico	826 mgFe <sup>+3</sup> /L	0,55	3,47	
	Sulfato férrico	900 mgFe <sup>+3</sup> /L	0,60	3,17	
	Tanino	12.000 mg/L	2,18	26,16	

Também foram estimados os valores referentes a correção de pH do lixiviado bruto ou prétratado biologicamente até o valor ótimo estipulado anteriormente. Para tal correção, foi utilizado ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado a 96% e densidade de 1,835 g/mL. O custo

unitário do ácido sulfúrico foi orçado em R\$1,09/kg. Importante citar que a quantidade de ácido necessário pode variar, pois é dependente da alcalinidade do lixiviado. Os valores, apresentados na Tabela 44, utilizaram lixiviado bruto e pré-tratado com alcalinidade de, respectivamente, 7300 mgCaCO<sub>3</sub>/L e 2150 mgCaCO<sub>3</sub>/L. Os pHs iniciais foram de 8,4 para o lixiviado bruto e 7,5 para o pré-tratado.

Na tabela abaixo, verifica-se que o custo para correção de pH para o lixiviado pré-tratado é menor em relação ao lixiviado bruto. Esse fato deve-se ao consumo de alcalinidade no RSB, necessitando de uma quantidade menor de ácido para a correção de pH.

Tabela 44: Avaliação de custos para a correção de pH

Lixiviado	Coagulante	рН	Ácido necessário (mLH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Llixiviado)	Custo (R\$/m³)
	PAC	6,2	4,6	9,18
Bruto	Cloreto férrico	6,2	4,6	9,18
Bruto	Sulfato férrico	6,0	4,9	9,77
	Tanino	5,4	6,1	12,17
Pré-tratado biologicamente	PAC	7,5	-	-
	Cloreto férrico	6,2	1,6	3,19
	Sulfato férrico	6,0	1,8	3,59
	Tanino	5,5	2,1	4,19

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho, aplicou-se o processo físico-químico para coagulação-floculação de lixiviado bruto e previamente tratado biologicamente. Os resultados obtidos permitem concluir pela viabilidade técnica da sua aplicação para lixiviados em diferentes estágios de um sistema de tratamento. Entretanto, os valores finais não atingem os padrões de emissão expressos na legislação atual, necessitando de um processo adicional para o atingir tais padrões.

Conclui-se, da mesma forma, que lixiviados com diferentes composições, fruto da idade do sítio de disposição que os produz, ou do próprio grau de tratamento a que foram previamente submetidos, responderão diferentemente a dosagens e ajustes de pH. Portanto, devido a tais variabilidades, às quais se somam fatores sazonais, uma planta de tratamento que utilizar coagulação-floculação de lixiviados deverá executar ensaios regulares em jar-test para otimização do processo em escala real.

Para a coagulação do lixiviado bruto, os coagulantes inorgânicos testados demonstraram performance superior em relação ao coagulante orgânico utilizado, o tanino de acácia. O cloreto férrico proporcionou os maiores percentuais de remoção, aproximadamente 98% de remoção de cor e turbidez pós-filtração, 88% de remoção de turbidez não filtrada, 63% de remoção de DQO e 40% de DBO<sub>5</sub>. Sulfato férrico e PAC proporcionaram remoções pouco inferiores ao cloreto férrico. Tais coagulantes obtiveram remoções superiores pontuais em relação ao cloreto férrico em relação a duas características, a saber, turbidez não filtrada (remoção de 93% utilizando o sulfato férrico) e DBO<sub>5</sub> (utilizando PAC, com remoção de 68%). O tanino apresentou eficiências menores, obtendo-se 85% de remoção de cor verdadeira, 93% de remoção de turbidez filtrada, 85% de remoção turbidez não filtrada e remoções de apenas 27% e 35% de DQO e DBO<sub>5</sub>, respectivamente.

Não foram observados impactos significativos sobre as remoções obtidas, variando a mistura rápida entre 0,5 e 6 minutos e entre gradientes de 180 a 1200 s<sup>-1</sup>, e para mistura lenta entre 5 e 45 minutos e entre gradientes de 10 a 60 s<sup>-1</sup>. Tampouco tempos de sedimentação entre 30 min e 24 h modificaram significativamente as remoções obtidas.

A utilização de polímeros demonstrou acelerar o processo de sedimentação, entretanto, não resultou em elevação da eficiência dos processos em termos de remoções. Os volumes de lodo

gerados com polímeros mostraram-se equivalentes aos volumes gerados sem a aplicação dos mesmos auxiliares de floculação.

O uso de reator sequencial em batelada objetivou principalmente remoção biológica de nitrogênio, e secundariamente remoção de parte da matéria carbonácea. Ambos os reatores utilizados, com lodos provindos de células bacterianas do próprio lixiviado e com inóculo de estação de tratamento de esgotos, apresentaram forte tendência à elevação do pH do licor misto durante a fase aeróbio. Esse fenômeno, possivelmente foi ocasionado pela oxidação dos ácidos orgânicos, fortemente presente no lixiviado, em CO<sub>2</sub> e água, o que ocasionou a saturação de dióxido de carbono e consequentemente o desequilíbrio entre líquido-ar. Para manter o equilíbrio, o CO<sub>2</sub> era removido via stripping, conforme a lei de Henry. Outra possível explicação para o aumento do pH provém a hidrólise do nitrogênio orgânico, que consome íons de H<sup>+</sup> e produz CO<sub>2</sub>, contribuindo ainda mais para a saturação do licor misto.

A partir do bem-sucedido controle manual do pH dos reatores sequencias em batelada em fase aeróbia, o processo demonstrou, em função das taxas de nitrificação obtidas, a grande potencialidade dos reatores para a nitrificação/desnitrificação quando bem controlados. No caso deste experimento o controle de pH, por questões meramente logísticas, não se estendeu ao ciclo de 24 horas do sistema. Estima-se que, caso tivesse sido possível controle durante o ciclo integral, a eficiência dos reatores poderia ter-se mostrado bem superiores à verificada. Com controle manual do pH, o reator RSB1, operando com lodo obtido apenas com a aeração do lixiviado, não apresentou nitrificação/desnitrificação consistente, apresentando baixa conversão de nitrogênio amoniacal em nitrato e nitrito. O RSB2, inoculado com lodo de estação de tratamento de esgoto, apresentou nitrificação robusta, com eficiência de até 64% na conversão de amônia nas formas oxidadas. O processo de desnitrificação nos SBR utilizou acetato como fonte de carbono, e demonstrou rápida conversão de o nitrato e nitrito, alcançando elevados graus de eficiência. Vale ressaltar que estimaram-se perdas de nitrogênio do reator, não ocasionadas pela nitrificação/desnitrificação, mas pelo stripping de amônia livre, ocasionado pela combinação de agitação do meio e rompimento de bolhas de ar na superfície. Outro fator que necessita ser contabilizado é a conversão de parte do nitrogênio amoniacal disponível no meio em tecido celular, dado o crescimento bacteriano verificado nos reatores.

A remoção de matéria carbonácea nos reatores, como efeito secundário, também foi satisfatória, mesmo processando lixiviado com relação média DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,30. No RSB2

obteve-se remoções de DBO<sub>5</sub> da ordem de 60 e 70% e de DQO em torno de 40%. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO média dos efluentes foi verificada em 0,15. A cor verificada no efluente do reator RSB2, extremamente escura, diferentemente da coloração marrom-escuro do lixiviado bruto, sugere predominância de grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante.

Na coagulação-floculação do efluente do reator RSB2 observou-se otimização do processo com dosagens menores e ajustes de pH diferenciados em relação aos resultados verificados na coagulação-floculação do lixiviado bruto. Utilizando-se PAC, as dosagens otimizadas apresentaram-se 41% inferiores àquelas ótimas para o processo com lixiviado bruto. Para cloreto férrico, sulfato férrico e tanino, as reduções nas dosagens foram calculadas em, respectivamente, 26%, 25% e 15%. Os coagulantes inorgânicos novamente demonstraram performances superiores em relação ao tanino, obtendo-se os melhores resultados com a aplicação de cloreto férrico: 92% de remoção de turbidez não filtrada, 93% de turbidez filtrada, 94% de cor verdadeira, 77% de DQO e 82% de DBO<sub>5</sub>. Os testes com sulfato férrico produziram a maior remoção de DQO, cerca de 82%.

Na última parte do trabalho foi realizada uma avaliação dos custos operacionais relativos aos coagulantes e correção de pH. Como o lixiviado pré-tratado necessitou de uma dosagem menor em relação do lixiviado bruto, os custos consequentemente também foram menores. O sulfato férrico e cloreto férrico foram os coagulantes com menores custos com, respectivamente, R\$4,37/m³ e R\$4,63/m³ para o lixiviado bruto e R\$3,17/m³ e R\$3,47/m³ para o lixiviado pré-tratado biologicamente. O custo para a correção de pH é uma questão a ser observada, pois a diferença foi mais acentuada entre os tipos de lixiviado utilizados. Devido ao consumo de alcalinidade no RSB2, o rebaixamento do pH até seu valor ótimo demandou menor quantidade de ácido. Verifica-se a diferença para o cloreto férrico, onde foram calculados R\$9,18/m³ para o lixiviado bruto e R\$3,19/m³ para o lixiviado pré-tratado.

Para a realização de futuros trabalhos, recomenda-se:

- a) quantificação de carbono orgânico total ao longo do processo;
- b) teste com utilização conjunta do tanino e coagulante inorgânico, como o cloreto férrico;
- c) uso de quemostatos para o controle efetivo do pH nos reatores RSB;
- d) agregar processo biológico pós-coagulação-floculação, utilizando reator de controle com efluente não tratado via físico-química, para verificação de eventual eliminação de inibidores pela coagulação-floculação;

e) pesquisa de estratégias para máxima separação lodo físico-químico do sobrenadante, caracterização de tal lodo gerado e estudo das suas formas de pós-tratamento.

## 7 REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed, Washington.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

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

AMIR, T.; ISMAIL, N.; ALKARKHI A. F. M.; TENG, T. T. Optimization of coagulation process for landfill leachate pre-treatment using response surface methodology (RSM). **Journal of Sustainable Development**, v. 2, pp. 159-167, 2009.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 31, p. 297-336, 1997.

ARIMA, G. A. Otimização de reator sequencial em batelada para remoção biológica de carbono e nitrogênio com controle difuso. 2005. 371 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

AZIZ, H. A.; ALIAS, S.; ADLAN, M. N.; FARIDAH; ASAARI, A. H.; ZAHARI, M. S. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation process. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 218-220, 2007.

BARROS, F. M. **Dinâmica do nitrogênio e do fósforo e estado trófico nas águas do rio turvo sujo**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia) — Escola de Engenharia. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB, São Paulo, 1979.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf">http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf</a>>. Acesso em: 22 mar. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646">http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646</a>. Acesso em: 28 mar. 2012.

CASTRO, C. M. B.; MILANO, L. B. M. 1998. **IPH 214 – Tratamento de água – Ponto 3:** Coagulação e Floculação. UFRGS: Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Polígrafo de aula.

COELHO, M. G.; ANDRADE, S. M. A.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L. Caracterização e tratabilidade por coagulação-floculação de líquidos percolados provenientes de aterro sanitário municipal de Uberlândia–MG/Brasil. In: Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28, 2002, Cancún, México. **Anais...** CD-ROM.

CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F. J. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. 2nd International workshop advances in cleaner production. São Paulo. 2009.

CYBIS, L. F. An innovative approach to the control of sequencing batch reactors used for nitrification and denitrification. 1992. 240 f. Tese (Doutorado) - University of Leeds, Leeds.

DA SILVA, F. J. A.; SOUZA, L. M. M.; MAGALHÃES, S. L. Uso potencial de biopolímeros de origem vegetal na descolorização de efluente têxtil índigo. **In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2003. Joinvile.

DANIEL, L. M. C. Remoção de nitrogênio via nitrito em reator em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente. 2005. 106 f. Tese (Doutorado em

Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D. A.; SELHORST FILHO, O.; DE JULIO, T. S.; OROSKI, F.I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluente à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **Holos Environment**, v. 9, p. 254-273, 2009.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: ABES, RiMa, 2009. v.1.

ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. Activated sludge treatment of industrial wastewater. Technomic Publishing Company. 1995.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE. W.; ALAYLI. B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

FELICI, E. M. Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) — Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FELIPE, E. C. Operação de Reator em Bateladas Seqüenciais Visando a Nitritação de Lixiviado de Aterro Novo: Avaliação em Escala de Bancada. 2008. 146 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) — Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.

FERREIRA, E. S. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e denitrificação biológica. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. **Anais...** ABES: Rio de Janeiro, 2000. CD-ROM.

FLECK, E. Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2003. 176 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) — Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FREITAS, B. O. Remoção de nitrogênio de lixiviado de resíduos sólidos urbanos por meio do processo nitrificação/desnitrificação via nitrito em reator em bateladas seqüenciais. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) — Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.

GHAFARI, S.; AZIZ, H.A.; BASHIR, M. J. K. The use of poly-aluminum chloride and alum for the treatment of partially stabilized leachate: a comparative study. **Desalination**, v. 257, p. 110–116, 2010.

HAGOPIAN, D. S.; RILEY, J. G. A closer look at the bacteria of nitrification. **Aquacultural Engineering**, v. 18, p. 223-244, 1998.

HE, Y.; ZHOU, G. M.; ZHAO, Y. C. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of "old" landfill leachates. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 8, p. 1084-1094, 2007.

HENG, G. C.; ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Physicochemical Pretreatment of Landfill Leachate. In: Second International Conference on Engineering Technology (ICET 2009). Kuala Lumpur. 2009.

KACZOREK, K.; LEDAKOWICZ, S. Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate. **Bioprocess Biosystems Engineering**, v. 29, p. 291-304, 2006.

KISSEL, D. E.; CABRERA, M. L.; FERGUSON, R. B. Reactions of ammonia and urea hydrolysis products with soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p. 1793-1796, 1988.

KNUPP, A. M.; MACHADO, L. V.; ZDRADEK, C. P.; BORGES, R. M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química. In: IV Jornada de Iniciação Científica do IFES/II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do IFES: **Anais...** 2009. 2p.

KURNIAWAN, T. A.; WAIHUNG LO.; CHAN, G.; SILLANPAA, M. E. T. Biological processes for treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 2032-2047, 2010.

LIMA, W. S. Avaliação do desempenho de remoção de poluentes de lixiviados: um estudo de caso para o sistema de tratamento do aterro municipal de betimminas gerais. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado) — Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LIN, S. H.; CHANG, C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

LOFRANO, G., BROWN, J. Wastewater management through the ages: A history of mankind. **Science of the Total Environment**, n. 408, p. 5254-5264, 2010.

MARAÑÓN, E., CASTRILLÓN, L., FERNÁNDEZ-NAVA, Y., FERNÁNDEZMENDES, A., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A. Coagulation-floculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 538-544, 2008.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. **Waste Management & Research**, v. 28, p. 731-737, 2009.

MARZOCCO, A.; TORRES, B. B. 1999. **Bioquímica básica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A. 360p.

MÁXIMO, V. A. **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis**. 2007. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering**: Treatment and Reuse. 4° ed. McGraw Hill, 2003.

PAVANELLI, Gerson. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com turbidez elevada. 2001. 216 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos.

PICKBRENNER, K. Uso de reator seqüencial em batelada (RSB) para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio. 2002. 194 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e

Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. Sanitary landifill leachate: generation, control and treatment. Lancaster, PA: Technomic Publishing, 1994.

RAMOS, J. B. E. Estudo da Viabilidade Técnica dos Processos de Georremediação e Oxidação Úmida para Tratamento de Percolados de Aterros Sanitários (Chorume da ETP-Muribeca: Um Estudo de Caso). 2008. 152 f. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

REGINATTO, V.; TEIXEIRA, R. M.; PEREIRA, W.; SCHMIDELL, W.; FURIGO, J. A.; MENES, R.; ETCHEBEHERE, C.; SOARES, H. M. Anaerobic ammonium oxidation in a bioreactor treating slaughterhouse wastewater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 22, n. 4, 2005.

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

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução n. 128 de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2006. Disponível em: < http://gaia.liberato.com.br/quimicaonline/Disciplinas/Processos%20Industriais/Resolucao128 Efluentes.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2011.

SANT'ANNA JR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SANTOS, A. V. Comportamento do reator seqüencial em batelada (RSB) sob estado estacionário dinâmico utilizando idade do lodo como parâmetro de controle operacional. 2005. 206 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) — Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. N. Chemistry for Environmental Engineering, 5 ed. MacGraw-Hill, Inc, 2003.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 2002. 79 f. Tese (Doutorado em Engenharia) — Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, D. D. Remoção biológica do nitrogênio pela via curta de lixiviado de um aterro sanitário operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR). 2009. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) — Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA FILHO, H. A. **Nitrificação em Sistemas de Lodo Ativado**. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

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

STROUS, M.; FUERST, J.; KRAMER, E.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN DE PASSCHOONEN, K. T.; WEEB, R.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Missing lithotroph identified as new planctomycete. **Nature**. v. 400, p. 446-449, 1998.

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

THORNTON, R. J.; BLANC, F. C. Leachate treatment by coagulation and precipitation. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 99, p. 535-544, 1973.

TRENNEPOHL, F. G. Remoção biológica de nitrogênio em lixiviados de aterro de resíduos, em sistema piloto de lodos ativados com fonte externa de carbono. 2009. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Nutrient Control Design Manual. EPA/600/R-10/100. August 2010.

VAZ, L. G. L. Performance do Processo de Coagulação/Floculação no Tratamento do Efluente Líquido Gerado na Galvanoplastia. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um manual para regiões de clima quente. Epigraf, Campina Grande, 1994.

WISZNIOWSKI J.; ROBERT D.; SURMACZ-GORSKA J.; MIKSCH K.; WEBER J. V. Landfill leachate treatment methods: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, p. 51-61, 2006.

YUAN, Z.; WANG, F. The Experimental Study on SBR Treating Landfill Leachate. Wuhan University of Technology Design and Research Institute. 2010.

ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X. L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**, v. 70, p. 35-41, 2004.