

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ROBSON MARQUES VIANA

**COMBINAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICO
ANAERÓBIO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
ANTIGO**

**Rio de Janeiro – RJ
Agosto de 2011**

ROBSON MARQUES VIANA

**COMBINAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICO
ANAERÓBIO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
ANTIGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Ambiental

Orientadores:

Lidia Yokoyama, D.Sc.

Magali Christe Cammarota, D.Sc.

Rio de Janeiro – RJ

Agosto de 2011

Marques Viana, Robson

Combinação de Processos Físico-Químicos e Biológicos Anaeróbico para Tratamento de Lixiviado de Aterro Antigo. Robson Marques Viana. 2011.

f.: il 104

Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadoras: Lídia Yokoyama

Magali Christe Cammarota

1. Aterro Sanitário. 2. Remoção de Nitrogênio Amoniacal. 3. Biodegradabilidade Anaeróbia. 4. Air-Stripping. 5. Coagulação/floculação. 6. Fenton. I. Yokoyama e Cammarota. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Combinação de Processos Físico-Químicos e Biológico Anaeróbico para tratamento de lixiviado de Aterro Antigo.

ROBSON MARQUES VIANA

**COMBINAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICO
ANAERÓBIO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
ANTIGO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do
Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Ambiental

Banca Examinadora:

Lidia Yokoyama, D.Sc.
(orientadora)

Magali Christe Cammarota, D.Sc.
(orientadora)

Carlos Russo, Ph.D.

Fabiana V. Fonseca Araújo, D.Sc.

Isaac Voschan Jr., D.Sc.

Rio de Janeiro – RJ

Agosto de 2011

Aos meus pais (in memorium), cujo exemplo de vida nunca será por mim esquecido.

AGRADECIMENTOS

Aos funcionários do Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LABTARE) e do Laboratório de Engenharia Bioquímica pela colaboração e apoio na realização dos ensaios previstos neste trabalho.

RESUMO

VIANA, Robson Marques. Combinação de processos físico-químicos e biológico anaeróbio para tratamento de lixiviado de aterro antigo. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Escola Politécnica/Escola de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

O lixiviado de aterros sanitários é um líquido escuro resultante da ação dos micro-organismos sobre os componentes orgânicos e inorgânicos contidos no resíduo disposto em aterros. Os lixiviados de aterros antigos apresentam dificuldade de degradação da matéria orgânica em decorrência da elevada concentração de nitrogênio amoniacal e presença de substâncias recalcitrantes. Neste sentido, a tendência de tratamento de lixiviados estabilizados é a combinação de processos para a remoção de nitrogênio amoniacal, seguida ou não por um tratamento químico para proporcionar uma maior degradação biológica. Neste contexto, este trabalho visou avaliar a biodegradabilidade anaeróbia mesofílica e termofílica após um pré-tratamento de remoção do nitrogênio amoniacal por arraste com ar seguido ou não pelos processos de coagulação/floculação com sulfato de alumínio ou reação de Fenton. Os resultados indicaram que a remoção de amônia contribuiu para uma melhor degradação anaeróbia a 35°C. O aumento da temperatura no processo anaeróbio não resultou em maiores degradações em função da não adaptação dos micro-organismos do inóculo a altas temperaturas. Os pré-tratamentos de coagulação/floculação e oxidação com Fenton associados à remoção de amônia permitiram uma melhor degradação dos constituintes do lixiviado, sendo este último o que resultou em maior produção específica de metano.

Palavras-chave: Lixiviado; Aterro Sanitário; Biodegradabilidade Anaeróbia; *Stripping*; Coagulação/floculação; Fenton.

ABSTRACT

VIANA, Robson Marques. Combination of physical-chemical and anaerobic biological processes for the treatment of old landfill leachate. Rio de Janeiro, 2011. Dissertation (M.Sc. in Environmental Engineering). Polytechnic School and School of Chemistry. Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Leachate landfills is a dark brown liquid resulting from the action of microorganisms on the organic and inorganic compounds contained in waste disposed in landfills. The leachate from old landfills have hardly degradable organic matter due to the high concentration of ammonia and the presence of recalcitrant substances. In this sense, the trend stabilized leachate treatment is a combination of processes to remove ammonia, sometimes followed by a chemical treatment to provide greater biological degradation. In this context, this study evaluated the mesophilic and thermophilic anaerobic biodegradability after a pretreatment of ammonia removal by air stripping followed or not by the processes of coagulation / flocculation with ferric chloride or Fenton reaction. The results indicated that the removal of ammonia contributed to an improved anaerobic degradation at 35 °C. The temperature increase in the anaerobic process has not resulted in greater degradation due to the non adaptation of micro-organisms in the inoculum at high temperatures. Pre-treatments of clarification and oxidation with Fenton oxidation associated with the removal of ammonia allowed a better degradation of the constituents of the leachate, the latter resulting in higher specific methane production.

Keywords: Leachate; Sanitary landfill; Anaerobic biodegradability; Stripping; Coagulation/flocculation; Fenton.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Destinação final de RSU na Região Sudeste.Fonte:ABRELPE (2009,2010)	24
Figura 2.2 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na biodegradação anaeróbia(adaptado de CHERNICHARO, 2007)	55
Figura 3.1 – Diagrama de Tratamento.....	63
Figura 4.1 - Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> (tratado) a 35°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5)	75
Figura 4.2 – Produção média de biogás ao longo do tempo de Incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> a 35°C.....	76
Figura 4.3 - Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> (tratado) a 45°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5)	77
Figura 4.4 – Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> a 45°C.....	78
Figura 4.5 – Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> (tratado) a 55°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5)	79
Figura 4.6 - Produção média de biogás ao longo do tempo de Incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> a 45°C	80
Figura 4.7 – Produção média de biogás para lixiviado bruto e após <i>stripping</i> (tratado) a diferentes temperaturas de incubação	81
Figura 4.8 - Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após <i>stripping</i> a 55°C com reuso do lodo	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Incidência de algumas características nas unidades de disposição de RSU no Brasil	23
Tabela 2.2 - Destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos coletados no Brasil	24
Tabela 2.3 - Composição média do biogás gerado nos aterros	26
Tabela 2.4 - Composição de aterro jovem e estabilizado	30
Tabela 2.5 - Potencial de oxidação para vários oxidantes em água	46
Tabela 2.6 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios	52
Tabela 4.1 - Características do lixiviado do Aterro de Gramacho empregado no presente trabalho	66
Tabela 4.2 - Características do lixiviado estudado pelo PROSAB 5.	67
Tabela 4.3 - Caracterização do lixiviado de diferentes aterros norte-americanos	70
Tabela 4.4 - Caracterização do lixiviado de aterros brasileiros	70
Tabela 4.5 - Concentração de nitrogênio amoniacal antes e após o <i>stripping</i> do lixiviado de Gramacho	71
Tabela 4.6 - DQO após <i>stripping</i> e coagulação/floculação com 380 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, pH 5,0	72
Tabela 4.7 - DQO após <i>stripping</i> e oxidação com Fenton a pH 3 e Fe/ H_2O_2 de 1:5.....	73
Tabela 4.8 - Resultados médios dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do lixiviado com e sem <i>stripping</i> e sob diferentes temperaturas	80
Tabela 4.9 - Resultados dos ensaios de biotratabilidade anaeróbia com lixiviado <i>in natura</i> (bruto) e lixiviado pré-tratado por <i>stripping</i> associado à clarificação ou oxidação com Fenton	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ARS	Aterro de Resíduo Sólido
CREA	Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura
COMLURB	Companhia de Limpeza Urbana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
NBR	Norma Brasileira
PCI	Poder Calorífero Inferior
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SNIS	Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento Básico

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1. Introdução	14
1.2. Objetivos	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Considerações Iniciais	21
2.2. Fontes de Poluição em Aterros.....	25
2.2.1. Biogás	25
2.2.2. Lixiviados.....	27
2.3. O Aterro Municipal de Gramacho.....	31
2.4. Tratamento do Lixiviado de Aterros.....	32
2.4.1 Remoção de Amônia por Arraste com <i>Ar Stripping</i>	33
2.4.2. Coagulação/Floculação.....	38
2.4.3. Oxidação com Reagente de Fenton.....	44
2.4.4. Tratamento Biológico Anaeróbio	49
2.4.4.1. Histórico e Vantagens	49
2.4.4.2. Microbiologia e Bioquímica da Digestão Anaeróbia	53
2.4.4.3. Digestão Anaeróbia Termofílica	56
2.4.4.4. Tratamento Biológico Anaeróbio de Lixiviados	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1. Coleta e Caracterização do Lixiviado.....	58
3.2. Procedimentos Experimentais	58
3.2.1. Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Arraste com Ar (Stripping).....	58
3.2.2. Coagulação/Floculação.....	59
3.2.3. Oxidação com Reagente de Fenton	60
3.2.4. Ensaio de Biodegradabilidade Anaeróbia	61

3.2.4.5. Diagrama de Tratamento.....	62
3.3. Métodos Analíticos	64
3.3.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)	64
3.3.2. Demanda Química de Oxigênio	64
3.3.3. Nitrogênio Amoniacal.....	64
3.3.4. Volume e Composição do Biogás	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Caracterização do Lixiviado	66
4.2. Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Arraste com Ar (<i>Stripping</i>).....	70
4.3. Coagulação/Floculação.....	72
4.4. Oxidação com Fenton	73
4.5. Biodegradabilidade Anaeróbia	74
4.5.1. Efeito do <i>Stripping</i> sob Diferentes Temp. de Incubação	74
4.5.1.1. Lixiviado Bruto e Tratado a 35°C	74
4.5.1.2. Lixiviado Bruto e Tratado a 45°C	76
4.5.1.3. Lixiviado Bruto e Tratado a 55°C	78
4.5.2. Efeito da Temperatura de Incubação.....	81
4.5.3. Efeito da Adaptação do Lodo.....	82
4.5.4. Efeito da Coagulação/floculação Sob Diferentes Temperaturas de Incubação.....	83
4.5.5. Efeito da Oxidação Com Fenton Sob Diferentes Temperaturas de Incubação	84
4.5.6. Efeito da Oxidação com Fenton Sob Diferentes Tempos de Reação	85
4.5.7. Comparação com os resultados PROSAB	86
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	88
5.1. Conclusões.....	88
5.2. Sugestões	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Atualmente o lixo urbano apresenta-se como mais um dos grandes problemas ambientais porque passa o planeta, ao lado de questões importantes, como desmatamento, aquecimento global, escassez de água, entre outros. Apesar do lixo fazer parte do cotidiano do homem e sua concentração em centros urbanos que, aliado a um modo de vida baseada na produção e no consumo cada vez mais rápidos de bens, são fatores que contribuem para a produção de resíduos sólidos gerados diariamente. (SANTOS, 2008)

Segundo projeção da Organização das Nações Unidas, a população mundial deve crescer até o ano de 2050 cerca de 40%, atingindo o número de aproximadamente 8,9 bilhões de pessoas. Paralelamente a este número, os padrões de produção e consumo vêm dando prioridade aos materiais e produtos descartáveis. As características de determinado modelo de consumo têm impactos diretos no meio ambiente pela forma de utilização dos recursos naturais e da energia na produção de bens, pela geração de resíduos, e pelos descartes das atividades humanas (MANNARINO, 2003).

Desde os trabalhos da conferência de Estocolmo e do Clube de Roma, onde foi constatado a necessidade de criação de políticas públicas que pudessem orientar soluções para os problemas ambientais surgidos na relação sociedade-ambiente surgiu a importância de políticas de desenvolvimento sustentável, além disso foi constatado a impossibilidade de crescimento infinito a partir de uma base de recursos finita sendo notório os avisos de deterioração ambiental. É sabido que o volume de resíduos sólidos produzidos pelos grandes centros urbanos é tão relevante e significativo que tem sido considerado um dos maiores responsáveis pela poluição ambiental mundial. (Oliveira et.al,2010)

A geração crescente de resíduos sólidos urbanos, associada à falta de investimento no setor de saneamento, leva à propagação da disposição dos resíduos em locais como córregos, rios ou terrenos distantes. Em grande parte, estas disposições finais são desprovidas de técnicas adequadas de pré-tratamento, instituindo agravantes ambientais.

O gerenciamento do resíduo no meio urbano (armazenamento, transporte e disposição) envolve aspectos relacionados tanto com a sua origem e produção, quanto com o comprometimento do meio ambiente. A interdependência entre estes atributos é a principal problemática dos resíduos sólidos (EDUARDO, 2007).

Para que um resíduo tenha destino adequado, é necessário que seja classificado de acordo com as normas brasileiras. A NBR 10.004 – Classificação de Resíduos, classifica os resíduos em três classes: Classe I – perigosos; classe II – não perigosos; Classe II-A: não inerte; classe II-B: inerte (ABNT, 2004). Esta classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas na norma, sendo vários parâmetros químicos analisados nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos.

Para resíduos não perigosos, os aterros sanitários convencionais são os que se aplicam em todas as localidades com resíduos suficientes para justificar economicamente o uso de máquinas para escavação, preparo do terreno, movimentação, espalhamento, compactação e recobrimento do lixo. As características de um aterro sanitário são (MDL, 2007):

- a) é uma obra de engenharia;
- b) o aterramento dos resíduos evita a proliferação de vetores, risco à saúde e degradação ambiental;
- c) a área do aterro deve ser delimitada e cercada;
- d) o lixo deve ser coberto diariamente;
- e) existe drenagem de água pluvial;

f) existe obra de engenharia para o controle de emissão de gases e tratamento de percolado; e

g) existe plano de fechamento do aterro.

O lixão representa o que há de mais primitivo e atrasado em termos de disposição final de resíduos sólidos. Todo o resíduo coletado é transportado para um local afastado do centro urbano e descarregado diretamente no solo, sem nenhum tipo de tratamento.

O método tradicional para a disposição final do resíduo em municípios onde há falta de recursos financeiros ou que não possuem uma política ambiental definida, tem sido o vazadouro ou lixão a céu aberto. Sua localização, na maioria dos casos, se dá em locais inadequados, degradando o local e seu entorno (OBLADEN *et al.*, 2009).

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada no ano de 2008 aponta que aproximadamente 50,8% dos resíduos sólidos produzidos no Brasil são destinados de maneira inadequada, nos chamados lixões (vazadouros a céu aberto), 22% dos resíduos são destinados a aterros controlados e somente 27,2% são destinados a aterros sanitários (IBGE, 2010).

Apesar do imenso esforço para se reduzir, reutilizar e reciclar, os aterros sanitários ainda representam a principal destinação final dos resíduos sólidos no mundo. E, pelo menos enquanto novas tecnologias de destino final não surgirem como alternativa viável, esta tecnologia é essencial no sistema de manejo dos resíduos sólidos. A carência de áreas para implantação de novos aterros sanitários, contudo, está aumentando pela rigidez na avaliação das regiões potenciais, quanto devido à expansão urbana, o que diminui ou elimina a disponibilidade para esse tipo de investimento (BERRÍOS, 2010).

O aterro sanitário é uma técnica de tratamento baseada em medidas sanitárias, tais como impermeabilização do solo, compactação e cobertura diária das células contendo lixo, coleta e

tratamento dos gases e coleta e tratamento do lixiviado (chorume). Existem ainda outros procedimentos técnicos e operacionais do aterro de modo a evitar os efeitos negativos da deposição final do lixo, como a proliferação dos roedores, moscas, odor desagradável e contaminação do lençol freático (MACEDO *et al.*, 2004).

Uma vez acondicionados em aterros, os resíduos sólidos podem comprometer a qualidade do solo, da água e do ar, por serem fontes de compostos orgânicos voláteis, e solventes, que se acumulam no subsolo ou são lançados na atmosfera. A percolação do lixiviado ocorre no aterro em funcionamento, mas também depois de sua desativação, pois os produtos orgânicos continuam o seu processo de degradação (GOUVEIA e PRADO, 2010).

É importante precisar que a evolução bioquímica e física dos resíduos urbanos em aterro sanitário gera lixiviado, cuja composição é variada e complexa. Tal complexidade de composição pode reduzir consideravelmente a eficiência dos processos biológicos de tratamento. Em face da necessidade de um sistema de tratamento que possibilite a redução da concentração dos principais compostos orgânicos e inorgânicos que possam comprometer o processo biológico de tratamento do chorume, o estudo de processos físicos e químicos merece investigação (CASTILHO JR. *et al.*, 2010).

Os processos biológicos são os mais empregados no tratamento do lixiviado de aterros sanitários devido às características deste serem semelhantes às dos esgotos domésticos. No entanto, em aterros antigos ocorrem dificuldades ao se aplicar processos biológicos no tratamento destes lixiviados, por causa da carga orgânica muito variável e pouco biodegradável, e por muitas vezes o efluente tratado não se enquadrar nos padrões estabelecidos pela legislação (LANGE *et al.*, 2006).

Vários pesquisadores estudaram o nitrogênio amoniacal em aterro sanitário. Silva *et al.* (2008), estudaram a remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário para posterior

tratamento biológico. Segundo os autores, o tratamento biológico de aterro sanitário é sempre problemático, principalmente a alta concentração de nitrogênio amoniacal que pode atingir valores acima de 2500mg/L.

A remoção prévia de nitrogênio amoniacal favorece o tratamento biológico. Deng e Englehardt (2006), identificam duas características que preocupam os estudiosos do meio ambiente: compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal. O nitrogênio amoniacal aumenta com a idade do aterro. Kurniawan *et al.*(2005), estudando compostos recalcitrantes de aterro estabilizado dizem que o nitrogênio amoniacal pode variar de 3000 a 5000 mg/L, e que o aterro pode ainda produzir elevadas concentrações até 50 anos após o encerramento de suas atividades. Kurniawan *et al.*(2006), citaram o trabalho de Assmuth e Strandberg, em que os autores afirmam que a concentração de nitrogênio amoniacal tende a aumentar (500 à 1500 mg/L) mesmo 30 anos após o fim de suas atividades; Kurniawan *et al.*(2006), em novo trabalho do mesmo ano, reportam que o nitrogênio amoniacal é processo da decomposição do nitrogênio orgânico e que a característica do lixiviado é apresentar concentração de nitrogênio amoniacal de 2000 à 5000 mg/L.

Segundo Pelágio *et al.*(2008), o nitrogênio amoniacal é a forma reduzida do nitrogênio que é preferida como substrato para as estruturas protéicas das algas. Suas presenças nos cursos d'água e em efluentes representa estágio recente de decomposição da matéria orgânica, visto que os demais estados de oxidação apresentam-se nas formas de nitrito e nitrato.

Em lixiviados de aterro sanitário, a forma predominante de nitrogênio é a do nitrogênio amoniacal, na forma de bicarbonato de amônia e N-amônia livre. O bicarbonato de amônia é formado no interior do aterro em meio anaeróbico quando a amônia formada pela degradação da matéria orgânica é neutralizada pelo ácido carbônico

formado pela reação do resíduo com o dióxido de carbono, resultante da degradação da matéria orgânica (CONTRERA,2008).

Brito *et al.*(2011), concluíram que a produção de nitrogênio mineral durante a compostagem de resíduos sólidos de lixiviado da pecuária. Foi caracterizada pela elevada concentração de nitrogênio amoniacal e vestígios de nitrato durante a fase de elevadas temperaturas e pela diminuição do nitrogênio amoniacal e o aumento do nitrogênio nítrico na fase final de compostagem, quando as temperaturas desceram para valores semelhantes aos encontrados à temperatura ambiente.

Silva e Jardim (2007), em seu estudo traz alguns valores de ecotoxicidade da amônia. Segundo os autores, um aspecto interessante mostrado é a considerável redução da concentração de amônia total frente ao aumento da temperatura. Esse comportamento também é observado com o aumento do pH. A amônia total pode ser chamada especificamente como nitrogênio amoniacal.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o tratamento biológico anaeróbio do lixiviado do Aterro de Gramacho (Duque de Caxias – RJ) sob condições mesofílicas e termofílicas, após diferentes pré-tratamentos para redução da toxicidade da amônia.

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- a) Avaliar o processo de remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado através do processo de arraste com ar;
- b) Avaliar a redução a DQO do lixiviado por processos de coagulação/floculação e oxidação com reagente de Fenton;
- c) realizar ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com o lixiviado bruto e após remoção de nitrogênio amoniacal sob condições mesofílicas e termofílicas;
- d) realizar ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com o lixiviado bruto e após remoção de nitrogênio amoniacal submetidos a processos de coagulação/floculação ou oxidação com reagente de Fenton.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações Iniciais

Os resíduos produzidos pelas diversas atividades humanas sempre ameaçaram o meio ambiente. Com novos países em desenvolvimento, o problema da produção de resíduo aumenta na medida em que aumenta o consumo de produtos. O grande problema da geração de resíduos é o seu descarte em lugar inadequado, o que eleva seus efeitos nocivos no meio ambiente, como a contaminação do ar, do solo e dos recursos hídricos.

No Brasil não é diferente. Grande parte dos resíduos sólidos no Brasil é descartada no solo, na forma de aterros sanitários, controlados ou simplesmente vazadouros a céu aberto.

Um lixão é uma área de disposição final de resíduos sólidos sem nenhuma preparação do solo para recebê-lo. Não há sistema de tratamento de efluentes líquidos (chorume ou lixiviado). Estes penetram pelo aterro levando substâncias contaminantes para o solo ou lençol freático. Os resíduos sólidos ficam expostos sem nenhum procedimento que evite as conseqüências ambientais e presença de roedores, moscas e pássaros no lixão a céu aberto.

Lixões a céu aberto são uma constante em países pobres e em desenvolvimento. Locais reservados para lixões ocupam uma grande área, e reservar novos locais quando a área das cidades aumenta, ou quando os lixões esgotam sua capacidade, já se torna inviável devido à preocupação ambiental e a falta de novas áreas disponíveis.

O aterro controlado é uma fase intermediária entre o lixão e o aterro sanitário; nele há controle de entrada de pessoas e cobertura diária de lixo. Porém, os impactos que causam estão mais para o lado negativo dos lixões do que dos aterros sanitários, pois a contaminação do solo e dos corpos hídricos não é controlada (SOUZA

e TEIXEIRA, 2011). Normalmente é uma célula adjacente ao lixão que recebeu cobertura de argila e é preparado para captação de gás e chorume. Andrade e Silva (2009), definem o aterro controlado como uma técnica de disposição dos resíduos sólidos urbanos no solo, minimizando os impactos ambientais. Esse método utiliza os princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos cobrindo-os com uma camada de material inerte a cada jornada de trabalho. O aterro controlado diferencia-se do sanitário, uma vez que faz a coleta e o tratamento do lixiviado e a química do biogás.

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SNIS), no Brasil existem 87 lixões, 95 aterros controlados e 133 aterros sanitários (ABRELPE, 2010). Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), publicada pelo IBGE (2010), com dados de 2008, 81,3% de todo lixo coletado no Brasil é depositado em aterros sanitários (64,6%) ou controlados (15,7%) e o restante (18,7%) vai para os lixões. Isto demonstra uma melhora expressiva na situação da destinação final do lixo coletado no país nos últimos anos. Dezoito anos antes a PNSB mostrava que o percentual de municípios que depositavam seus resíduos de forma adequada era de apenas 23% (IBGE, 1990). Dez anos mais tarde, o percentual passou para 73% (IBGE, 2000).

No entanto, no documento Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - 2008, publicado em 2010, produzido pelo Ministério das Cidades, pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SNIS), os dados mostram que, na prática, existem poucas diferenças entre aterros e lixões: 39,1% das unidades (lixões, aterros controlados e aterros sanitários) funcionam sem licença ambiental; 42,5% deles não têm impermeabilização de base; 23,4% não fazem recebimento dos resíduos; 22,6% fazem recirculação do lixiviado e em 3,6% das unidades há moradias de catadores. Outros dados são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Incidência de algumas características nas unidades de disposição de RSU no Brasil.

Características	Número de unidades		
	com resposta	com a característica	
		absoluta	relativa (%)
Cerca	300	259	86,3
Impermeabilização de base	294	169	57,5
Recobrimento diário	252	193	76,6
Drenagem de gás	294	164	55,8
Drenagem do lixiviado	292	182	62,3
Tratamento do lixiviado Interno à área do aterro	294	107	36,4
Tratamento do lixiviado Externo à área do aterro	294	58	19,7
Drenagem pluvial	293	178	60,8
Monitoramento ambiental	291	191	65,6
Aproveitamento do gás	295	23	7,8

Fonte: ABRELPE (2010).

O Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (ABRELPE, 2010) compara os dados pesquisados em 2010 com os dos anos anteriores e, em termos percentuais, houve uma discreta evolução na destinação final dos resíduos sólidos no ano de 2010, em comparação ao ano de 2009 (Tabela 2.2). No entanto, a quantidade de resíduos sólidos destinados inadequadamente cresceu e quase 23 milhões de toneladas de resíduos sólidos seguiram para lixões ou aterros controlados, trazendo danos ao meio ambiente.

Tabela 2.2 – Destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos coletados no Brasil.

2010 (t/ano)		2009 (t/ano)	
Inadequado	Adequado	Inadequado	Adequado
22.962.948 (42,4%)	31.194.948 (57,6%)	21.711.546 (43,2%)	28.546.662 (56,8%)

Fonte: ABRELPE (2009 e 2010).

Na região Sudeste, observa-se que 28,3% dos resíduos coletados ainda são destinados de maneira inadequada, sendo encaminhados para lixões e aterros controlados que, do ponto de vista ambiental, pouco se diferenciam de lixões, pois não possuem o conjunto de sistemas necessários para proteger o meio ambiente de contaminações (Figura 2.1).

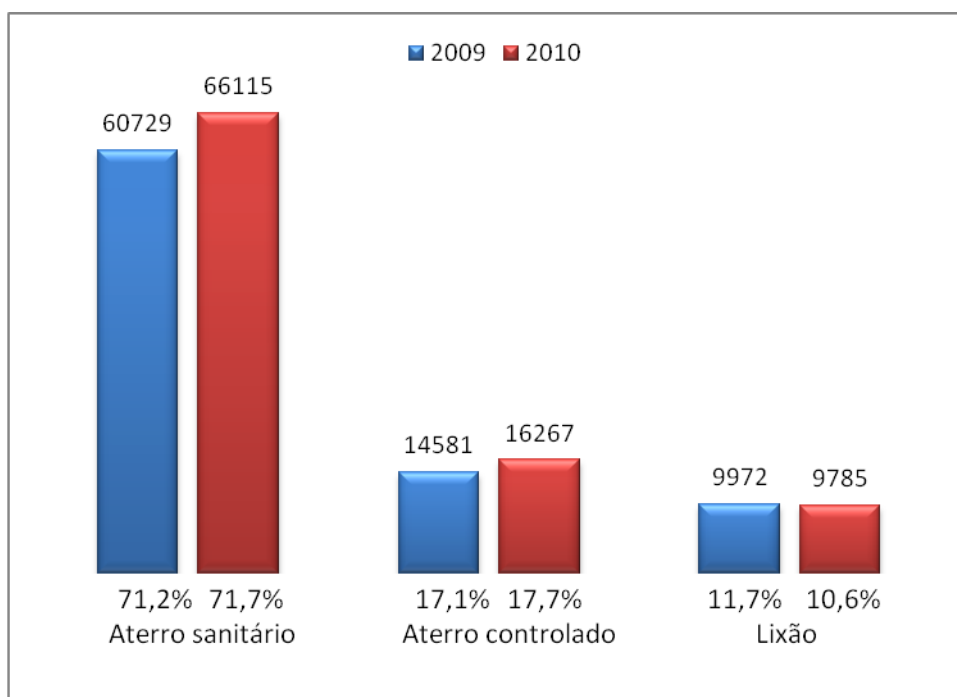


Figura 2.1 – Destinação final de RSU na Região Sudeste.

Fonte: ABRELPE (2009 e 2010).

2.2. Fontes de Poluição em Aterros

A maior parte dos resíduos sólidos é produzida nas grandes cidades e regiões metropolitanas, e sob o aspecto econômico e técnico a escolha do aterro sanitário é uma medida viável para a realidade brasileira. No entanto, duas principais fontes de poluição são provocadas pelos resíduos sólidos urbanos nestas unidades de disposição: o gás e o chorume, também chamado de lixiviado.

Há pesquisadores que consideram o Aterro sanitário como um grande biorreator. Segundo estes autores, o aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos pode ser visto como um grande biorreator, onde ocorre naturalmente a biodegradação da matéria orgânica existente no resíduo, em ambiente predominantemente anaeróbio. Desta biodegradação resulta a geração de biogás, composto basicamente de CO₂ e CH₄ em quantidades dependentes da forma de disposição (MELO *et al.*, 2002 e LEITE *et al.*, 2005).

Para Firmo (2008), o aterro de resíduos sólidos urbanos (ARS) é um biorreator com sistema dinâmico que envolve reações metabólicas, formando um sistema complexo sob a influência de agentes naturais (clima e micro-organismos). O conjunto desses fenômenos conduz à geração de metabólitos líquidos e gasosos, além do carreamento pela água de moléculas orgânicas e inorgânicas por mecanismo físico de difusão e dispersão, originando lixiviado e biogás.

2.2.1. Biogás

A produção de gás no aterro se deve à decomposição anaeróbia do lixo, mais especificamente da matéria orgânica presente em elevada porcentagem nos R.S.U. Segundo Tolaymat *et al.* (2010), a

maioria dos gases e produtos da decomposição em um aterro são: o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), em quantidades aproximadamente iguais.

O biogás é uma mistura gasosa incolor, insolúvel em água e de baixa densidade ($0,72 \text{ Kg/m}^3$), sendo seu poder calorífico inferior (PCI) de 5500 Kcal/m^3 quando a proporção em metano é de aproximadamente 60% (PAULA, 2006). É comum nos aterros sanitários que o gás seja drenado por tubulações, queimado ou aproveitado economicamente. A média dos componentes da mistura gasosa, segundo Oliveira (2009), pode ser mostrada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição média do biogás gerado nos aterros.

Substância	Percentual de volume molar (%)
CH_4	55 a 75
CO_2	25 a 45
N_2	0 a 3
O_2	0 a 1
H_2S	0 a 1
NH_3	0 a 0,5
CO	0 a 0,1

Fonte: AZEVEDO (2000).

Para determinação do volume de metano e dióxido de carbono gerado nas reações bioquímicas deve-se conhecer os pesos moleculares, e o percentual de componente degradável (BIOGÁS,2006).

A maior fração dos resíduos residenciais e comerciais dispostos em aterros sanitários são biodegradáveis. Quanto mais facilmente é decomposta a fração orgânica do resíduo, mais acelerada será a taxa de produção de gases no aterro. Deste modo, um elevado percentual

de resíduos de alimentos no aterro, resultará em elevada taxa de geração de gás (FIGUEIREDO, 2007 e FERNANDES, 2009).

Teixeira *et al.* (2009), explicam que a degradação anaeróbia de resíduos sólidos nos aterros sanitários é fonte importante de produção desse gás. Os aterros são responsáveis por 10 a 20% das emissões de metano gerado pela atividade antropogênica. Em 2008, foi estimado que, nos Estados Unidos, os aterros foram a segunda maior fonte antropogênica de emissão de metano.

2.2.2. Lixiviados

As áreas de disposição de resíduos sólidos, os aterros, não podem ser consideradas como o ponto final para as substâncias contidas nos resíduos, pois quando a água, principalmente a das chuvas, percola por estes resíduos, substâncias orgânicas e inorgânicas são carregadas pelo lixiviado.

O lixiviado é um líquido escuro com fortes características físico-químicas e biológicas; por estes motivos, tem alto potencial poluidor. A toxicidade do lixiviado implica na degradação ambiental. As áreas onde se despejam resíduos, mesmo depois de desativadas, terão seu futuro comprometido em virtude de conseqüências da disposição imprópria de toneladas de resíduos durante décadas (SANTOS *et al.*, 2009).

Segundo Mannarino *et al.* (2011), uma das dificuldades enfrentadas na implantação de aterros sanitários é o tratamento adequado do lixiviado gerado, devido a suas características poluidoras. O lixiviado produzido em aterros decorre da percolação, entre as camadas do aterro, de líquido de origem externa, isto é, águas de chuva, da água gerada nos processos de decomposição de resíduos orgânicos e da umidade inicial dos resíduos.

Conforme Pessin (2003), o lixiviado pode conter substâncias extraídas dos resíduos, assim como substâncias produzidas por reações químicas e pela ação biológica no interior do aterro, e sua composição varia amplamente à medida que o processo de degradação biológica evolui.

Celere *et al.* (2007), definem o lixiviado como um líquido escuro com altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Segundo Gomes (2005), o lixiviado percolado ou lixiviado pode ser caracterizado como a parte líquida da massa de resíduos, que percola através desta, carreando materiais dissolvidos ou suspensos que constituirão a carga poluidora. Na maioria dos aterros sanitários, o lixiviado é composto pelo líquido que entra na massa de resíduos, proveniente de fontes externas como chuva, sistema de drenagem superficial e os resultantes da decomposição dos resíduos sólidos.

Morais e Sirtori (2006), definem o lixiviado como um resíduo líquido de elevada carga orgânica e forte coloração, produzido pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos do aterro. A sua composição química apresenta grande variabilidade, pois depende da natureza do resíduo, da forma de disposição e idade do aterro, além de ser influenciado por fatores climáticos, dentre os quais a quantidade de chuva e temperatura. Conclui ainda que, de maneira geral, o lixiviado pode ser considerado como uma matriz complexa composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (metano, ácidos graxos, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e organoclorados), macrocomponentes inorgânicos (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, NH_4^+ , SO_4^{2-}) e metais (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn).

A cor escura do lixiviado significa a presença de matéria orgânica decomposta, especialmente substâncias húmicas que são constituídas de macromoléculas, como ácidos aromáticos e hidrofílicos (PELEGRINI *et al.*, 2007).

Substâncias húmicas são importantes frações de carbono orgânico dissolvido contidas no aterro sanitário. Em geral, substâncias húmicas podem ser derivadas de alguns materiais orgânicos incluindo plantas e animais, microfauna e bioresíduos ou são formadas por polimerização de monômeros reativos em polímeros de elevados pesos moleculares (MOHAMMADZADEH e CLARK, 2008).

Serafim *et al.* (2003), estudando os impactos ambientais do lixiviado e suas possibilidades de tratamento, reforça o que foi afirmado por outros pesquisadores: o lixiviado é um líquido escuro gerado pela degradação dos resíduos em aterros sanitários. Ele é originário de três fontes diferentes: a) da umidade natural do lixo, aumentada no período chuvoso; b) da água de constituição da matéria orgânica, que escorre durante o processo de decomposição; c) das bactérias existentes no lixo, que liberam enzimas, que dissolvem a matéria orgânica com formação de líquidos.

Segundo os autores, o impacto produzido pelo lixiviado sobre o meio ambiente está diretamente relacionado com sua fase de decomposição. O lixiviado de aterro novo quando recebe quantidade de águas pluviais é caracterizado por pH ácido, elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), alto valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e diversos compostos potencialmente tóxicos. Com o passar dos anos há uma redução significativa da biodegradabilidade devido à conversão em gás metano e CO₂, de parte dos componentes biodegradáveis. Pode-se observar estes parâmetros na tabela abaixo:

Tabela 2.4 – Composição de aterro jovem e estabilizado

Parâmetros	Aterro jovem	Aterro estabilizado
idade	< 5 anos	> 10 anos
composição	compostos com baixos pesos moleculares. Ácidos graxos volátes.	compostos com elevados pesos moleculares. Ácido húmico e fúlvico.
pH	4,0	7,0 – 9,0
NH ₃ -N(mg/L)	500 – 2.000	3.000 – 5.000
DBO(mg/L)	4.000 – 13.000	< 2.000
DQO(mg/L)	30.000 – 60.000	5.000 – 20.000
DBO ₅ /DQO	0,4 – 0,7	< 0,1
Sólidos totais suspensos(mg/L)	200 – 2.000	100 - 400
Cloreto(Cl ⁻)(mg/L)	200 – 3.000	100 - 400
²⁻ Sulfato(SO ₄)(mg/L)	50 – 1.000	20 - 50
Carbono orgânico total(TQC) (mg/L)	1.500 – 20.000	80 – 160
FONTE:	Adaptada de Kurniawan	<i>et al.</i> ,2006.

2.3. O Aterro Municipal de Gramacho

O Aterro Municipal de Gramacho está situado no Município de Duque de Caxias, Baixada Fluminense, parte integrante da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Após um serviço de recuperação, em que esteve sob administração de uma empresa privada, o Aterro de Gramacho transformou-se em modelo de recuperação de áreas degradadas, e hoje é operado dentro das normas sanitárias e ambientais. Desde 1995, a Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, através da Companhia de Limpeza Urbana (COMLURB), empresa de economia mista vinculada à Secretaria de Conservação e Serviços Públicos, passou a operá-lo. Atualmente, o aterro possui sistema de captação e tratamento de lixiviado e sistema de captação e queima de biogás (BOMFIM, 2009).

O Aterro de Gramacho foi destinado a receber parte do resíduo do município do Rio de Janeiro (Zona Sul, Centro e parte da Zona Norte) e os resíduos provenientes dos Municípios de Duque de Caxias, Nilópolis e São João de Meriti, municípios da região Metropolitana do Rio de Janeiro. Hoje, o Aterro de Gramacho é a principal unidade para destino final de resíduos sólidos urbanos coletados na cidade do Rio de Janeiro e nos municípios da Região Metropolitana. A área total do aterro é de 1.300.000 m² e a quantidade de resíduo depositado no período entre 1978 e 2009 é de 66.000.000 de toneladas (GIORDANO *et al.*, 2002).

Com sua capacidade esgotada, o Aterro de Gramacho é um dos maiores depósitos a céu aberto do mundo. Ele recebe 17 mil toneladas de resíduos sólidos por dia, sendo 9 mil toneladas da cidade do Rio de Janeiro Abreu *et al.*, (2010) e CREA-RJ (2011).

O método utilizado para a disposição do resíduo é o de vazamento por áreas, com célula padrão de vazamento, com as dimensões de 50 m de largura x 60 m de comprimento x 6 m de altura. Depois de espalhado e compactado, o resíduo (cerca de 6500

toneladas/dia) recebe camada de cobertura como material de varreduras ou material de demolições, para evitar a propagação de vetores e focos de incêndio (MANNARINO *et al.*, 2011).

Na região do Aterro de Gramacho, o clima é tropical úmido, com umidade relativa do ar de 70% em média, e os índices pluviométricos são superiores a 860 mm ao ano. O aterro de Gramacho é o maior aterro da América Latina, inaugurado em 1976 durante o regime militar. É, portanto, considerado um aterro antigo ou estabilizado.

Segundo o PROSAB 5 (2009), o aterro de Gramacho tem uma produção diária de lixiviado de aproximadamente 1300 m³. Em geral, o lixiviado é caracterizado por apresentar concentrações elevadas de compostos orgânicos, amônia e sais inorgânicos, incluindo em alguns casos metais pesados.

O monitoramento do lixiviado tem a finalidade de equacionar o tratamento e o destino do mesmo, sendo essencial para a definição do tipo e fases do tratamento e o controle deste efluente. O monitoramento mais comum, objetivo, prático e obrigatório é o da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, tendo em vista a grande carga poluidora do lixiviado do aterro sanitário que, dentre outros parâmetros, apresenta elevados valores de nitratos, nitritos, nitrogênio amoniacal, DBO e DQO. O monitoramento destes dados visa também avaliar a eficiência de todo o sistema de proteção do fundo do aterro (CEPOLLINA *et al.*, 2004).

2.4. Tratamento do Lixiviado de Aterros

Os lixiviados gerados nos aterros sanitários são resíduos muito complexos, com compostos orgânicos e inorgânicos, metais pesados e micro-organismos em proporções variadas na sua composição. Além de ser de difícil tratamento, é um desafio para o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos. Pelos motivos mencionados, não existe

ainda um tratamento único, levando os pesquisadores a estudarem várias técnicas de tratamento.

Substâncias recalcitrantes presentes em lixiviados de aterros velhos são constantemente apontadas pela literatura (KANG *et al.*, 2002, LOPEZ *et al.*, 2004 e RIVAS *et al.*, 2004).

A dificuldade ou impossibilidade de degradação de substâncias químicas na natureza associa-se ao termo recalcitrância. Os micro-organismos são os agentes no processo de biodegradação. Sua incapacidade de degradar certas substâncias químicas é indício de recalcitrância. Os principais fatores que impedem a biodegradação são estrutura química sem grupo funcional reativo; toxicidade de certos compostos em relação aos micro-organismos responsáveis pela degradação; e reações entre compostos gerando novas substâncias tóxicas complexas Gaxlarde *et al.*,(2005).

Zouboulis *et al.* (2004), afirmam que a recalcitrância pode estar associada à presença de compostos de elevada massa molecular e estruturas complexas, como no caso das substâncias húmicas. Segundo Maia (2003), as substâncias húmicas possuem estruturas aromáticas e sua classificação é baseada em solubilidade e pH.

Kurniawam *et al.* (2006), estudaram o desempenho de várias técnicas físico-químicas no tratamento de lixiviado para a remoção de contaminantes recalcitrantes. Concluíram que nenhuma técnica aplicada individualmente é eficiente na remoção de compostos recalcitrantes do lixiviado de resíduos estabilizados.

2.4.1. Remoção de Amônia por Arraste com Ar (*Stripping*)

O risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas pelos lixiviados é considerado um dos impactos mais significantes da deposição de resíduos em aterros. Em geral, os lixiviados são caracterizados por apresentarem concentrações elevadas de compostos orgânicos, sais inorgânicos e amônia (MARTINS *et al.*,

2010). Para Hossaka (2009), a remoção de amônia é um dos principais aspectos que deve ser considerado no tratamento do lixiviado devido aos seus efeitos tóxicos para o meio ambiente.

Concentrações consideráveis de nitrogênio na forma amoniacal tornam-se tóxicas para os organismos principalmente quando presentes em ambientes aquáticos. A forma mais tóxica da amônia é a não ionizada (NH_3), por interagir com o sistema nervoso de organismos vertebrados, como os peixes, podendo afetar todo o ambiente aquático (PELEGRINI *et al.*, 2008).

De acordo com os efeitos nocivos das emissões de amônia no meio ambiente e sua elevada concentração no lixiviado de aterros sanitários, além da obrigação de cumprir normas ambientais, é fundamental o tratamento desse efluente com relação à remoção de amônia. A literatura cita diferentes métodos de tratamento. Segundo Renou *et al.* (2008), os métodos podem ser: filtração com membranas, processos físico-químicos, mistura de lixiviado com esgoto sanitário e processos biológicos.

O processo de remoção de amônia por *air stripping* (arraste com ar) é muito difundido na literatura, sendo sugerido como alternativa de baixo custo e muito eficaz para águas residuárias e lixiviado (MAHAR *et al.*, 2009).

Há diversas definições do que vem a ser arraste por ar ou *air-stripping* - é um processo que utiliza uma corrente de um gás, e este não deve conter o composto que será removido. O arraste por ar pode ser usado na remoção de compostos orgânicos voláteis e de gases dissolvidos no lixiviado. Entre os gases que podem ser removidos pelo arraste estão o gás carbônico (CO_2) e amônia (NH_3). Kurniawan *et al.* (2006), afirmam que o arraste de amônia pode remover até 95% do nitrogênio amoniacal, não exercendo qualquer influência sobre as outras formas de nitrogênio.

O tratamento direto através da aeração envolve a injeção forçada de ar através de um reator, resultando na liberação da

amônia volátil (amônia livre) para o ar. Este tipo de tratamento fornece uma série de vantagens. Pode-se citar como exemplos, a não necessidade de construção de equipamento e a simplicidade e baixo custo do processo. A absorção por arraste com ar, em contrapartida, necessita de uma torre de remoção e, portanto, envolve alguns custos de construção. O efluente é bombeado para o topo da torre e depois escorre em direção oposta, deslizando suavemente através do material de recheio no interior da torre. Paralelamente, o efluente vai de encontro ao ar em escoamento forçado em contra corrente, resultando na liberação da amônia livre para o ar (LIAO *et al.*, 1995).

O *stripping* é baseado na transferência de massa, permitindo que compostos indesejáveis presentes nos efluentes líquidos, como amônia ou compostos orgânicos voláteis, sejam removidos. A transferência de massa se dá pelo contato do líquido que possui amônia com ar. A quantidade de amônia que pode ser removida de um efluente qualquer através do arraste com ar é dependente de dois equilíbrios termodinâmicos: o equilíbrio de amônia no gás/líquido e o equilíbrio de dissociação da amônia no líquido. O equilíbrio da amônia em solução aquosa depende do pH e da temperatura. A concentração de amônia livre está expressa na equação (1) (BONMATI & FLOTATS, 2002).

$$[\text{NH}_3] = \frac{([\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+])}{(1 + [\text{H}^+]/K_a)} \quad (1)$$

Onde:

$[\text{NH}_3]$ = concentração de amônia livre (mg/L)

$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ = concentração total de amônia (livre e ionizada) (mg/L)

$[\text{H}^+]$ = concentração de hidrogênio ionizado (mol/L)

K_a = constante de ionização de amônia em fase ácida (mol/L)

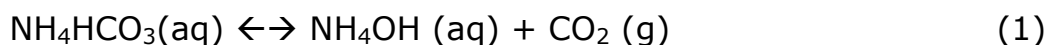
Moura (2008), estudou a remoção de amônia por arraste com ar, acompanhando o pH, as variações na alcalinidade e remoções da concentração de amônia. Observaram que o bicarbonato, responsável por quase toda alcalinidade inicial era transformada a carbonatos, ocorrendo o aumento do pH de em torno de 8 para aproximadamente 9, favorecendo a remoção da amônia da forma livre. Trabalhando com uma temperatura de 60°C e vazão de ar de 120 L/h.L obtiveram remoções de amônia de 98%, em 7 horas.

Segundo Collivignarelli *et al.* (1998), o pH ótimo para o processo de arraste é aproximadamente de 10,0 a 10,5. De fato, baixos valores levam a baixas eficiências, enquanto que altos valores levam a altas eficiências, mas com o inconveniente de um aumento significativo no consumo de alcalinizante.

Em alguns experimentos de Collivignarelli *et al.* (1998), em temperatura ambiente, quando se aumentou o pH de 8,5 para 10,5, a eficiência do processo aumentou de 14% para 46%. O aumento do pH para 12 permitiu atingir uma eficiência de 50%; esse aumento na eficiência não foi significativo em comparação ao aumento do consumo de alcalinizante (30% maior). Já nos experimentos em que o pH não foi controlado, ou seja, não foi adicionado alcalinizante, o valor do pH aumentou durante o tratamento de valores iniciais de aproximadamente 8,0 para valores finais maiores que 9,2. Isso se explica pelas diferentes taxas de remoção de amônia e dióxido de carbono (maior para o dióxido de carbono) até as condições de equilíbrio serem alcançadas.

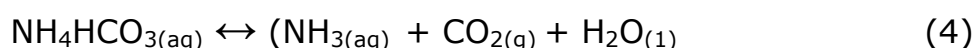
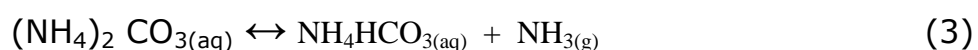
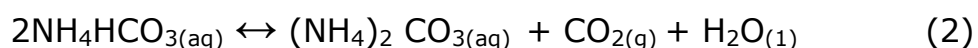
Esses resultados são compreensíveis levando em consideração as diferentes constantes de Henry dos dois gases (1,420 atm para CO₂ e 0,75 atm para NH₃ a 20°C), que indicam que o arraste do CO₂ é bem mais rápido que o arraste da amônia livre (CARDILLO, 2004).

Segundo Ries *et al.* (1969), a explicação deste fenômeno é a decomposição do bicarbonato de amônia, presente no lixiviado, de acordo com a reação abaixo:



Além disso, Ries *et al.* (1969) afirmam que a extração de CO_2 e de NH_3 acontece em função do tempo de retenção, porém com uma velocidade maior de remoção de CO_2 , quando o lixiviado é submetido somente a aquecimento e agitação.

Cardillo (2004) e Moura (2008), tiveram como um dos seus resultados analíticos a confirmação de que a alcalinidade presente no lixiviado é predominantemente bicarbonácea e de que o nitrogênio amoniacal está quase todo fixado na forma de carbonatos e bicarbonatos. A partir dessas constatações analíticas foi estudado experimentalmente o comportamento do nitrogênio amoniacal e da alcalinidade em condições de agitação e de aquecimento, introduzindo para a remoção da amônia e do CO_2 o método de arraste com ar. Nestes mesmos experimentos foi estudado o comportamento dos bicarbonatos e carbonatos, a fim de verificar as duas reações intermediárias (2 e 3) que levam à reação final (4) de liberação de NH_3 e CO_2 . Segundo Cardillo (2004) e Moura *et al.* (2008):



Os testes de Cardillo (2004) e Moura (2008), mostraram que, para que se inicie de forma significativa o arraste da amônia, é necessária uma etapa inicial de formação de carbonatos por liberação de CO_2 . Nesta etapa foram observadas elevadas velocidades de desaparecimento de bicarbonato e de formação dos carbonatos (reação 2). Somente a partir dessa etapa inicial foi observada, juntamente com a redução do nitrogênio amoniacal, uma redução simultânea dos bicarbonatos e carbonatos, com velocidade de redução dos bicarbonatos bem inferiores (reação 3).

Os resultados dos testes defendem a hipótese de que a reação de remoção de NH_3 e CO_2 passa através de reações sucessivas de transformação de bicarbonatos em carbonatos (etapa rápida) e de carbonatos em bicarbonatos (etapa lenta), sendo que na primeira etapa prevalece a liberação do CO_2 e a formação de carbonatos. Como a etapa lenta é que comanda a cinética das reações, a velocidade do arraste da amônia é bem mais baixa (CARDILLO, 2004).

Pi *et al.* (2009), fizeram um experimento com *air stripping* em torre de aço de 10L e ajustaram o pH do lixiviado para 11, em temperatura de 50°C e vazão máxima de ar de $70 \text{ m}^3/\text{h}$, obtendo-se uma remoção de amônia de 89,4%.

Silva *et al.* (2006), avaliaram a remoção de amônia do lixiviado por *air stripping* com pH 7,8 e 11, e temperaturas de 25°C e 65°C . Eles concluíram que a melhor condição foi pH 7,8 e 65°C , para remoção de 96% de amônia. Com o pH 11 e 25°C a eficiência foi muito pequena (27,6%).

Ozturk *et al.* (2003), trabalhando com *air stripping* com pH 12 e aeração de 456 L/h por 17 horas, obtiveram uma remoção de amônia de 85%.

2.4.2. Coagulação/Floculação

O processo de coagulação/floculação foi empregado no presente trabalho a fim de clarificar o lixiviado e melhorar sua biodegradabilidade após o *stripping* de amônia com ar. A seguir são apresentados os fundamentos deste processo.

As impurezas contidas na água podem encontrar-se em suspensão ou dissolvidas. As impurezas dissolvidas são a dureza (sais de cálcio e magnésio), ferro e manganês não oxidados. As suspensões podem ser: (1) Grosseiras: facilmente capazes de flutuar

ou decantar, quando a água estiver em repouso (ex: folhas e restos vegetais); (2) Finas: turbidez, bactérias, plâncton; e (3) Coloidais: emulsões, ferro e manganês oxidado (COSTA et al, 2009).

A coagulação tem por objetivo aglomerar as impurezas que se encontram em suspensão e algumas substâncias que se encontram dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por decantação ou filtração. Este fenômeno de aglomeração ocorre devido a duas ações distintas:

- (1) Uma desestabilização onde, por adição de produtos químicos, se neutralizam as forças elétricas superficiais e se anulam as forças repulsivas (coagulação);
- (2) Uma aglomeração dos colóides “descarregados” até a formação de flocos que sedimentam a uma velocidade adequada. Esta aglomeração é facilitada pela agitação suave, porém completa, para facilitar o contato dos flocos uns com os outros sem, contudo, quebrá-los. Esta etapa é chamada de floculação (CERQUEIRA e MARQUES, 2011).

Os produtos químicos utilizados no processo de coagulação são agrupados em três categorias:

- Coagulantes: compostos geralmente de ferro ou alumínio. Capazes de produzir hidróxidos gelatinosos insolúveis e englobar as impurezas;
- Alcalinizantes: capazes de conferir a alcalinidade necessária à coagulação (cal viva - óxido de cálcio; hidróxido de cálcio; hidróxido de sódio – soda cáustica; carbonato de sódio – barrilha);
- Coadjuvantes: capazes de formar partículas mais densas e tornar os flocos mais lastrados (argila, sílica ativa, polieletrólitos).

Os coagulantes reagem com álcalis produzindo hidróxidos gelatinosos que envolvem e adsorvem as impurezas (remoção de turbidez) e produzem íons trivalentes de cargas elétricas positivas, que atraem e neutralizam as cargas elétricas dos colóides que, em geral, são negativas (MATOS *et al.*, 2007).

Os fatores que influenciam a Coagulação são a espécie de coagulante (Ferro, Alumínio, outros metais ou substâncias naturais), a quantidade de coagulante, a turbidez e cor a serem removidas, a concentração de micro-organismos, a quantidade de colóides, a quantidade de emulsificantes, substâncias coloridas diversas, alcalinidade, teor de ferro, matéria orgânica, pH, tempo de misturas rápida e lenta (a mistura rápida fará a distribuição do coagulante de maneira uniforme e a mistura lenta é para formação do floco - floculação), ou seja, a aglomeração do material gelatinoso (coágulo) em partículas maiores que decantam mais rapidamente), temperatura (a coagulação ocorre de forma melhor em temperaturas mais altas; temperaturas mais baixas aumentam o consumo de coagulante), agitação (velocidades baixas fazem com que a formação dos flocos diminua, dificultando a decantação; enquanto velocidades muito altas levam à formação dos flocos e depois à quebra dos mesmos em partículas menores, retardando a decantação), e presença de núcleos (os coadjuvantes ou aditivos de floculação são substâncias capazes de promover núcleos mais densos para flocos mais pesados) (OLIVEIRA, 2008).

Embora existam tabelas que relacionem a turbidez da água com a quantidade de coagulante, apenas ensaios conduzidos em *Jar Test* é que podem inferir a quantidade exata de coagulante a ser adicionada. Dosagens maiores de coagulantes reduzem a quantidade de reagentes para desinfecção.

O processo de Coagulação consiste na dispersão do coagulante, neutralizando a carga superficial dos colóides, e sua reação com a alcalinidade para a formação do gel e ainda a aglomeração dessa

gelatina para a formação do floco (floculação). A etapa de Coagulação é conduzida sob mistura rápida e curta, enquanto a etapa de Floculação é conduzida sob mistura lenta e tem duração maior (Constantino e Yamamura, 2009).

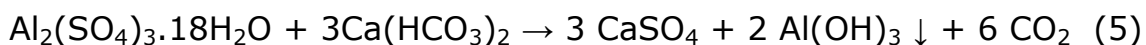
Os coagulantes mais utilizados são:

Alumínio - estudos vêm demonstrando que a hidrólise dos sais de alumínio e ferro é bem mais complexa do que é apresentada nas equações citadas na literatura. Estas, porém, são de utilidade na obtenção aproximada dos produtos das reações e das relações quantitativas;

Sulfato de Alumínio - é de longe o mais utilizado entre os coagulantes. É um sólido cristalino de cor branca-acinzentada, contendo aproximadamente 17% de Al_2O_3 solúvel em água. É disponível em pedra, em pó ou em soluções concentradas.

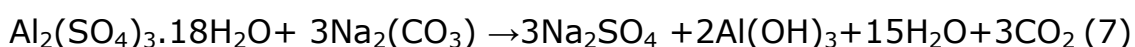
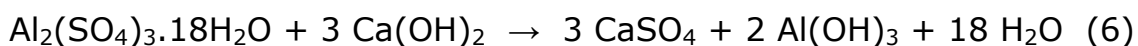
Na hidrólise do íon alumínio, em água pura com pH baixo, predomina a forma Al^{3+} e em soluções alcalinas $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$. Em soluções diluídas a pH neutro, tem-se o $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Na água, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ reage com a alcalinidade natural formando $\text{Al}(\text{OH})_3$, segundo a reação (5):



O $\text{Al}(\text{OH})_3$ irá formar os flocos e o CO_2 é responsável pelo aumento da acidez da água.

Quando a alcalinidade natural é reduzida, geralmente adiciona-se cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou carbonato de sódio Na_2CO_3 :



Outros sais de alumínio também podem ser utilizados como coagulantes, como sulfato duplo de alumínio e amônio

$(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ - alúmen de amônio e $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ (alúmen de sódio) (CRESPILHO, 2004).

Os sulfatos empregados como coagulantes se apresentam de três formas: Branca: isenta de ferro. Forma mais onerosa e desnecessária, pois possui características dispensáveis (isenção de ferro); Amarela: a mais comum e mais barata. Produzida da reação do ácido sulfúrico com a bauxita pulverizada; e Negra: mistura da branca ou amarela com carvão ativado (2 a 5%) para remoção de gosto e cheiro (SEA, 2004).

Campos *et al.* (2005), citam que a coagulação e floculação são etapas de grande importância, pois possuem relação direta com o desempenho da sedimentação. A eficiência da coagulação e da floculação é influenciada por fatores como pH, alcalinidade, dosagem do coagulante, intensidade de agitação, sólidos totais dissolvidos, e tamanho das partículas.

Silva (2010), em seus ensaios de coagulação com uma dosagem de cloreto férrico em 1500 mg/L, removeu 57,4% da DQO em pH 5.

Segundo Castilho Jr. *et al.* (2010), alguns estudos envolvendo o processo de coagulação/floculação demonstram boa eficiência na redução da carga poluente, entre outros parâmetros. Cheibub (2009), constatou a efetividade da coagulação/floculação seguida de decantação como tratamento primário de lixiviado de aterro sanitário estabelecido, removendo 50% de DQO, em condições de pH 4,0 e 1228 mg/L de cloreto férrico.

Nagashima *et al.* (2009), desenvolveram estudos envolvendo as etapas de coagulação/floculação e decantação. Foi utilizado coagulação à base de tanino e obteve-se remoção de 38% para DQO, 37% para cor aparente e 30% para turbidez. As condições de coagulação foram pH 6,5 e 2250 mg/L do coagulante.

Estudos realizados pelo Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB (AMORIM *et al.*, 2009), percorrem várias técnicas

de tratamento físico-químico: precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativo e reagente de Fenton, sendo os melhores resultados obtidos com o processo coagulação/floculação e oxidação com reagente de Fenton.

Knupp *et al.* (2009), conduziram experimentos em escala de bancada em equipamento de Jar Test. O lixiviado foi tratado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na faixa de concentração de 1 a 15 g/L e com FeCl_3 na faixa de 0,5 a 6 g/L. Os resultados obtidos antes e após o tratamento indicaram que o coagulante FeCl_3 foi mais eficiente na remoção dos contaminantes que o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O primeiro apresentou eficiências de remoção de 93%, 93% e 73%; enquanto o último de 92%, 91% e 82%, de DQO, respectivamente. Tempos de sedimentação de 1 e 2 h foram mais adequados para o tratamento com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 , respectivamente.

Coelho *et al.* (2002), obteve eficiência de remoção de matéria orgânica, através de análise de DQO, entre 15 e 52% com concentrações de coagulantes que variaram entre 500 e 4500 mg/L. A melhor faixa de pH para o processo esteve entre os valores de 7 e 8. As maiores eficiências de remoção de DQO foram observadas com o aumento da concentração de coagulante para 4500 mg/L.

Canepa *et al.* (2008), trabalharam com misturas de coagulantes e os coagulantes tradicionais ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e cloreto férrico), em 5 concentrações diferentes (75, 150, 225, 300 e 375 mg/L), com o lixiviado sob agitação de 25 rpm por 25 min para promover a formação dos flocos. Os coagulantes puros (sulfato de alumínio e cloreto férrico) apresentaram maiores níveis de remoção de DQO que qualquer mistura de coagulantes. A faixa melhor de pH foi entre 7,0 e 7,5.

Para Castilho Jr. *et al.* (2010), o lixiviado proveniente de aterros antigos contém tipicamente ácidos húmicos e fúlvicos, os quais não são facilmente biodegradáveis. Esses compostos causam cor no lixiviado e sua remoção por meio de coagulação química é

mais eficiente em valores de pH abaixo de 6,0. Segundo o autor, são vários os sistemas de tratamento possíveis, inclusive coagulação/floculação. Assim, seus ensaios foram feitos em *Jar Test* de forma similar à filtração direta, com o objetivo de escolher o coagulante e as melhores condições de coagulação em termos de concentração de coagulante, pH, gradiente de velocidade e tempo da mistura. No que se refere a DQO, a remoção média foi da ordem de 47%. A maior remoção obtida (67,6%) com 600 mg/L de sulfato de alumínio pode estar associada a condições e mecanismos de coagulação. Esse comportamento decorre da natureza do efluente, das partículas e substâncias responsáveis pela baixa turbidez e cor elevada.

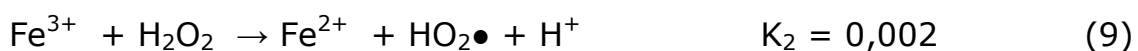
A eficiência do processo físico-químico de coagulação/floculação com diversos agentes coagulantes foi avaliada para o tratamento do lixiviado de Gramacho. Diferentes dosagens de coagulante e diferentes valores de pH foram testados (CAMMAROTA *et al.*, 1994). O tratamento se mostrou relativamente eficaz com cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como agente coagulante a um valor de pH 4,0 e dosagem de 400-500 mg/L, obtendo-se remoções de DQO de 22 a 47%. Esta condição, no entanto, demanda elevado consumo do agente coagulante, além de problemas de corrosão do material de construção dos reatores e bombas e de formação de espuma (formada pela liberação de CO_2 a partir de carbonatos e bicarbonatos presentes no chorume, a pH ácido).

2.4.3. Oxidação com Reagente de Fenton

O tratamento do lixiviado de aterro sanitário por processos físico-químicos se justifica pelo fato do lixiviado conter alta carga orgânica recalcitrante, não degradável biologicamente. Dentre as alternativas de tratamento destacam-se os Processos Oxidativos

Avançados (POA) (QUEIROZ *et al.*, 2009), baseados em processos físico-químicos que são capazes de produzir mudanças significativas na estrutura do poluente (SILVA *et al.*, 2006).

Os processos de oxidação avançada (POA) são uma tecnologia eficiente no tratamento de efluentes industriais, águas contaminadas, lixiviados de aterros sanitários e esgoto doméstico. Estes processos são eficientes na destruição de substâncias orgânicas de difícil degradação ou de baixa concentração, pois envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes que destroem as moléculas orgânicas presentes nas águas contaminadas. Em 1894 Fenton descreveu a oxidação de álcool na presença de H_2O_2 e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Na equação (8), a reação produz radical hidroxila, forte agente oxidativo e o íons ferrosos são oxidados a íons férricos. Assim íons ferrosos e férricos são coagulantes. O processo Fenton pode, assim, ter função dupla de oxidação e coagulação em processos de tratamento. O processo Fenton tem sido usado no tratamento de recalcitrantes e águas residuárias tóxicas. A química de Fenton, geralmente aceita, a reação entre peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} em solução aquosa ácida, é geralmente reconduzida para produzir radicais hidroxila, (Fane t al, 2009), e pode envolver as reações presentes:



As constantes de reação, para as reações entre os radicais hidroxila e muitos poluentes orgânicos, são altas, como apresentado na Tabela 2.5 a seguir.

O potencial de oxidação para o radical hidroxila é superior aos potenciais de oxidação de outros oxidantes comumente usados. Por isto os POA se destacam pela sua flexibilidade de aplicação a uma grande variedade de problemas relacionados com contaminantes em água e no tratamento de líquidos percolados (lixiviados).

Tabela 2.5 - Potencial de oxidação para vários oxidantes em água.

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
íon permanganato	1,67
dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O ₂	1,23

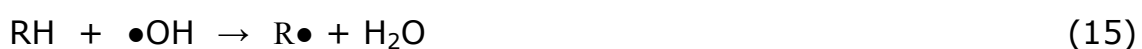
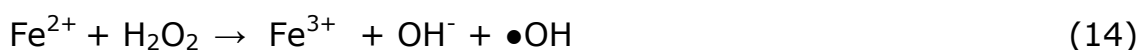
Fonte: (COELHO *et al.*, 2002).

A combinação das espécies Fe²⁺ e H₂O₂ resulta em um dos processos oxidativos avançados (POA) mais estudado, o chamado reagente de Fenton, que tem sido largamente estudado no tratamento de efluentes. O processo Fenton apresenta uma grande eficiência na oxidação de uma variedade de compostos orgânicos. Vários fatores influenciam na velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, carga orgânica, e pH (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro é aplicada segundo uma metodologia de tratamento em duas etapas: oxidação e neutralização/precipitação. Na etapa de oxidação são adicionados peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sulfato ferroso heptahidratado (Fe₂SO₄.7H₂O), cuja reação química gera o radical hidroxila, que oxida quimicamente a matéria orgânica. Para se evitar a precipitação

do Fe^{2+} , é feita a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para se corrigir o pH abaixo de 4 antes do início da reação. Na etapa de neutralização, adiciona-se hidróxido de sódio (NaOH) para correção do pH a 7, com conseqüente precipitação do hidróxido férrico e dos poluentes presentes.

Segundo Zhang *et al.*(2005), as equações químicas (14) a (17) ilustram o mecanismo das reações de decomposição catalítica do H_2O_2 por sais de ferro, em meio ácido:



Após a geração da molécula com carbocátion (R^+), esta pode ser oxidada completamente a CO_2 e H_2O , ou parcialmente em subprodutos orgânicos.

Neste contexto, o processo oxidativo avançado (POA) empregando reagente de Fenton apresenta uma alternativa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento que pode ser associado aos processos de tratamento biológico, já que este é o mais empregado, visando aumentar a biodegradabilidade do lixiviado.

Rodrigues (2004), estudou a combinação de diferentes processos de tratamento utilizando como efluente o lixiviado do Aterro de Gramacho, lixiviado com alta complexidade e toxicidade, requerendo processos de tratamento mais sofisticados. Investigou-se a remoção de DQO do efluente após tratamento primário (processo físico-químico) seguido por remoção de amônia por arraste com ar, processos oxidativos avançados (ozonização e reativo de Fenton) e, por fim, tratamento biológico. Observou-se que o tratamento primário alcançou remoção de 45% de DQO. Os processos oxidativos testados mostraram-se eficientes no aumento de biodegradabilidade do lixiviado; as remoções de DQO alcançadas no tratamento

combinado foram de cerca de 88 % para as amostras tratadas com Fenton.

Filho *et al.* (2007), estudou o processo Fenton e Foto-Fenton para tratamento de lixiviado, e avaliou os efeitos das variáveis concentração de peróxido de hidrogênio, tempo e pH, obtendo como resposta a redução percentual de DQO. Para o reator com luz negra, a redução de DQO foi de 20 a 58%, e em reator com luz branca a redução de DQO foi de 46%.

Santos (2003), submeteu líquidos percolados de aterro sanitário a dois processos oxidativos avançados: ozonização e Fenton. Neste trabalho foram alcançados bons resultados em relação à eficiência de remoção de DQO (77%) utilizando-se a reação de Fenton.

Petean (2005), estudou a degradação dos líquidos percolados oriundos do aterro sanitário de Uberlândia pelo processo Foto-Fenton, sendo o sistema eficiente na remoção de DQO (de até 83%) nas condições experimentais estudadas.

Silva (2007), estudando a influência do processo Fenton na remoção da DQO e da relação DBO/DQO em Lixiviado de aterro estabilizado, encontraram que o Processo Fenton, mesmo nas melhores condições obtidas: $Fe/H_2O_2 = 1/1$, adição de 0,5 da concentração estequiométrica de peróxido de hidrogênio, tempo de reação de 30 min, $pH = 3$ na temperatura ambiente, foi possível remover 55% da DQO. Entretanto, a relação DBO/DQO aumentou somente de 0,1 a 0,2.

Santos *et al.* (2009), estudando o tratamento de líquido percolado gerado em aterro sanitário por processo oxidativo avançado, mostrou que a eficiência de remoção de DQO foi de 80 a 88%.

Pacheco (2004), propôs um processo integrado para a remediação do lixiviado, consistindo na separação preliminar das substâncias húmicas por precipitação em meio ácido e o tratamento

subseqüente do sobrenadante por meio de processos oxidativos avançados. Com a aplicação de sistema de múltiplas adições de H_2O_2 , obteve-se reduções de DQO de 75% em tempo de reação de 120 min.

Novelo *et al.* (2010), aplicaram o processo Fenton ao lixiviado do aterro sanitário da cidade de México. A carga contaminante foi tratada com uma combinação de H_2O_2 e FeSO_4 em condições ácidas. Para um tempo de contato de 20 minutos, pH 4,0, 600 mg/L de H_2O_2 e 1000 mg/L de Fe^{2+} , o percentual de remoção de DQO foi de 78%.

Mendez *et al.* (2009), apresentam quatro resultados de tratamentos físicos-químicos aplicados aos lixiviados de aterro sanitário: coagulação-floculação, flotação, adsorção e oxidação por Fenton. No processo de oxidação, a carga de contaminante foi tratada com uma combinação de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso (Fenton) e alcançou remoção de DQO de 78%.

Nájira *et al.* (2009), caracterizaram o lixiviado produzido no depósito de resíduos sólidos da cidade de Texlla Gutiérrez, Chapas, México. O lixiviado de aterro antigo foi tratado com coagulantes cloreto férrico e sulfato ferroso a concentrações de 1,4, 1,6 e 1,8 g/L a valores de pH 4,5 e 6,0. Os resultados mostraram que o FeCl_3 foi mais eficiente que o FeSO_4 na remoção da matéria orgânica, obtendo-se melhores eficiências de remoção de DQO (67%) a pH 6,0.

2.4.4. Tratamento Biológico Anaeróbio

2.4.4.1. Histórico e Vantagens

Há pelo menos um século é conhecido que se os rejeitos sólidos orgânicos forem mantidos em um tanque fechado por um longo período de tempo, estes serão convertidos em material líquido e gás

combustível. A digestão anaeróbia para tratamento de resíduos foi aplicada pela primeira vez em 1881, na França, com a descoberta da fossa séptica por Louis Mouras. Posteriormente, em 1904, uma patente foi criada por Imhoff para o projeto de um vaso de digestão anaeróbia, conhecido como "Tanque de Imhoff" (Kawano e Handa, 2008).

Em princípio, todos os compostos orgânicos podem ser degradados pela via anaeróbia, sendo que o processo se mostra mais eficiente e mais econômico quando os substratos são facilmente biodegradáveis (CHERNICHARO, 2007).

O tratamento de lixiviados por meio de processos biológicos aeróbios é efetivo quando o lixiviado é proveniente de aterros sanitários recentes. O tratamento biológico torna-se geralmente ineficiente em lixiviados provenientes de aterros mais antigos, pois o efluente apresenta resistência à biodegradação, indicando a necessidade de processos auxiliares que diminuam a sua recalcitrância (CASTILHO JR. *et al.*, 2010). Em geral, o lixiviado de aterros sanitários estabilizados precisa de remoção adicional de substâncias orgânicas e amônia, antes do descarte final (CHU *et al.*, 2008).

No século XX, até meados da década de 50, o processo anaeróbio foi considerado como sendo muito sensível a variações de pH e temperatura, não sendo visto, portanto, como um tratamento em potencial para os esgotos sanitários. Dessa forma, este tipo de tratamento ficou restrito à digestão de lodos produzidos por processos aeróbios. A partir dos anos 60 houve uma evolução acelerada do conhecimento a respeito dos processos anaeróbios, iniciando-se o emprego de reatores não-convencionais no tratamento de despejos com baixas concentrações de matéria orgânica (LIMA, 1996).

Recentemente, o interesse pela digestão anaeróbia vem crescendo e novas configurações de reatores têm possibilitado o

aumento nas cargas orgânicas aplicadas ao sistema. Além disso, uma busca cada vez maior por fontes alternativas de energia ocorreu como resultado do aumento da demanda de energia acompanhada por uma elevação dos custos dos combustíveis fósseis (RAJESHWARI *et al.*, 2000 e AL-MASRI, 2001). A partir dessa situação, os processos aeróbios, consumidores de energia, ficaram em desvantagem com a digestão anaeróbia, produtora de energia através do metano.

Os sistemas anaeróbios podem ser divididos em dois grandes grupos:

- Sistemas convencionais: são dimensionados com elevados tempos de retenção hidráulica, resultando na construção de reatores de grande volume. Exemplo: digestores anaeróbios, lagoas anaeróbias.
- Sistemas de alta taxa: desenvolvidos a partir da necessidade de tratar efluentes industriais com elevada carga orgânica. Esses reatores retêm grandes quantidades de biomassa em seu interior, possibilitando o emprego de elevados tempos de retenção celular e reduzidos tempos de retenção hidráulica, o que leva à diminuição do volume do tanque. Exemplo: reatores de leito fixo, leito expandido, de chicanas, UASB ("Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor"), reator de contato, entre outros.

A digestão anaeróbia como processo de tratamento de resíduos orgânicos oferece, até o momento, uma série de benefícios que suplantam as suas poucas limitações, conforme pode ser verificado na Tabela 2.5.

Tabela 2.6 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

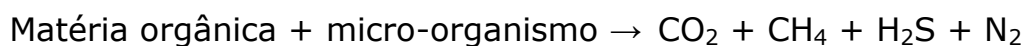
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Baixa produção de sólidos, cerca de 2 a 8 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; • Baixo consumo de energia, gerando custos operacionais muito baixos; • Baixa demanda de área; • Baixos custos de implantação; • Produção de metano, um gás combustível de elevado poder calorífico (9000 Kcal/m³); • Possibilidade de preservação da biomassa sem alimentação do reator por vários meses; • Tolerância a elevadas cargas orgânicas; • Aplicabilidade em pequena e grande escala. 	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória; • A partida do processo pode ser lenta na ausência de um lodo de semeadura adaptado; • Possibilidade de distúrbios devido a choques de carga orgânica e hidráulica, presença de compostos tóxicos ou ausência de nutrientes; • A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; • Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; • Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável e usualmente com qualidade insuficiente para atender aos padrões. Em decorrência, alguma forma de pós-tratamento se faz necessária.

Fonte: CHERNICHARO (2007).

2.4.4.2. Microbiologia e Bioquímica da Digestão Anaeróbia

O tratamento biológico de lixiviados de aterros tem como objetivo transformar compostos orgânicos em compostos estáveis, com redução de DBO, DQO e nitrogênio amoniacal. Os principais micro-organismos envolvidos no processo anaeróbio de degradação são bactérias e arqueas. O principal e mais importante agente transformador da matéria orgânica é, sem dúvida, a bactéria (CHERNICHARO, 2007).

A degradação microbiológica da matéria orgânica em ambiente anaeróbio, segundo Heidemann et al (2006), só pode ser obtida por micro-organismos que utilizam outras moléculas, ao invés de oxigênio, como receptoras de hidrogênio. A reação simplificada do processo é:



Na presença de sulfato, bactérias que reduzem o sulfato usam o sulfato como acceptor de elétrons, resultando na produção de H₂S (ácido sulfídrico). A toxicidade do sulfeto não é o maior problema. O processo de remoção do sulfeto pode ser introduzido após o estágio metanogênico. A seleção do método mais adequado depende de fatores como operação, custo de investimento nos processos, além dos objetivos do tratamento (O'REILLY e COLLERAN, 2005).

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual uma comunidade complexa de micro-organismos trabalha, de forma estável e auto-regulável, convertendo a matéria orgânica em uma mistura de dióxido de carbono e metano. Este sistema é um processo bioquímico complexo, composto por várias reações seqüenciais (Figura 2.2), cada uma com sua população bacteriana específica.

A conversão da matéria orgânica se divide em 4 etapas:

- Hidrólise: na qual o material orgânico particulado é hidrolisado, pela ação de exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas, em compostos orgânicos

solúveis capazes de atravessar a parede celular de bactérias fermentativas. Esta etapa, normalmente, ocorre de forma lenta, sendo vários os fatores que podem afetar o grau e a taxa com que o substrato é hidrolisado: temperatura de operação do biorreator, tempo de residência do substrato no biorreator, composição do substrato, pH do meio, tamanho das partículas, entre outros.

- Acidogênese: os compostos solúveis gerados na hidrólise são absorvidos por bactérias fermentativas acidogênicas, sendo convertidos em ácidos orgânicos voláteis (principalmente ácido acético, butírico e propiônico), alcoóis, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio.
- Acetogênese: conversão dos produtos da acidogênese em compostos que constituem os substratos para formação de metano: acetato, H_2 e CO_2 . As bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário, que produz substrato para as arqueas metanogênicas.
- Metanogênese: várias tentativas foram feitas para compreender melhor a microbiologia da metanogênese, dada a importância que esta tem assumido quando da necessidade de se avaliar um inóculo, otimizar o desempenho de um reator, explicar os sucessos e os insucessos de um sistema ou esclarecer a paralisação súbita de um reator (RIBAS et al., 2009). É a etapa final do processo da degradação anaeróbia, onde as arqueas metanogênicas utilizam os ácidos orgânicos voláteis (principalmente o acético), CO_2 e H_2 , transformando-os em metano, água e CO_2 .

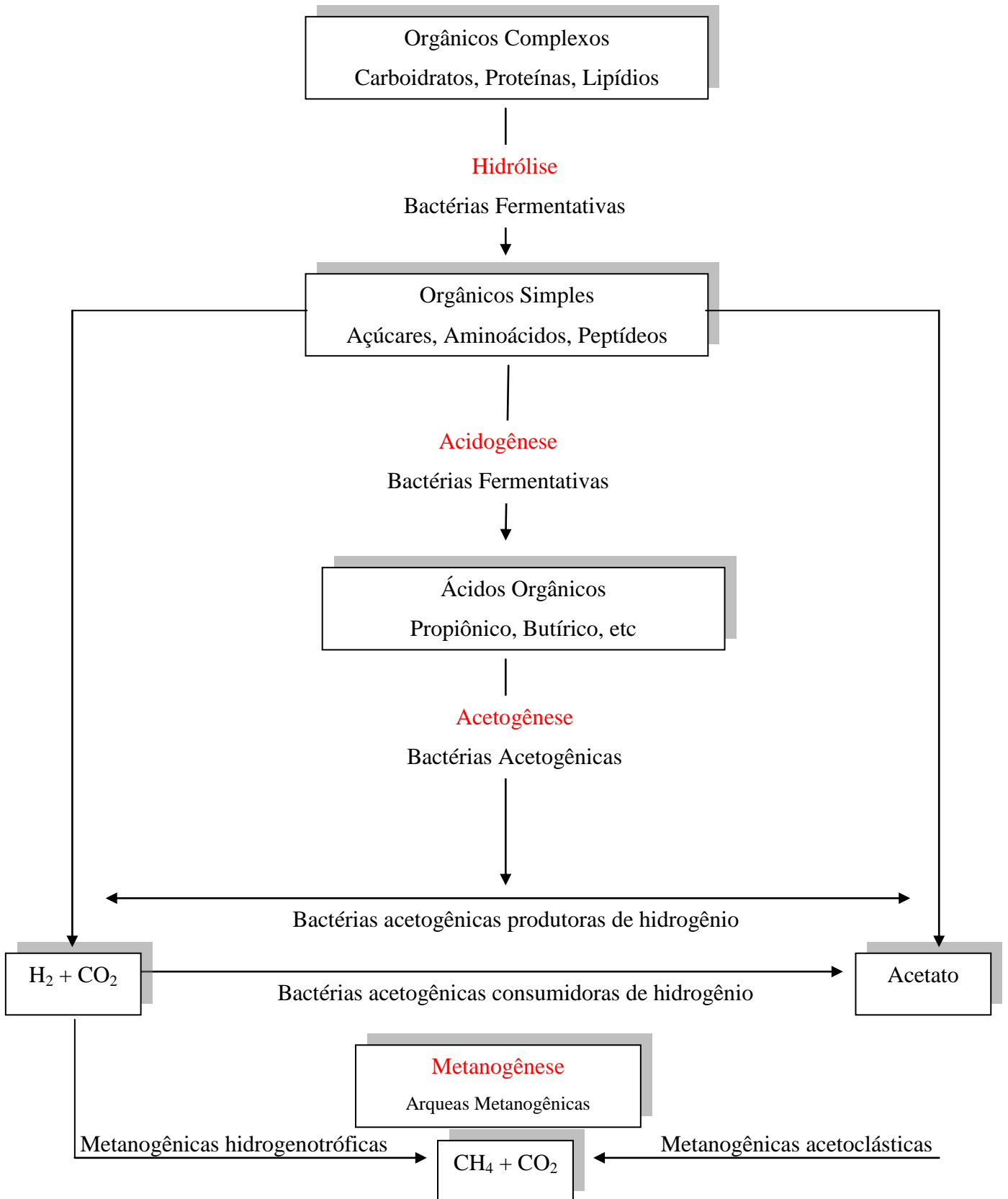


Figura 2.2 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na biodegradação anaeróbia (adaptado de CHERNICHARO, 2007).

2.4.4.3. Digestão Anaeróbia Termofílica

A temperatura está diretamente ligada à sobrevivência e ao crescimento dos micro-organismos, além de exercer influência em suas atividades metabólicas (MONTEIRO *et al.*,2006) e (MEIRA,2009).

A temperatura, no tratamento biológico de águas residuárias, é um dos fatores mais importantes, pois atua como acelerador das etapas de conversão e determina se uma reação pode ou não ser executada por determinado micro-organismo (DE MARTINO e TEIXEIRA, 2007).

Um fator importante no processo de digestão anaeróbia é a faixa de temperatura. Os micro-organismos são adaptados a uma faixa de temperatura, sendo classificados como (FONSECA,2006 e GRISI,2007):

- 1) Psicofílicos – bactérias que operam em faixa inferior a 20°C;
- 2) Mesofílicos – bactérias que operam na faixa de 20 a 45°C;
- 3) Termofílicos – bactérias que operam na faixa acima de 45°C.

Os processos termofílicos tem maior eficiência na degradação da matéria orgânica em comparação com os processos mesofílicos, podendo-se obter uma maior produção de biogás (NEVES, 2010).

2.4.4.4. Tratamento Biológico Anaeróbio de Lixiviados

A biodegradabilidade dos lixiviados gerados nos aterros varia com o passar do tempo e pode ser calculada pela relação DBO_5/DQO . Apesar do tratamento biológico ser o mais utilizado para tratar lixiviado novo, pode ser ineficiente quando o lixiviado é de aterro antigo.

Em lixiviados de aterros antigos esta relação varia entre 0,05 e 0,2. Neste caso, o tratamento por processo biológico somente não é suficiente (DACANAL e BEAL, 2010), pois o lixiviado apresenta-se

mais resistente à biodegradação, sendo necessário uma etapa físico-química para diminuir a recalcitrância do mesmo (POKHREL e VIRAGHAVAN, 2004).

Aterros antigos geralmente estão na fase metanogênica e, nestas condições, a DQO do lixiviado está na faixa de 1500 a 4000 mg/L, com os micro-organismos no aterro consumindo rápido os ácidos graxos voláteis e produzindo biogás (Silva, 2008).

Bassani (2010), menciona os processos biológicos de tratamento aeróbios e anaeróbios para reduzir a carga poluidora de um lixiviado gerado em aterro. Entretanto, diz o autor, a principal fração de contaminantes do lixiviado oriundo de aterros maduros é composta de substâncias biologicamente refratárias, como as substâncias húmicas.

Os resultados obtidos em testes de biodegradabilidade do lixiviado de Gramacho evidenciaram que o tratamento biológico do lixiviado *in natura* não deve se constituir numa primeira etapa da seqüência de tratamento a que deve ser submetido este efluente. Todas as tentativas de adaptação de uma flora microbiana anaeróbia (lodo proveniente do reator anaeróbio da Estação de Tratamento de Esgoto da Penha/R.J.) ao lixiviado se mostraram infrutíferas, optando-se por se descartar o tratamento biológico anaeróbio como forma de tratamento para o lixiviado *in natura* (CAMMAROTA *et al.*, 1994).

As técnicas mais usuais para o tratamento de lixiviado são as fundamentadas em processos biológicos, sendo que estas se mostraram insuficientes para atender aos padrões de lançamento estabelecido pela legislação. É o caso de lixiviado de aterros sanitários estabilizados em relação a parâmetros como cor, matéria orgânica, etc. Uma alternativa para este problema são os tratamentos baseados em processos químicos e diferentes técnicas conjugadas com processos biológicos (MORAVIA *et al.*, 2011).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta e Caracterização do Lixiviado

O lixiviado empregado neste estudo foi coletado no Aterro Metropolitano de Gramacho, situado no município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro. As coletas (duas bombonas de 20 litros em cada coleta) foram feitas em um dos pontos de monitoramento do Aterro e se deram em setembro de 2009 e setembro de 2010. Após a coleta, as bombonas foram transportadas para o Laboratório de Tratamento de Água e Reuso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química/UFRJ e armazenadas à uma temperatura ambiente média de 22°C.

Para a caracterização do lixiviado coletado, alíquotas foram retiradas de cada bombona para determinação das seguintes variáveis: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Nitrogênio amoniacal.

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Arraste com Ar (*Stripping*)

Para a remoção da amônia presente em grandes quantidades no lixiviado sob estudo, foi necessário elevar o pH do meio, de modo a favorecer a transformação do íon amônio em amônia livre. O *stripping* foi conduzido sob temperatura e com injeção de altas vazões de ar.

Estudos anteriores conduzidos por Cardilo (2004), Moura (2008) e Yokoyama *et al.* (2009a) encontraram que o arraste de amônia com ar em lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho,

obteve uma remoção de nitrogênio amoniacal de 98%, em 7 horas, trabalhando com uma temperatura de 60°C e vazão de ar de 120 L/h.L.

Visando a simulação destas condições em béquer e em batelada, 2 L de lixiviado foram colocados em um becher de 4 L em banho-maria a 60°C. O pH foi ajustado para 9,5 com NaOH 6 mol/L. Em seguida, a amostra foi aerada por três bombas de aquário, cada uma com duas saídas de ar, durante aproximadamente 6 horas. Alíquotas foram tomadas no início e ao final do procedimento para quantificação da concentração de amônia e de DQO.

Amostras dos lixiviados bruto e após *stripping* foram submetidas a testes de biodegradabilidade anaeróbia a fim de se avaliar o efeito da redução da concentração de amônia no processo de biodegradação.

3.2.2. Coagulação/Floculação

A fim de se avaliar o efeito da coagulação/floculação associada à remoção de amônia por *stripping*, foram conduzidos experimentos empregando-se equipamento "Jar Test".

Trabalho anterior de Lima *et al.* (2010) estudando a clarificação do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho, avaliou os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio e encontraram que na remoção foram similares para os dois coagulantes porém, com sulfato de alumínio as melhores dosagens foram 1000mg/L e 380mg/L, respectivamente para cloreto férrico e sulfato de alumínio, em pH 5. Dessa forma, neste trabalho foi selecionado para os testes de clarificação, o coagulante sulfato de alumínio na concentração de 380mg/L e pH igual a 5. Nestas condições, a remoção da DQO foi de 50 a 70% e de turbidez de cerca de 56% para o cloreto férrico e de 92% para o sulfato de alumínio.

O Jar Test foi realizado em equipamento SP LABOR, modelo JT-102/6, com amostras de lixiviado bruto (sem *stripping*) e de lixiviado após o *stripping* de amônia (lixiviado tratado), empregando-se sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) marca MERCK, grau de pureza 52-57% como coagulante. Amostras de 2 L de lixiviado foram transferidas para becher de 4 L, o coagulante adicionado de forma que sua concentração fosse de 380 mg/L, sob agitação a 120 rpm, o pH ajustado rapidamente para 5, com solução de H_2SO_4 50%. Em seguida, a velocidade de agitação foi diminuída para 40 rpm durante 20 minutos. Após o tempo de agitação lenta, a mistura foi deixada em repouso para sedimentação dos flocos formados por 1 hora.

Após esse período, retirou-se uma amostra do sobrenadante para análises de pH e DQO e o volume restante de sobrenadante foi armazenado em geladeira para os testes de biodegradabilidade anaeróbia.

3.2.3. Oxidação com Reagente de Fenton

Para se avaliar o efeito da oxidação com reagente de Fenton, reações de oxidação foram conduzidas em equipamento Jar Test com agitação de 120 rpm sob relação mássica $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 e pH 3. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi a estequiométrica em relação a quantidade inicial da Demanda Química de Oxigênio, calculada pela reação: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Estas condições foram baseadas nas melhores condições encontradas por estudos anteriores de Gasparini (2011) e Yokoyama *et al.* (2009b).

Amostras de 2 L de lixiviado bruto ou após remoção de nitrogênio amoniacal por *stripping* com ar foram transferidas para um becher de 4 L, sendo adicionados o Fe^{2+} e o H_2O_2 . A mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos ou 2 horas. Decorrido o tempo de reação, o lixiviado teve o pH ajustado

para 7,0 e foi submetido aos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.

O Fe(+2) foi adicionado a partir de uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (30 g/L) e o H_2O_2 (50% m/m).

3.2.4. Ensaios de Biodegradabilidade Anaeróbia

Os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foram realizados tanto com o lixiviados pré-tratados, quanto com o lixiviado bruto. Estes ensaios foram conduzidos em modo batelada em frascos tipo penicilina de 100 mL com 90% do volume útil. O volume útil era composto do lodo anaeróbio coletado no reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) de uma indústria de abate de aves do Rio de Janeiro e lixiviado bruto ou pré-tratado. A quantidade de lodo utilizada em cada ensaio foi calculada para se manter uma relação DQO (inicial do chorume): SVS (lodo) de 1:1. Nos ensaios realizados, a concentração de biomassa se situou entre 3000 e 3500 mg SVS/L e o lodo anaeróbio apresentava atividade metanogênica específica de 0,173 g DQO_{CH_4} /gSVS.d (DAMASCENO, 2010), indica que o lodo apresentava boa atividade metanogênica e poderia ser usado nos testes de biodegradabilidade anaeróbia. O pH dos lixiviados foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ antes da mistura com o lodo. Os frascos foram selados com batoques de borracha e lacres de alumínio e incubados a 35°C, 45°C ou 55°C até estabilização da produção de biogás.

A biodegradabilidade foi avaliada através da medida de eficiência de remoção de DQO e produção de biogás, realizada por deslocamento do êmbolo de seringas plásticas graduadas de 20 mL conectadas aos frascos. Alíquotas para determinação da DQO inicial foram tomadas antes do contato com o lodo anaeróbio. A DQO solúvel final foi determinada no último dia do ensaio de

biodegradabilidade, após recolhimento do biogás para análise em cromatógrafo gasoso.

3.2.4.5. Diagrama de Tratamento

Para caracterização das amostras no presente estudo, foi empregado processos físico-químicos no tratamento do lixiviado: coagulação/floculação e processo oxidativo avançado (POA). O processo de coagulação desestabiliza as partículas coloidais pela ação de reagente específico que promove a aglomeração das partículas, por agitação suave, formando flocos maiores. Já o processo oxidativo tem a capacidade de destruição de muitos poluentes orgânicos já que o peróxido é um oxidante eficiente e de baixo custo. Após os processos físico-químicos foram aplicados à amostra o tratamento biológico. As rotas envolvidas estão descritas na figura 3.1.

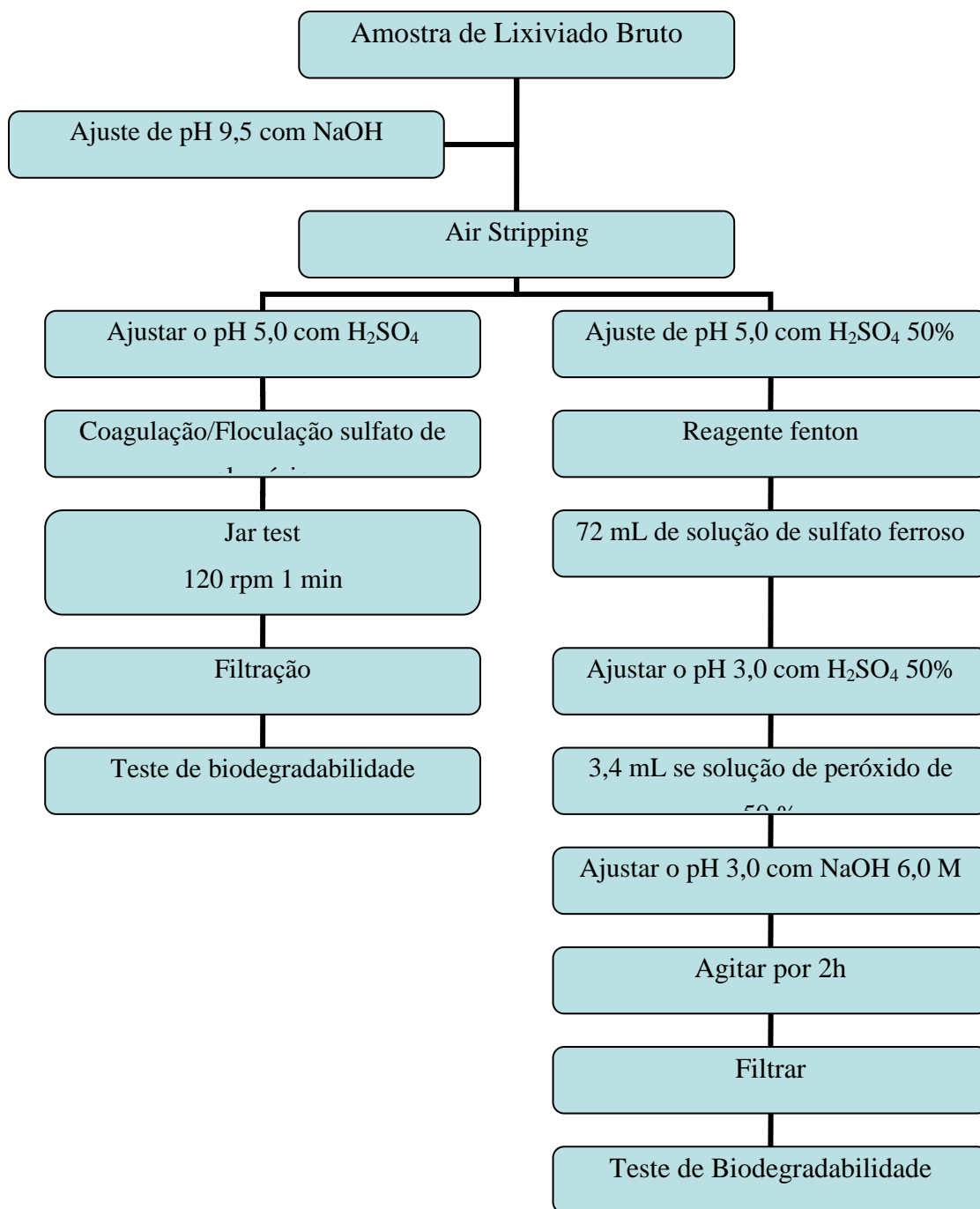


Figura 3.1 – Diagrama de Tratamento

3.3. Métodos Analíticos

3.3.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras de lixiviado foi medido por leitura direta em potenciômetro QUIMIS, modelo Q400A, empregando-se soluções tampão para calibração do eletrodo.

3.3.2. Demanda Química de Oxigênio

Na determinação da DQO foi empregado o método colorimétrico padrão de refluxo fechado (Hach), com $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido, contendo Ag_2SO_4 como catalisador e $HgSO_4$ para eliminar a interferência de cloretos presentes na amostra. As amostras são diluídas (quando necessário) de forma adequada para as faixas de DQO contempladas pelo método. Logo em seguida são adicionadas as soluções para o ensaio, sendo os tubos colocados no digestor Hach a $150^\circ C$ durante 2 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, é realizada a leitura direta da absorbância em espectrofotômetro. Os brancos são preparados com água destilada substituindo as amostras. Os valores de absorbância a 600 nm são convertidos em DQO através de uma curva padrão previamente preparada utilizando-se biftalato de potássio como substância padrão (APHA, 2005).

Na determinação da DQO solúvel as amostras foram filtradas em membranas de $0,45 \mu m$ e só então diluídas, sendo o protocolo citado acima executado.

3.3.3. Nitrogênio Amoniacal

A concentração de Nitrogênio Amoniacal no lixiviado foi determinada por eletrodo íon seletivo marca Thermo Electron

Corporation, modelo Orion 9512, em equipamento Thermo Electron Corporation, modelo Orion 4 Star pH-ISE Portable, empregando-se a metodologia de adição conhecida de padrão Ammonia pH Adjusting ISA Orion 951211.

3.3.4. Volume e Composição do Biogás

Nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia, seringas plásticas graduadas de 10 e 20 mL conectadas aos frascos tipo penicilina permitiram quantificar o volume de biogás produzido por deslocamento do êmbolo das mesmas. A composição do biogás foi analisada por cromatografia gasosa em cromatógrafo VARIAN MICRO CG 4900. O biogás produzido era recolhido em ampolas gasométricas e injetado diretamente no cromatógrafo. As condições utilizadas na cromatografia foram:

Coluna- PPQ – 10 m x 0,32 mm

Temperatura da coluna – 50 °C

Detector – condutividade térmica (TCD)

Temperatura do detector – 250 °C

Temperatura do injetor – 80 °C

Gás de arraste – Hélio

Tempo de análise – 1,5 minutos

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Lixiviado

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de pH, Nitrogênio amoniacal e DQO obtidos nas duas amostras de lixiviado coletadas no Aterro de Gramacho. Os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho são, a seguir, analisados de acordo com os valores encontrados na literatura, como por exemplo, os valores do PROSAB 5 (Programa de Pesquisa em saneamento básico – Edital 5). O PROSAB tem como finalidade o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias em várias áreas, inclusive resíduos sólidos.

Uma visão geral indica que as amostras analisadas e os valores de referências, inclusive Prosab, apresentam elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e nitrogênio amoniacal. Os elevados valores de nitrogênio amoniacal e DQO sugerem baixa biodegradabilidade do lixiviado. Este fato pode estar relacionado a idade do aterro, pois a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento da idade do aterro.

Tabela 4.1 – Características do lixiviado do Aterro de Gramacho empregado no presente trabalho.

Característica	Unidade	Coletas	
		Setembro 2009	Setembro 2010
pH	--	8,0	8,1
N – NH ₃	mg/L	844	1232
DQO	mg /L	3355	3400

Tabela 4.2 – Características do lixiviado estudado pelo PROSAB 5.

Característica	Unidade	PROSAB 5
		média(mín.-máx.)
pH	--	8,4 (7,7 – 9,1)
N – NH ₃	mg/L	1547 (76 – 3,565)
DQO	mg /L	2767 (804-4255)

O pH representa as condições de acidez ou alcalinidade de um meio. A concentração de íons H⁺ é um dos fatores mais influentes sobre a velocidade das reações bioquímicas. Nos lixiviados, baixos valores de pH podem significar uma alta concentração de ácidos graxos voláteis e, conseqüentemente, inibição da metanogênese no aterro (LUNA *et al.*, 2002).

O pH pode variar conforme o tipo de resíduo depositado e a idade do aterro. Uma maior eficiência na produção de metano ocorre quando o pH é neutro (QIAN e KOERNER, 2002).

O pH do lixiviado é formado por um complexo equilíbrio de ácido carbônico e seus sais: carbonatos e bicarbonatos. E sua faixa de tamponamento é de pH 6,8 a 8,0 (ARAÚJO *et al.*, 2010). O pH tem importância fundamental na digestão anaeróbia de resíduos, isto porque suas alterações interferem no processo de biodegradação, pois exerce influência na atividade das enzimas hidrolíticas e dos microorganismos de todo o processo anaeróbio.

Verifica-se que o lixiviado de Gramacho (com 33 anos de idade em 2011) apresenta pH alcalino, dentro da faixa obtida por Gomes (2005), e PROSAB 5 (7,7 – 9,1). O pH alcalino é decorrência do avançado estágio de biodegradação no aterro, indicando que a matéria orgânica mais facilmente assimilável, provavelmente, já foi utilizada pelos microorganismos presentes na massa de lixo aterrado. No entanto, o valor encontrado ainda é adequado para a digestão

anaeróbia. O processo de digestão anaeróbia ocorre em faixa ideal de pH entre 6,0 a 8,3, valores fora desta faixa ideal podem inibir o processo de biodegradação (ANGELIDAKI et al., 2004).

Lixiviados de aterro sanitário podem conter substâncias que limitam a eficiência de tratamento biológico. Uma delas é a amônia (GALVÉS *et al.*, 2005). A amônia pode estar presente na forma do íon NH_4^+ ou do gás NH_3 , os quais se apresentam em equilíbrio na forma:



A baixos valores de pH, o equilíbrio desloca-se para a formação do íon NH_4^+ e a valores elevados de pH, no sentido oposto. O gás NH_3 é inibidor em concentrações menores que as do íon amônia. Concentrações de amônia da ordem de 50 a 200 mg/L são benéficas ao processo de biodegradação anaeróbia. De 200 a 1000 mg/L não apresentam efeito maléfico ou benéfico e de 1100 a 3000 mg/L podem ser inibidoras se o pH for maior que 7,6. Acima de 3000 mg/L podem ser consideradas tóxicas para culturas não adaptadas (CHERNICHARO, 2007).

Quanto à concentração de amônia, observa-se na Tabela 4.1 que o lixiviado de Gramacho contem elevadas concentrações, dentro da faixa de valores encontrados no trabalho de Gomes (2005), que obteve de 76 a 3565 mg N – NH_3 /L. Considerando que o pH do lixiviado se situa em torno de 8,0, a amônia está presente na forma mais tóxica (NH_3) e em concentrações que podem ser inibitórias para a biodegradação anaeróbia.

Assim, a remoção de amônia é um aspecto muito importante que tem que ser considerado não somente no tratamento do lixiviado, mas também por apresentar efeitos tóxicos para o meio ambiente (HOSSAKA, 2009). Em função de sua toxicidade, é importante destacar que deve-se atender ao padrão de emissão imposto pelo órgão ambiental. No Brasil, a Resolução CONAMA nº

430/2011 estabelece o valor máximo de 20 mg N – NH₃ /L para o descarte de efluentes em corpos hídricos.

A determinação da DQO avalia a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica presente na água. Mede a poluição orgânica de um corpo d'água. A identificação das características do efluente com ênfase na matéria orgânica faz parte da estratégia operacional de um tratamento biológico.

No presente trabalho, obteve-se valores elevados de DQO, da ordem de 3000 mg/L, também dentro da faixa de valores encontrados no trabalho de Gomes (2005), que obteve DQO de 804 a 4255 mg/L.

Apesar de não ter sido feita a análise de DBO, que junto com a DQO indicaria o grau de biodegradabilidade dos constituintes do lixiviado, sabe-se de trabalhos anteriores (CAMMAROTA *et al.*, 1994 e 2009; Yokoyama *et al.*, 2009) que no caso de Gramacho a relação DQO/DBO₅ apresenta valores superiores a 10, indicando que a maioria dos compostos orgânicos presentes no lixiviado são refratários à biodegradação. Segundo Castilho Jr. *et al.* (2010), aterros antigos como o de Gramacho contém ácidos húmicos e fúlvicos, os quais não são facilmente biodegradáveis.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentadas características de lixiviados gerados em aterros norte-americanos e brasileiros. Observa-se na Tabela 4.3 que o pH evolui de ácido para alcalino, e que a concentração de amônia e a DQO tendem a cair com a idade do aterro. Considerando que a idade do aterro de Gramacho é de 33 anos, este apresenta características distintas das esperadas em termos de N amoniacal e DQO, que deveriam ser menores. Já a Tabela 4.4 confirma os valores obtidos no presente trabalho, os quais estão dentro da faixa mais provável para aterros brasileiros.

Tabela 4.3 – Caracterização do lixiviado de diferentes aterros norte-americanos.

Variável	Idade do aterro (anos)			
	0 a 5	5 a 10	10 a 15	>20
pH	3 – 6	6 – 7	7 – 7,5	7,5
N – NH ₃ (mg/L)	500 - 1500	300 – 500	50 – 200	< 30
DQO (mg/L)	15 - 40	10 – 20	1 - 5	< 1

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

Tabela 4.4 – Caracterização do lixiviado de aterros brasileiros.

Variável	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
N- NH ₃ (mg/L)	0,4 - 3000	0,4 - 1800	72
DQO (mg/L)	190 – 80.000	190 – 22.300	83

FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis

Fonte: SOUTO e POVINELLI (2007).

4.2. Remoção de Nitrogênio Amoniacal por Arraste com Ar (*Stripping*)

Na Tabela 4.5 são apresentados resultados da remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar (*air stripping*) conduzido nas condições descritas no item 3.2.1. A eficiência de remoção obtida se encontra dentro do esperado, levando a valores de 74 – 81 mg N - NH₃/L. Tais valores, segundo Chernicharo (2007), já seriam benéficos ao processo de biodegradação anaeróbia, o que foi avaliado posteriormente nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia com lixiviado bruto e após *stripping*.

Tabela 4.5 – Concentração de nitrogênio amoniacal antes e após o *air-stripping* do lixiviado de Gramacho.

Amostra	N - NH ₃ (mg/L)		Remoção (%)
	antes do <i>stripping</i>	após <i>stripping</i>	
Setembro 2009	844	74	91,2
Setembro 2010	1.232	81	93,4
DQO após <i>stripping</i>			
Setembro 2009	3538		
Setembro 2010	3520		

Osturk *et al.* (2003), avaliaram o *stripping* de amônia de lixiviado de aterro jovem após tratamento anaeróbio em reator UASB. Os autores obtiveram remoções de 72% a pH 12 e da ordem de 20% a valores de pH 10 e 11. Estes resultados indicam que os constituintes do chorume, diferentes em chorumes gerados em aterros jovens e antigos, podem influenciar a remoção de amônia por *stripping*.

Moura (2008), afirma com base no trabalho de Martinen *et al.* (2002), que é possível obter eficiência de remoção de amônia com valores acima de 93% a partir de lixiviado com concentrações iniciais de amônia relativamente altas (500-700 mg/L).

Telles (2010), trabalhando com lixiviado do Centro de Tratamento de Resíduos de Nova Iguaçu, obteve remoção de 98,9% para concentração de nitrogênio amoniacal inicial de 3.945 mg/L.

Souto (2009), aplicou o processo de *stripping* em duas torres recheadas, avaliando os experimentos com e sem aeração, com vazão de ar de 3600 Lh⁻¹. Para volume de lixiviado de 12L e sem ajuste de pH, houve remoção completa de nitrogênio amoniacal em 7

dias. Para volume de lixiviado e pH 12, com a mesma vazão de ar, o mesmo resultado foi obtido com 2,5 dias.

4.3. Coagulação/Floculação

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos após a etapa de coagulação/floculação com lixiviado após *stripping* com ar em relação a DQO. Observa-se que a remoção de DQO pelo processo de coagulação/floculação ficou na faixa de 26 a 29%, considerado pouco para a finalidade do ensaio de tratabilidade biológica.

Tabela 4.6 – DQO após *stripping* e coagulação/floculação com 380 mg/L de $Al_2(SO_4)_3$, pH 5,0.

Amostra	DQO (mg/L)		Remoção (%)
	inicial	final	
Setembro 2009	3.538	2.620	26,0
Setembro 2010	3.520	2.900	29,0

A eficiência do processo físico-químico de coagulação/floculação com diversos agentes coagulantes foi avaliada para o tratamento do lixiviado de Gramacho. Diferentes dosagens de coagulante e diferentes valores de pH foram testados (CAMMAROTA *et al.*, 1994). Melhores remoções de DQO (43-47%) foram obtidas com 400-500 mg/L de cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) como agente coagulante e a pH 4,0. Ensaio conduzidos com 500 mg/L de cloreto férrico e pH 5,0 resultaram em remoções de DQO de 10-12%. Melhores resultados foram obtidos no presente trabalho empregando-se outro coagulante no mesmo pH e em menor concentração.

No entanto, as condições empregadas demandam elevado consumo do agente coagulante, além de problemas de corrosão do material de construção dos reatores e bombas e de formação de

espuma (formada pela liberação de CO₂ a partir de carbonatos e bicarbonatos presentes no chorume, a pH ácido). Os custos dos coagulantes e a sensibilidade do pH são considerados desvantagens do processo (KURNIAWAN et al., 2006).

4.4. Oxidação com Fenton

A Tabela 4.7 apresenta os resultados de remoção de DQO na oxidação com Fenton aplicada ao lixiviado após *stripping*. Observa-se que remoções de 66 a 70% foram obtidas, indicando a seqüência de tratamento *stripping* e oxidação com Fenton como a que melhor degradou os constituintes orgânicos do lixiviado.

Tabela 4.7 – DQO após *stripping* e oxidação com Fenton a pH 3 e Fe/H₂O₂ de 1:5.

Amostra	DQO (mg/L)		Remoção (%)
	inicial	Final	
Setembro 2009	3.538	1.050	70,3
Setembro 2010	3.520	1.200	65,9

Gulsen e Turan (2004), empregaram um reator de leito fluidizado anaeróbio (com areia como meio suporte) combinado com oxidação com Fenton para tratamento de lixiviado. Sob condições ótimas de pH (2,5) e H₂O₂ (1200 mg/L), para uma carga orgânica de 2,0 Kg DQO/m³.d, ocorria uma remoção de DQO de 85% na etapa de oxidação.

Di Laconi et al. (2006), utilizando a razão Fe²⁺/H₂O₂ = 1/3 e pH igual a 3 obtiveram remoção da DQO de 85%.

Deng (2007), realizando experimentos com adição de peróxido (H₂O₂) obteve eficiência de remoção da DQO de 61% nas condições: pH inicial igual a 3 e Fe²⁺/H₂O₂ = 1/3.

4.5. Biodegradabilidade Anaeróbia

Segundo Amaral et al. (2008), na literatura são apresentados poucos trabalhos de biodegradabilidade de lixiviados de aterros sanitários.

Neste trabalho foram realizados experimentos de biodegradação anaeróbia após diferentes pré-tratamentos do lixiviado com o objetivo de avaliar a condição ideal de tratamento do mesmo, visando à redução da DQO. A biodegradabilidade anaeróbia foi avaliada com amostras de lixiviado bruto (sem *stripping*), lixiviado pré-tratado (após *stripping*, coagulação/floculação e oxidação com Fenton por 30 minutos e 2 horas) nas temperaturas 35, 45 e 55 °C. A seguir são apresentados os resultados de cada condição avaliada nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.

4.5.1. Efeito do *Stripping* sob Diferentes Temperaturas de Incubação

4.5.1.1. Lixiviado Bruto e Tratado a 35°C

A Figura 4.1 apresenta a produção acumulada de biogás com o tempo de incubação para o lixiviado bruto e após remoção de nitrogênio amoniacal por *air stripping*. No lixiviado bruto, observa-se uma produção de biogás em duas etapas: nos dois primeiros dias há uma produção média de biogás de cerca de 8 mL, com um período de estabilização de 5 dias, e aos 8 dias ocorre aumento na produção de biogás para 12 mL. Esta produção em duas etapas denota a presença de compostos mais facilmente biodegradáveis, consumidos nos dois primeiros dias, e de compostos mais refratários, consumidos a partir do 7º dia de incubação.

Com o lixiviado após *stripping*, o perfil das curvas de produção de biogás é diferente, não se observando as duas etapas da

incubação do lixiviado bruto. Há um aumento rápido nos dois primeiros dias, com produção de mais de 10 mL de biogás. Do 2º ao 7º dia a produção aumenta mais lentamente, estabilizando a partir do 8º dia em valores entre 15 e 20 mL de biogás.

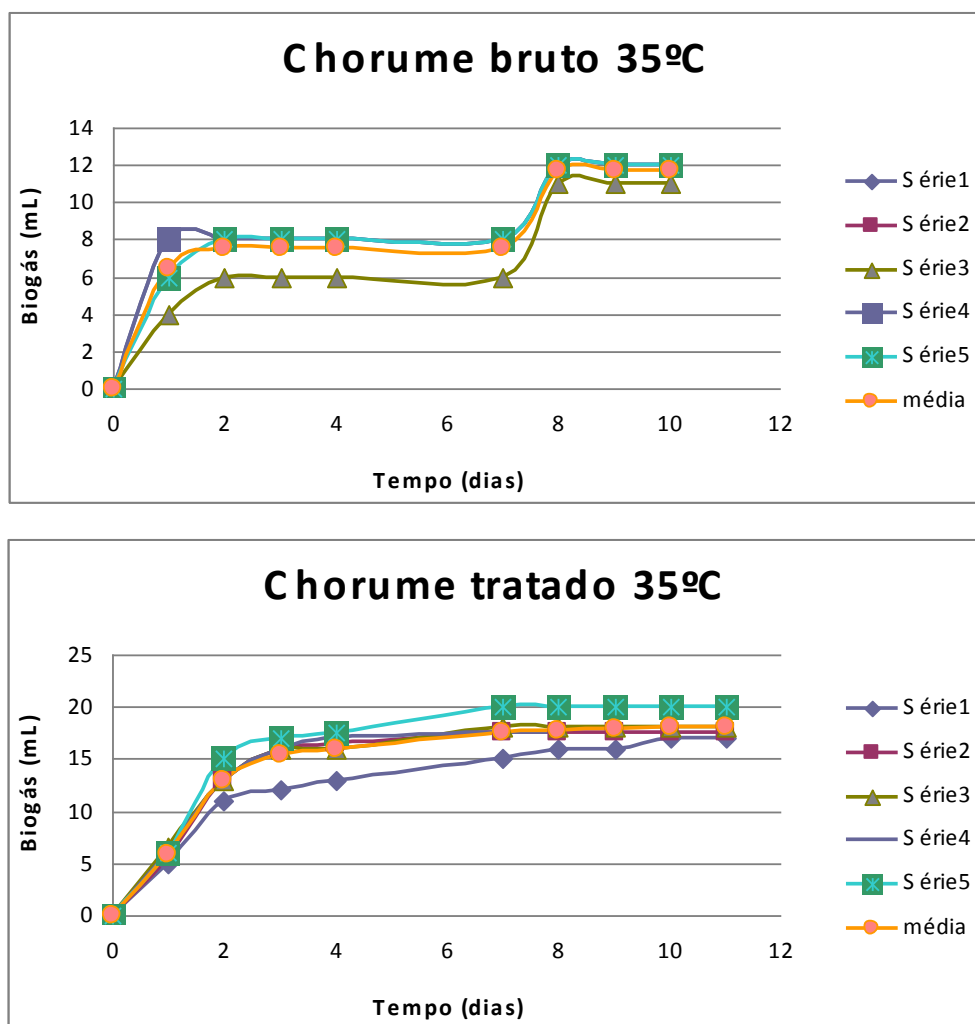


Figura 4.1 - Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* (tratado) a 35°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5).

Na Figura 4.2 e Tabela 4.8 são apresentados os valores médios obtidos para melhor comparação das condições avaliadas. Percebe-se claramente, na Figura 4.2, que a remoção de amônia melhorou a biodegradabilidade do chorume. Uma maior redução de DQO (30,5 % no tratado vs 24,7% no bruto), maior volume de biogás e maior

produção de biogás em relação à massa de DQO removida foram obtidos nos ensaios com lixiviado após *stripping*. No entanto, os valores finais de DQO ainda são elevados e a produção de biogás muito reduzida.

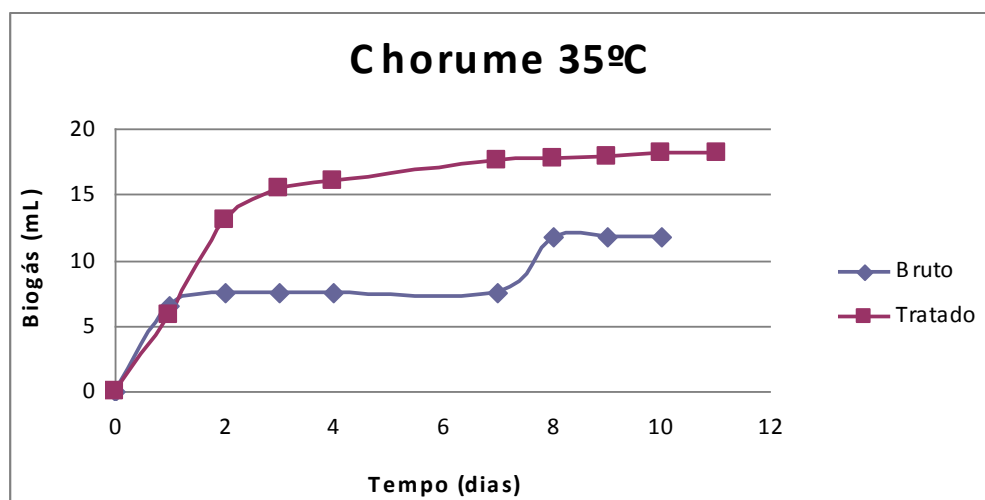


Figura 4.2 - Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* a 35°C.

4.5.1.2. Lixiviado Bruto e Tratado a 45°C

A Figura 4.3 apresenta a produção acumulada de biogás com o tempo de incubação para o lixiviado bruto e após *stripping*. O lixiviado bruto apresenta produção acentuada de biogás, até aproximadamente 10 mL, nos primeiros 5 dias, reduzindo a velocidade de produção nos 15 dias seguintes, até a estabilização em 13 mL de biogás.

O lixiviado após *stripping* segue mais ou menos o mesmo perfil, com aumento rápido de volume de biogás nos primeiros 5 dias, menor produção nos próximos 10 dias e estabilização a partir do 15º dia em torno de 12 mL.

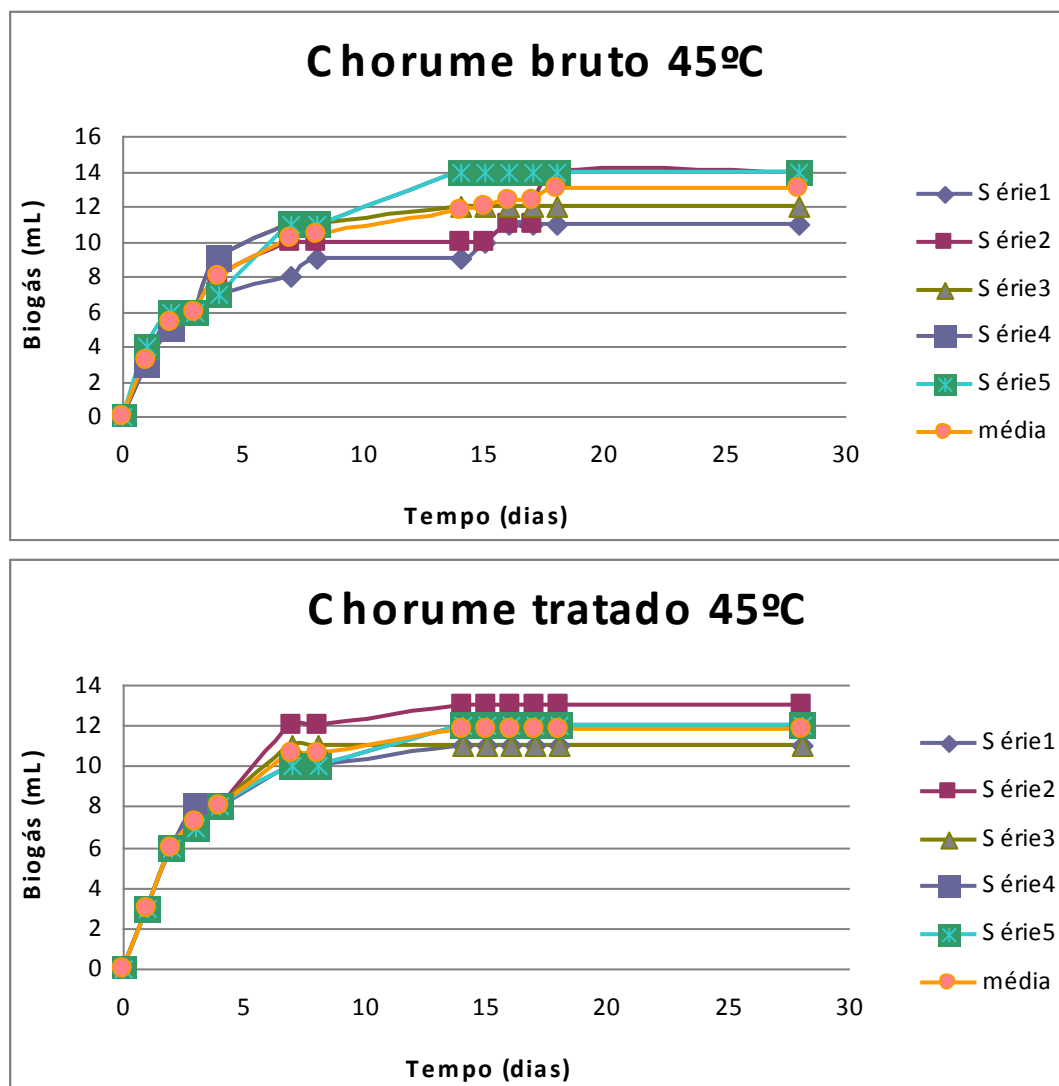


Figura 4.3 - Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* (tratado) a 45°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5).

Na Figura 4.4 e Tabela 4.8 são apresentados os valores médios obtidos para melhor comparação das condições avaliadas. Percebe-se, na Figura 4.4, que a 45°C a remoção de amônia praticamente não afetou a biodegradabilidade do lixiviado. O lixiviado bruto (sem tratamento) produziu um volume de biogás pouco maior que o obtido com o lixiviado tratado (após *stripping*).

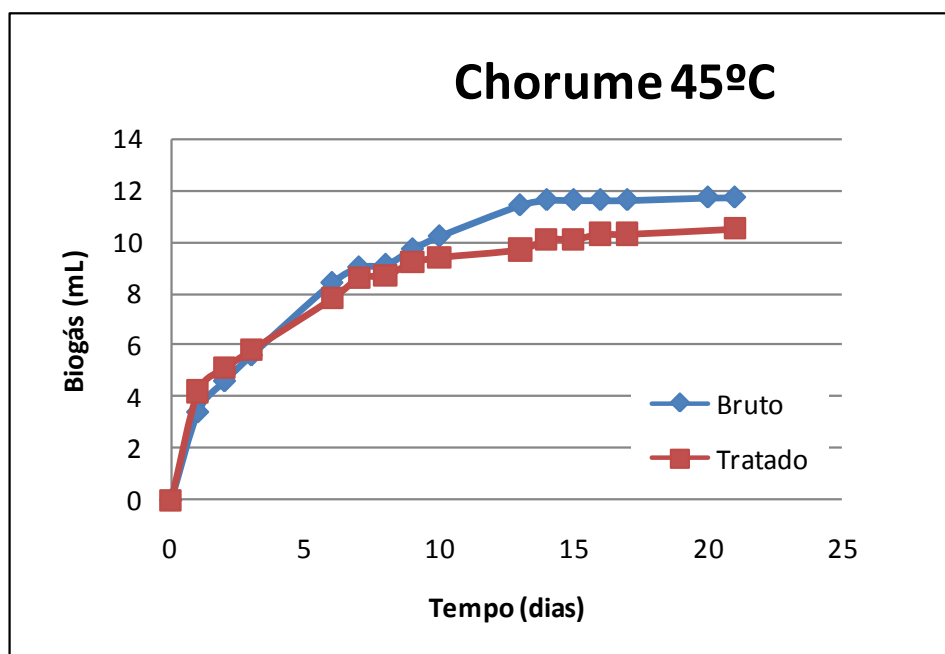


Figura 4.4 - Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* a 45°C.

4.5.1.3. Lixiviado Bruto e Tratado a 55°C

A Figura 4.5 apresenta a produção acumulada de biogás com o tempo de incubação para o lixiviado bruto e após *stripping*. O lixiviado bruto apresentou perfil de produção de biogás similar ao obtido a 35°C, com uma produção de biogás em duas etapas: logo no primeiro dia há uma produção média de biogás de cerca de 8 mL, com um período de estabilização de 7 dias, e aos 8 dias ocorre aumento na produção de biogás para cerca de 12 mL. O lixiviado após *stripping* produziu biogás mais rapidamente no primeiro dia de incubação, reduziu a taxa de produção do 1º ao 4º dia, estabilizando por volta do 8º dia na faixa de 7 a 8 mL de biogás.

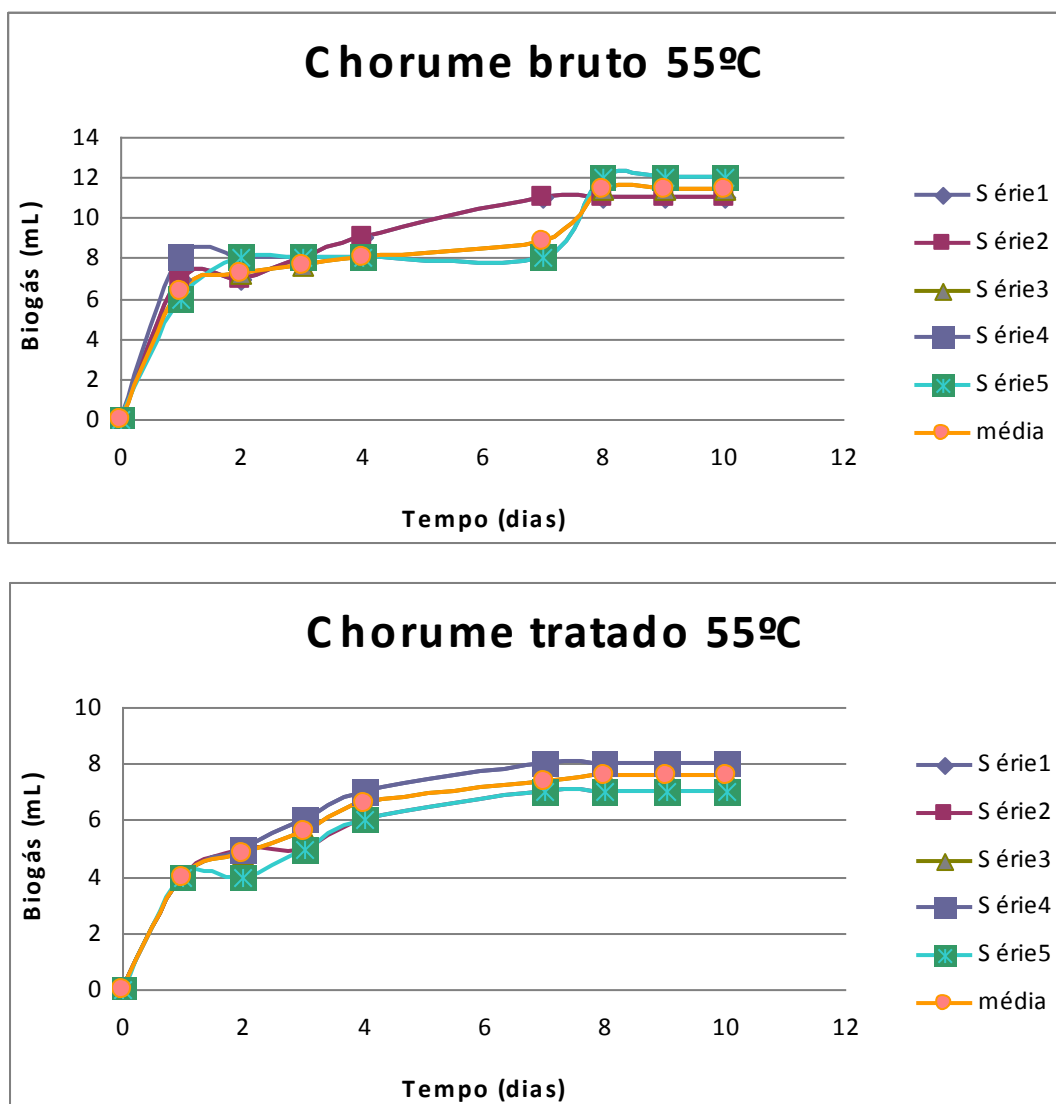


Figura 4.5 - Produção de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* (tratado) a 55°C nas cinco réplicas (séries 1 a 5).

Na Figura 4.6 e Tabela 4.8 são apresentados os valores médios obtidos para melhor comparação das condições avaliadas. Percebe-se, na Figura 4.6, que a 55°C a remoção de amônia afetou negativamente a biodegradabilidade do lixiviado. Este resultado contraditório pode ser atribuído a uma menor atividade dos microorganismos anaeróbios quando submetidos a temperaturas mais elevadas, tendo em vista que se empregou a mesma fonte de inóculo

nos ensaios conduzidos a diferentes temperaturas e este foi coletado em um reator industrial operando a temperaturas ambientes em torno de 30°C. Esta redução de atividade pode ter mascarado o efeito da redução de amônia no processo de biodegradação.

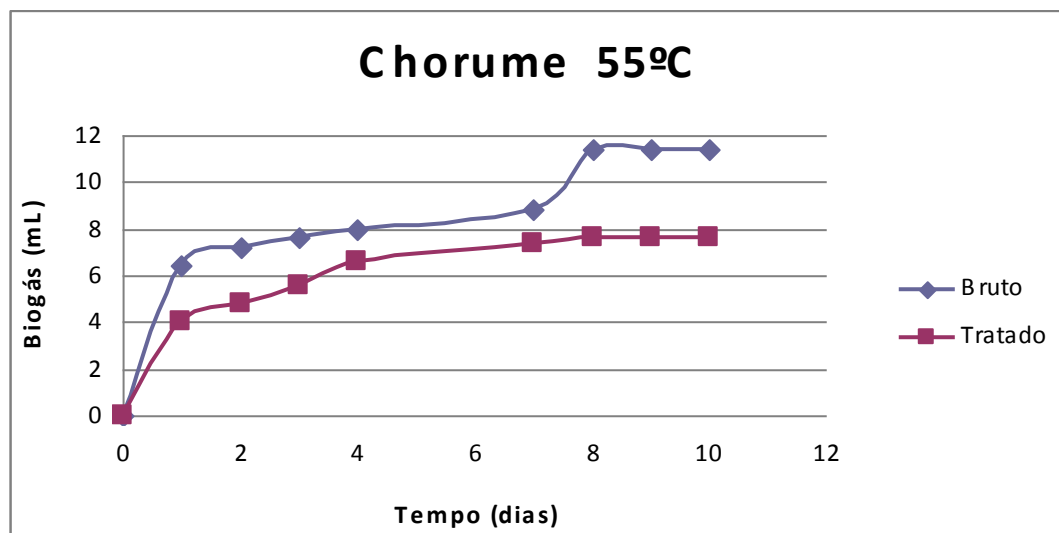


Figura 4.6 - Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* a 45°C.

Tabela 4.8 – Resultados médios dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do lixiviado com e sem *stripping* e sob diferentes temperaturas.

Lixiviado	T (°C)	DQO _{inicial} (mg/L)	DQO _{final} (mg/L)	Remoção (DQO %)	DQO _{removida} (mg)	Vol. Final biogás (mL)*	mL biogás*/g DQO _{remov}
Bruto	35	3538	2594	26,7	84,96	10,6	125
Após <i>stripping</i>	35	3025	2103	30,5	82,98	16,0	193
Bruto	45	3538	1908	46,1	146,70	11,2	76
Após <i>stripping</i>	45	3025	1381	54,3	147,96	10,3	70
Bruto	55	3538	1790	49,4	157,32	9,2	58
Após <i>stripping</i>	55	3025	1661	45,1	122,76	6,7	54

* Volume medido nas CNTP (0°C, 1 atm).

4.5.2. Efeito da Temperatura de Incubação

Na Figura 4.7 são apresentados valores médios de produção de biogás do lixiviado bruto e após *stripping* a diferentes temperaturas de incubação. Com o lixiviado bruto percebe-se um pequeno efeito da temperatura sobre a produção de biogás, que é maior a 45°C. A 35°C e 55°C a velocidade inicial de produção de biogás é maior, mas os volumes finais de biogás são menores.

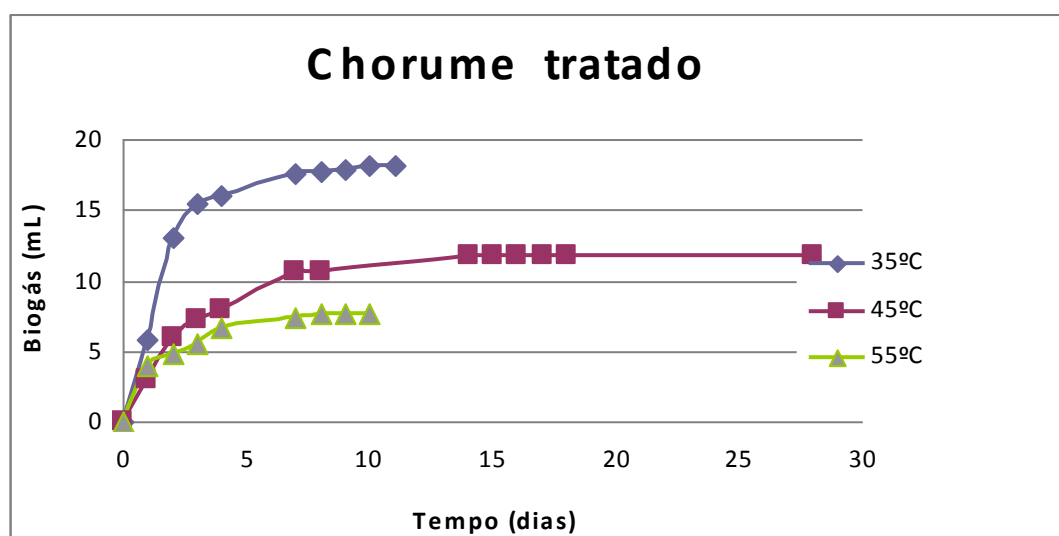
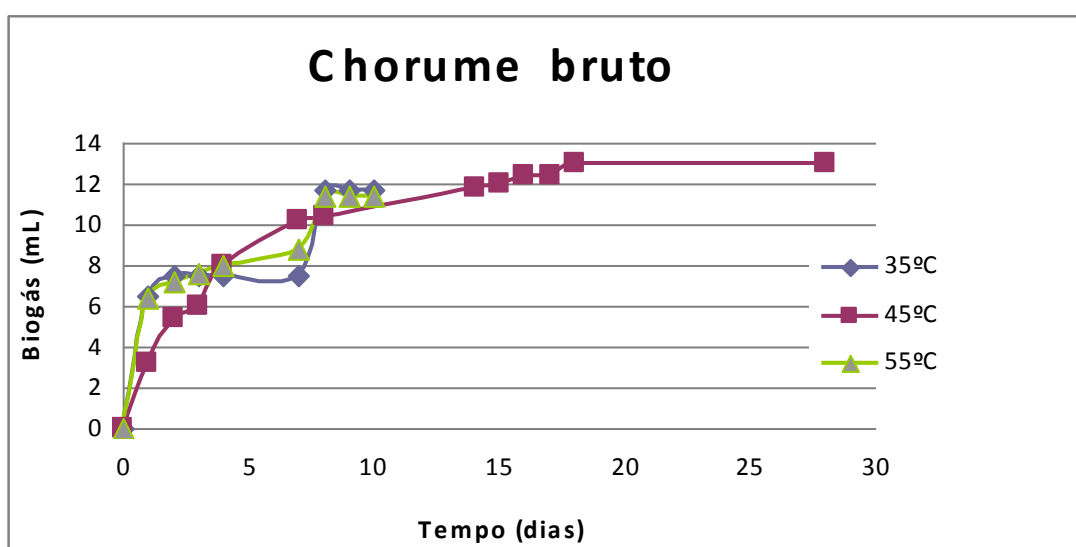


Figura 4.7 - Produção média de biogás para lixiviado bruto e após *stripping* (tratado) a diferentes temperaturas de incubação.

Deve-se ressaltar que os resultados apresentados se referem a um primeiro contato do lodo com o lixiviado a cada temperatura e que um período maior de adaptação poderia levar a melhores resultados. O aumento da temperatura de incubação pode ter reduzido a população degradadora, pois muitas espécies bacterianas mesofílicas não toleram temperaturas mais elevadas.

Para o lixiviado após *stripping* verifica-se maiores volume final e velocidade inicial de produção de biogás a 35°C, pois em um período de pouco mais de 10 dias produziu-se quase 20 mL de biogás. O aumento da temperatura para 45°C e 55°C resultou em menores produções de biogás. Provavelmente, além da redução da população degradadora, no caso do lixiviado após *stripping* pode-se ter perdido juntamente com a amônia, compostos orgânicos voláteis que poderiam ser assimilados pelo consórcio anaeróbio.

Este resultado nos levou à avaliação de outros métodos de tratamento, apresentados a seguir. No entanto, considerando os resultados obtidos com lixiviado bruto, manteve-se a avaliação destes tratamentos a duas temperaturas diferentes: 35°C e 45°C.

4.5.3. Efeito da Adaptação do Lodo

Uma tentativa de adaptação do lodo a temperaturas mais elevadas foi feita, sendo os resultados apresentados na Figura 4.8. Verifica-se que o emprego do lodo de um primeiro ensaio conduzido a 55°C, como inóculo em um segundo ensaio à mesma temperatura, resultou em maiores produções de biogás, tanto para o lixiviado bruto quanto para o lixiviado após *stripping*.

Tal resultado indica que seria possível obter maiores produção de biogás e remoção de DQO caso o lodo fosse exposto a contatos sucessivos com o lixiviado a esta maior temperatura.

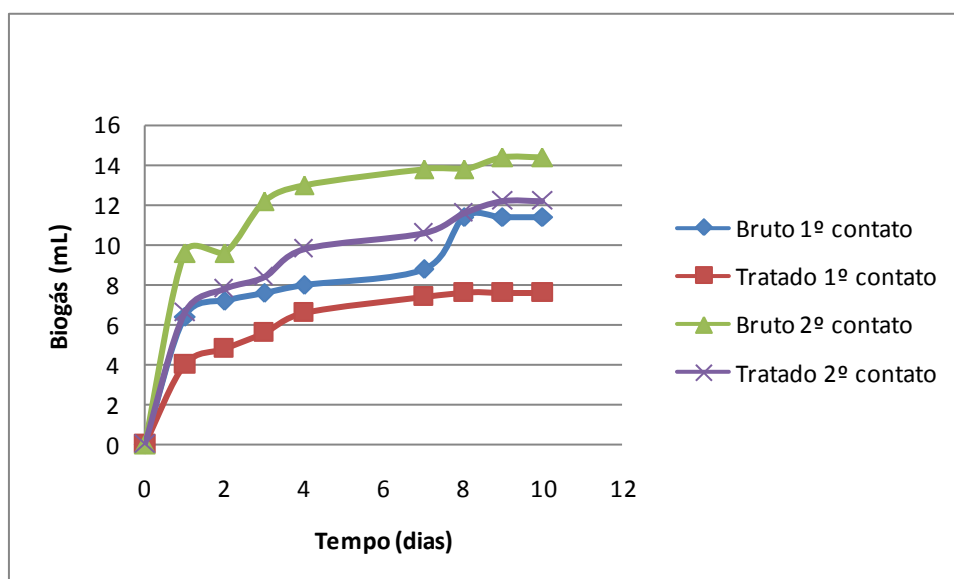


Figura 4.8 – Produção média de biogás ao longo do tempo de incubação do lixiviado bruto e após *stripping* a 55°C com reuso do lodo.

4.5.4 – Efeito da Coagulação/floculação Sob Diferentes Temperaturas de Incubação

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia conduzidos a 35°C e 45°C com lixiviado após a remoção do nitrogênio amoniacal (*stripping*) e clarificação por coagulação/floculação com sulfato de alumínio.

Pode-se observar que o pré-tratamento de coagulação/floculação aplicado ao lixiviado bruto (clarificado) ou ao lixiviado após *stripping* de amônia (tratado clarificado) não afetou a biodegradabilidade anaeróbia, indicando que a remoção de compostos coloidais presentes no lixiviado contribuía para a redução de DQO (26-29% - Tabela 4.6), mas não aumentava a biodegradabilidade anaeróbia.

Comparando os resultados com relação à temperatura de incubação, ao contrário do observado anteriormente (Figura 4.8) com

o lixiviado sem o pré-tratamento de clarificação, verifica-se que a 45°C a produção específica de metano (PEM) foi 1,9 (bruto) e 2,6 (clarificado) vezes maior que nos ensaios conduzidos a 35°C. Este resultado indica que a biodegradabilidade anaeróbia sob maiores temperaturas pode ser melhorada com pré-tratamentos como a clarificação.

Tabela 4.9 – Resultados dos ensaios de biotratabilidade anaeróbia com lixiviado *in natura* (bruto) e lixiviado pré-tratado por *stripping* associado à clarificação ou oxidação com Fenton.

Condição	Temp (°C)	DQO inicial mg/L	DQO final mg/L	Vol biogás mL	% CH ₄	PEM (CNTP) mL CH ₄ /g DQO _{remov}
Após coagulação/floculação	35	1490	840	9	38,9	53,05
<i>Stripping</i> + coagulação/floculação	35	1490	638	9	37,4	38,91
Após coagulação/floculação	45	1950	990	12	86,0	102,54
<i>Stripping</i> + coagulação/floculação	45	1887	1165	10	76,5	101,07
Bruto Fenton 2h	35	810	284	10	66,8	125,07
<i>Stripping</i> + Fenton 2h	35	810	278	10	51,1	94,60
Bruto Fenton 2h	45	810	410	11	72,0	188,87
<i>Stripping</i> + Fenton 2h	45	810	462	10	38,0	104,16
Bruto Fenton 30 min	35	1200	462	16	67,0	143,06
<i>Stripping</i> + Fenton 30 min	35	1200	437	17	69,0	151,41

PEM = produção específica de metano.

4.5.5. Efeito da Oxidação Com Fenton Sob Diferentes Temperaturas de Incubação

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia conduzidos a 35°C e 45°C com lixiviado após *stripping* e oxidação com Fenton por 2 horas. Pode-se observar que a oxidação com Fenton após o *stripping* não contribuiu para uma

melhor biodegradação anaeróbia, tendo em vista que menores produções específicas de metano (PEM) foram obtidas com os chorumes tratados em comparação aos chorumes brutos, tanto a 35°C como a 45°C.

Já uma comparação entre os chorumes brutos e tratados a diferentes temperaturas mostra que a 45°C a PEM é maior, especialmente quando o lixiviado bruto é submetido ao processo Fenton, sem a prévia remoção da amônia.

4.5.6. Efeito da Oxidação com Fenton Sob Diferentes Tempos de Reação

Considerando que a oxidação com Fenton por 2 horas levava a um efluente com menor valor metabólico para os micro-organismos anaeróbios (DQO inicial de 810 mg/L), a redução do tempo de oxidação para 30 min foi avaliada (DQO inicial de 1200 mg/L). Verifica-se na Tabela 4.9 que tal redução de tempo permitiu melhores resultados de produção específica de metano, indicando que o processo oxidativo deve ser melhor investigado como pré-tratamento do lixiviado.

Com relação ao efeito do processo de oxidação com Fenton sobre o lixiviado bruto ou tratado por *stripping*, verifica-se que neste caso maiores valores de PEM foram obtidos. A modificação das estruturas moleculares promovida pelo radical hidroxila resultou em aumento da biodegradabilidade, obtendo-se melhores resultados de conversão de DQO em metano com o efluente bruto, sem *stripping*, em ambas temperaturas.

Zhang *et al.*(2006), estudaram o processo Fenton e condições de operação de um reator com lixiviado bruto. Concluíram que pode haver remoção da matéria orgânica pelo processo Fenton baseando-se em parâmetros como pH, tempo etc. A remoção da matéria orgânica aumentou com o aumento da dosagem Fe/H₂O₂. A

temperatura teve efeito positivo na remoção de DQO (13 para 37°C, com remoção de 90,3% para 94,3% da DQO). Após 180 minutos, a remoção da DQO foi insignificante.

4.5.7. Comparação com os Resultados PROSAB.

Várias variáveis influenciam o desempenho do método de stripping, tais como pH e a temperatura. Estas variáveis influenciam na volatilização da amônia. A faixa de pH no estudo do Prosab foi de 12 a 13. A do presente trabalho foi 9,5. Nestas faixas toda a forma amoniacal solúvel, encontra-se na forma gasosa.

Os resultados relativos ao stripping com injeção de ar, no trabalho Prosab, mostraram redução na concentração de nitrogênio amoniacal. O autor do estudo observou decréscimo acentuado para as vazões de 5 e 10 L/min. Em seis horas a remoção de nitrogênio amoniacal alcançou valores de nitrogênio amoniacal médios de 90 a 92% em vazões de 5 L/min e 10 L/min. Neste trabalho não foi medida a vazão, mas nas amostras de setembro de 2009 e 2010, foi conseguido em 6 horas 91,2% e 93,4% de remoção.

No prosab, a concentração média de DQO das amostras foi de 3632 mg/L. As amostras sofreram precipitação química por $\text{Ca}(\text{OH})_2$. a concentração média de DQO no período de 12 h para as vazões de 5 e 10 L/min foram 2201 e 2127 mg/L, com valores de remoção na faixa de 34 a 41%. Nas amostras deste trabalho, setembro de 2009 e 2010 a remoção foi 26 e 29%.

O coagulante utilizado no Prosab, foi o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), com remoção de DQO em torno de 16%. No processo oxidativo avançado com sulfato ferroso e peróxido a remoção foi de 80%.

Neste trabalho o coagulante também foi sulfato de alumínio, com remoção de 26 e 29% para as amostras de setembro de 2009 e 2010 respectivamente. No processo Fenton com sulfato ferroso e

peróxido a remoção foi de 70,3 e 65,9% para as amostras de setembro de 2009 e 2010.

O Prosab não trabalhou com biodegradabilidade anaeróbia, nas mesmas condições deste trabalho. Após o tratamento físico-químico, os autores usaram o método de Zahn-Wellens.

5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- 1- O lixiviado de Gramacho contém elevadas concentrações de amônia (844 – 1232 mg N – NH₃/L) e pH em torno de 8,0. Neste pH a amônia está presente na forma mais tóxica (NH₃) e em concentrações que podem ser inibitórias para a biodegradação anaeróbia;
- 2- o arraste do lixiviado com ar (air stripping) a pH 9,5, 60°C, 120 L/L.h por 6h, reduziu a concentração de amônia para valores de 74 – 81 mg N – NH₃/L (remoções de 91,2 a 93,4%), valores estes considerações benéficos ao processo de biodegradação anaeróbia;
- 3- a remoção de DQO pelo processo de coagulação/floculação (com 380 mg/L de Al₂(SO₄)₃, pH 5,0) ficou na faixa de 26 a 29%, considerado pouco para a finalidade do ensaio de tratabilidade biológica;
- 4- a remoção de DQO após oxidação com Fenton do lixiviado após stripping (a pH 3 e Fe/H₂O₂ de 1:5) foi de 66 a 70%, indicando a seqüência de tratamento stripping e oxidação com Fenton como a que melhor degradou os constituintes orgânicos do lixiviado;
- 5- a remoção de amônia contribuiu para uma melhor degradação anaeróbia a 35°C. Uma maior redução de DQO (30,5% no tratado vs 24,7% no bruto), maior volume de biogás e maior produção de biogás em relação à massa de DQO removida foram obtidos nos ensaios com lixiviado após stripping;
- 6- o aumento da temperatura no processo anaeróbio não resultou em maiores degradações em função da não adaptação dos micro-organismos do inóculo a altas temperaturas. No entanto, quando se empregou o lodo de um primeiro ensaio conduzido a 55°C, como inóculo em um segundo ensaio à mesma temperatura,

obteve-se maiores produções de biogás, tanto para o lixiviado bruto quanto para o lixiviado após stripping. Tal resultado indica que seria possível obter maiores produção de biogás e remoção de DQO caso o lodo fosse exposto a contatos sucessivos com o lixiviado a esta maior temperatura. O anaeróbio não resultou em maiores degradações em função da não adaptação dos microorganismos do inoculo a altas temperaturas;

- 7- o pré-tratamento de coagulação/floculação aplicado ao lixiviado bruto (clarificado) ou ao lixiviado após stripping de amônia (tratado clarificado) não afetou a biodegradabilidade anaeróbia, indicando que a remoção de compostos coloidais presentes no lixiviado contribuía para a redução de DQO (26-29%), mas não aumentava a biodegradabilidade anaeróbia;
- 8- a oxidação com Fenton por 30 min após stripping contribuiu para uma melhor biodegradação anaeróbia, tando em vista que maiores produções específicas de metano (PEM) foram obtidas a 35°C com os lixiviados tratados em comparação aos brutos;
- 9- o pré-tratamento de coagulação/floculação e oxidação com Fenton associados à remoção de amônia permitiram uma melhor degradação dos constituintes do lixiviado, sendo este último o que resultou em maior produção específica de metano;
- 10- a baixa biodegradabilidade do lixiviado não se deve somente à presença de altas concentrações de amônia, mas também a compostos orgânicos refratários.

5.2. Sugestões

Para trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- 1- conduzir uma melhor adaptação do lodo a temperaturas mais elevadas (45°C e 55°C) a fim de se verificar o efeito da remoção de amônia sobre a degradação anaeróbia a temperaturas elevadas;

- 2- avaliar o tratamento biológico anaeróbio com consórcios enriquecidos em espécies termofílicas;
- 3- avaliar o processo de oxidação com Fenton mediante diferentes relações $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ e tempos de reação do lixiviado.
- 4- avaliar o custo do tratamento biológico com consórcio enriquecido com espécies termofílicas;
- 5- avaliar a eficiência do tratamento biológico anaeróbio em reator de leito fixo.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil.2010.

Abreu, F.V.; Rosa, L.P.; Avelino, M.R.; Souza, M.C.L. e Souza, E.S.. Estudo técnico, econômico e ambiental da produção de energia através do biogás do lixo. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Campina Grande. Paraíba.Brasil. 18 a 21 de agosto de 2010.

Al-Masri, M.R. Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes, *Bioresource Technology*, 77(1), 97-100, 2001.

Amaral, M.C.S.; Ferreira, C.F.A.; Lange, L.C.; Aquino, S.F. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviado de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13(1), 38-45, 2008.

Andrade, T.R.; Silva, C.E. Análise de sustentabilidade na gestão de resíduos sólidos na cidade: o caso de Parapiringa, Bahia, Brasil. *Revista Campus*, 2(4), 78-105, 2009.

APHA (American Public Health Association), American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., New York, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos: Classificação –NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004.

Angelidaki, I. e Sanders, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 3, p. 117-129.2004.

Araújo, F.D.A.; Melo, L.A.; ABREU, CAM e Pereira, S.V. Classificação do chorume pelo método da carbonatação. 50º Congresso Brasileiro de Química Cuiabá, MT. 2010.

Azevedo, M.H. Características, produção e utilização do biogás produzido a partir de resíduos orgânicos. Dissertação de Mestrado, PROMEC, Porto Alegre, 2000.

Bassani, F.. monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá e avaliação da tratabilidade com coagulantes naturais , radiação ultravioleta (UV) e ozônio. Universidade Estadual de Maringá. Dissertação de Mestrado. Maringá, 2010.

Berríos, M.R.Riscos apresentados pelos aterros de resíduos sólidos em áreas de rede urbana densa no Brasil. VI Seminário Latino-Americano de Geografia Física. II Seminário Ibero-Americano de Geografia Física. Universidade de Coimbra, maio de 2010.

Biogás – Pesquisa e Projetos no Brasil. Governo do Estado de São Paulo. Secretária do Meio Ambiente. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Pág.114, São Paulo, SP, 2006.

Bomfim, E.S.. O papel do aterro sanitário no processo de desenvolvimento sustentável. *Estudos, Goiânia*, V.36, nº 516, p. 645-651. 2009

BONMATI, A.; FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to

mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 23, pp. 261-272, 2002.

Brito,L.M.; Mourão,I.; Trindade,H. e Coutinho, J. Produção de azoto mineral durante a compostagem de fração sólida de chorume da pecuária leiteira. Revista de Ciências Agrárias. V.32. Nº. SCIELO Portugal. Lisboa.2011

Cammarota, M.C.; Russo, C.; Sant'Anna Jr., G.L. Tratabilidade do chorume gerado no Aterro Sanitário Metropolitano do Rio de Janeiro. Anais do I Encontro Brasileiro de Ciências Ambientais, Vol. II, pp. 453-473, 1994.

Cammarota, M.C.; Yokoyama, L.; Campos, J.C. Ultrafiltration, chemical and biological oxidation as process combination for the treatment of municipal landfill leachate. Desalination and Water Treatment, 3(2009), 50-57, 2009.

Campos, S.X.; Bernardo, L.D.; Vieira, E.M. Influência das características das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio. Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol.10. Nº 3. 194-199.2005.

Canepa, J.R.L.; Arévalo, A.G.; Adams, R.H. Mezclas con potencial coagulante para tratamiento de lixiviados de um relleno sanitario. Scielo, Vol.33. Nº 1. Caracas,2008.

CARDILLO, L. Alcalinidade total e equilíbrio bicarbonatos/carbonatos no stripping com ar do nitrogênio amoniacal contido no percolado de aterros sanitários. Relatório técnico Aquapro engenheiros associados S/C LTDA, 2004.

Castilho Jr,, A.B.; Dalsasso, R.L.; Rohers, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 15(4), 385-392, 2010.

Celere, M.S.; Oliveira, A.S.; Trevilato, T.M. e Munõz. Metais Presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, SP, e sua relevância para saúde pública – *Cadernos de Saúde Pública*, vol. 23. Nº 4, 939-947, 2007.

Cepollina, M.; Kaiamoto, L.S.A.; Motidome, M.J. e Leite, E.F.. Monitoramento em aterros sanitários durante a operação: desempenho mecânico e ambiental. *Seminário sobre Resíduos Sólidos RESID*. 2004

Cerqueira, A.A. e Marques, M.R.C.. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova*. Vol. 34, Nº 1, 59-63.2011.

Cheibub, D.M. Aplicação de processos combinados no tratamento do chorume. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.*

Chernicharo, C.A.L. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Reatores Anaeróbios*. V.S. 2ª edição. Ed. U.F.M.G.2007.

Chu, Y.; Zhang, Q.; Xu, D. Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by eletrochemical oxidation process. *J. Environ. Eng. Sci.* 7(6), 627-633, 2008.

Coelho, M.G.; Andrade, S.M.A.; Santos, C.L. Caracterização e tratabilidade por coagulação-floculação de líquidos percolados

provenientes de aterro sanitário municipal de Uberlândia. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária Y Ambiental. México, 2002.

COLLIVIGNARELLI, C.; BERTANZA, G.; BALDI, M. *et al.* Ammonia stripping from MSW landfill leachate in bubble reactors: process modeling and optimization. **Waste Management & Research**, v. 16, pp.455-466, 1998.

CONAMA, Resolução nº 430 de 13/05/2011, "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", 2011.

Constantino, A.F. e Yamamura, V.D.. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. SIMPGEU. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana.155N 2175.3695. 27 e 28 de agosto de 2009. Maringá- P.R.

Contrera,R.C. Tratamento de lixiviado de aterros sanitários em sistemas de reatores anaeróbio e aeróbio operando em batelada seqüencial. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. SP.2008. p.21.

Costa, L.L.; Lima, A.K.V.O. e Pereira, F.C. Impactos Ambientais dos efluentes das lagoas de estabilização em Campina Grande – Paraíba. Qualit@s Revista Eletrônica. ISSN 16774280. Vol.8. Nº 1. 2009.

CREA-RJ – Coselho Regional de Engenharia , Arquitetura e Agronomia do Rio de Janeiro. www.crea-rj.org.br. Folha CREA-RJ.Nº19 – 1º de julho de 2011.

Crespilho, F.N.; Santana, C.G.; Rezende, M.D.. Tratamento de efluente da indústria de processamento de côco utilizando eletroflotação. Química Nova, São Paulo, V.27. nº 1. p. 2-5.2004.

Dacanal, M. e Beal, L.L.. Filtro anaeróbio associado a membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. Engenharia Sanitária e Ambiental. V.15, Nº 1. pg 11-18.2010.

Damasceno, F.R.C. Aplicação de preparado enzimático e biossurfatante no tratamento anaeróbio de efluente com alto teor de gordura – um estudo de viabilidade técnica e econômica. Exame de Qualificação ao Doutorado. Programa TPQBq. Escola de Química/UFRJ, 2010.

Demartino, N.M. e Teixeira, D.L.. Caracterização preliminar das águas residuárias de uma agroindústria. Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica e Interdisciplinar – II MICTI. Camboriú, SC, 18 e 19 de outubro de 2007.

Deng.Y.. Physical and oxidative removal organics during fenton treatment of mature municipal landfill leachate. Journal of Hazardous materials. 1465. 334-340.2007

Deng.Y. e Englehartet. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. ScienceDirect. Waste Management.27.(2007). 380-388.2006.

Di Laconi,C.. Ramadori, R. E Lopes,A.. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. Biochemical Engineering Journal.31.118-124: 2006.

Eduardo, J. Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (Brasil-RJ). Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Rio de Janeiro.RJ, 2007.

Fan Jung, H.; Huang, T.S.; Chung, WH.; Lin, W.Y. e Chen, C.C.. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. Journal of Hazardous Materials. 171(2009). 1032-1044.

Fernandes, J.G. Estudo da emissão de biogás em aterro sanitário experimental. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. MG, 2009.

Figueiredo, N.J.V. Utilização do biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica e iluminação a gás. Dissertação apresentada a Universidade Mackenzie. São Paulo, 2007.

Filho, R.; Rocha, O.R.S. e Silva V.L.. Estudo comparativo de processos Foto-Fenton like entre o uso de luz negra e luz branca para tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Associação Brasileira de Química. ABQ-RN. 17 a 21 de setembro de 2007.

Filho, R.; Rocha, O.R.S.; Silva,V.L.; Motta, M. Estudo comparativo do desenvolvimento de processos foto-fenton like entre o uso de luz negra e branca para tratamento de lixiviado de aterros sanitários. 47º Congresso Brasileiro de Química.ABQ-RN, 2007.

Firmo, A.L.B. Análise numérica de aterros de resíduos sólidos urbanos: Calibração de experimentos em diferentes escalas.

Dissertação de Mestrado submetida a Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

Fonseca, Z.J.S.. Tratamento do efluente gerado nas atividades desde limpeza de saminhões de lixo. Dissertação de mestrado submetida a Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Pág. 37. junho, 2006

Gálves, A.; Zamorano, M.; Hontoria, E.; Ramos, A. Treatment of landfill leachate with aerated and non-aerated submerged biofilters. Journal of Environmental Science and Health Part A, 41(6), 1129-1144, 2006.

Gasparini, M.C. Águas de Processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados. Universidade Estadual de Campinas UNICAMP. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP. 2011.

Gaylarde, C.C.; Bellinaso, M.L. e Manfino, G.P.. BIORREMEDIAÇÃO. Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento. Nº 34. Janeiro/junho 2005.

Giordano, G.; Ferreira, J.A., Pires, J.C.A.; Ritter, E.; Campos, J.C. e Rosso. T.C.A.. Tratamento do Chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – RJ. XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria Y Ambiental. Cancún, México. 2002.

Gomes T.L. Avaliação quali-quantitativa do percolado gerado no aterro controlado de Santa Maria – RS. Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade Federal de Santa Maria – R.S., 2005.

Gouveia, N.; Prado, R.R. Riscos à saúde em áreas próximas a aterros de resíduos sólidos urbanos. Revista de Saúde Pública, vol. 5., Nº 44, 859-866, 2010.

Grisi, B.M. Glossário de Ecologia e Ciências Ambientais. 3ª edição. João Pessoa. 2007.

Gulsen, H.; Turan, M. Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation. *Environment Engineering Science*, 21(5), 627-636, 2004.

Heidemann, B.R.; Silva, E.R.; Soares, M. E Barbosa, V. M.. Tratamento e Disposição final de Resíduos. *Revista de ciência Ambientais*. Nº 5. 2006.

HossaKa, A.L. Avaliação da formação de nitritos em sistema de lodos ativados em batelada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando a desnitrificação de vida curta. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife. ABES, 2009.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, www.ibge.gov.br.

Kang, K.H.; Shin, H.S.; Park, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages, and its implications. *Water Research*, 36(16), 4023-4032, 2002.

Kawano, M. E Handa, R.M.. Filtros Biológicos e Biodiscos. VI Semana de Estudos da Engenharia Ambiental. 2 a 5 de junho 2008. Irati.

Knupp, A.M.; Machado, L.V.; Zdradek, C.P.; Borges, R.M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2009.

Kurniawan, T.A.; Lo, W.H. e Chan, G.Y.S.. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 129(2005), 80-100, 2005.

Kurniawan, T.A.; Lo, W.H. e Chan, G.Y.S.. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone - GAC adsorption treatment. *Journal of Hazardous Materials*. B137. (2006). 443-455.2006

Kurniawan, T.A.; Lo, W.H e Chan, G.Y.S.. Radicals-catalyzed oxidation reactions for landfill leachate. *Chemical Engineering journal*.125.(2006) 35-37.2006.

Lange, L.C.; Alves, J.F.; Amaral, M.C.S.; Júnior, W.R.M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. V. 11, Nº 2, 2006.

Leite, L.E.H.B.C.; Mahler, C.F.; Filho, L.F.B. Avaliação do potencial de receitas derivadas do biogás de aterros. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

LIAO, P. H.; CHEN, A.; LO, K. V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. **Bioresource Technology**, v. 54, pp. 17-20, 1995.

Lima, A. C. F. Produção de sulfeto em reator tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados em efluentes. Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1996.

Lima, L. O.; Freire, L.F.A.; Yokoyama, L.; Campos, J.C. e Araujo, F.V.F. Tratamento do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho

por coagulação, floculação e processo Fenton. Jornada de Iniciação Científica da UFRJ. 2010.

Lopes, A.; Pagano, M.; Volpe, A.; DiPinto, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*. 54(7), 1005-1010, 2004.

Luna, M.L.D.; Leite, V.D.; Prasad, S.; Lopes, W.S.; Silva, S.A.; Silva, J.V.N. Parâmetros operacionais do processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental. México, 2002.

Macedo, R.L.G.. Venturin, N.; Salgado, B.G. e Gomes, J.E. Reintegração paisagística de aterros sanitários urbanos. *Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal*. Ano II. Nº 3. Fevereiro de 2004.

Mahar, R.B.; Lui, J.; Yue, D.; Nie, Y. Landfilling of pretreated municipal solid waste by natural convection of air its effects. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(3), 351-359, 2007.

Mahar, R.B.; Yue, D.; Zhang, Y. e Nie, Y.. Biological pretreatment of municipal solid waste prior to landfilling. *Global Nest Journal*. Vol11.Nº4. p: 510-517.2009.

MAIA, C.M.B.F.. Acompanhamento do processo de compostagem da serragem de pinus taeda pelas características químicas e espectroscópicas das substâncias húmicas em formação. Curitiba, Tese de Doutorado em química UFPR.2003

Mannarino, C.F. Uso de wetland sub-superficial no tratamento de efluentes de estação de tratamento de chorume por lados ativados. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental apresentada a Universidade Estadual do Rio de Janeiro. UERJ.2003.pág.1.

Mannarino, C.F.; Ferreira, J.A.; Moreira, J.C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública. Cadernos de Saúde Coletiva, Nº 19. Rio de Janeiro,11-19.2011.

Martinen, S.K.; KETTUNEN, R.H. e RENTALA, J.A.. Screening of physical-chemical Methods for Removal of Organic Material, Nitrogen and Toxicity from low strength landfill leachates. Chemosphere, vol 46: 851-858,2002.

Martins, C.L.; Júnior, A.B.C.; Costa, R.H.R. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação de efluente. Engenharia Sanitária e Ambiental, 15(4), 401-410, 2010.

Matos, A.T. Cabanellas, C.F.G., Cegaon, P.R. e Mudado, C.S.. Efeito da Concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro. Engenharia Agrícola V.27, Nº 2, p. 545 . 2007.

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. Redução de emissões na disposição final. Ministério do Meio Ambiente e Ministério das Cidades.2007.

Melo, M.C. Dessoles,V.E.; Neves,M.L.; Araújo,J.M. e Jucá, J.F.T.. Estudos de fitotoxicidade em aterros de resíduos sólidos urbanos. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, Nº 28, 2002.

Meira, R.C.. Influência de fungos e bactérias aeróbias totais na biodegradação de resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande- P.B., em escala experimental. Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal. Vol.6. Nº 3. p.333-349. Set/Dez.2009.

Mendez, R.I.; Borges, E.C.; Cisneros, B.J. Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. Ver. Inter. Contam. Ambiental. 25(3). 133-145, 2009.

Mohammadzadeh, H.; Clark, I. Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific ^{13}C analysis of DOC . Isotops in Environmental and Health Studies, 44(3), 267-294, 2008.

Monteiro, V.E.D.; Melo, M.C.; Alcântara, P.B.; Araújo, J.M.; Alves, J.R.F.S. e Jucá, J.F.T.. Estudo de comportamento de RSU em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos. Eng. Sanitária e Ambiental. Vol 11. Nº 3. Rio de Janeiro. RJ. 2006

Morais, J.L.; Sirtori, C. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. Química Nova, 29(1), 20-23, 2006.

Moravia, W.G.; Lange, L.C. e Amaral, M.C.S.. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Química Nova, Vol. XY. Nº 00. 2011.

Moura D.A.G. Remoção de Amônia, por arraste com ar de lixiviado de aterros sanitários. Dissertação de mestrado submetida a Universidade Federal do Rio de Janeiro.RJ.2008.

Nagashima, L.A. Júnior, C.B.; Fujimura, A.S. e Recanello T.D.. Tratamento de lixiviado com coagulante orgânico derivado do tanino e caracterização do lodo gerado. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25. Anais.Recife,PE, Brasil, 2009.

Nájira, H.; Figueroa, J.; Rojas, - Valência, M. Caracterização y tratamiento fisicoquímico de lixiviados maduros producidos en el sitio de disposición final de Textla Gutiérrez, Chiapas, México. II Simpósio Iberoamericano de Ingeniería de Resíduos. Barranquilla, 2009.

Neves, V.L.V.. Construção de biodigestor para produção de biogás a partir da fermentação de esterco bovino. Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, pág. 30. Araçatuba,2010.

Nogueira, R.F.P.; Trovo, A.G.; Silva, R.M.; Oliveira, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química Nova, Vol.30. Nº 2. São Paulo. 2007.

Novelo, R.J.M.; Reys, R.B.G.; Riancho, M.R.S. Tratamiento de lixiviados por oxidacion Fenton. Ingenieria e Investigacion, 30(1), pág 80-85, 2010.

Obladen, N.L.; Obladen, N.T.R.; Barros, K.R. Guia para elaboração de projetos de aterros sanitários para resíduos sólidos urbanos. Série de publicações temáticas do CREA-PR. Volume II, 2009.

Oliveira, D.S.. Avaliação da eficiência de remoção de turbidez em função de variações no comprimento de flocladores tubulares

helicoidais. Dissertação apresentada a Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória – Es. 2008.

Oliveira, S.K.S.; Vaz, F.A.; Silva, M. O.; Andrade, A.R. e Lima, S. N.. Caminhos percorridos na gestão dos resíduos sólidos urbanos em Boa Vista/RR. Norte Científico, V.5, nº 1, dezembro 2010.

Oliveira,S.V.W.B. Estudos de viabilidade de aplicação do biogás no ambiente urbano. FUNDACE USP. Faculdade de Economia e Administração. Ribeirão Preto. SP, 2009.

O'Reilly, C.; Colleran,E. Toxicity of nitrite toward mesophilic and thermophilic sulphate-reducing, methanogenic and syntrophic populations in anaerobic sludge. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 32(12), 46-52, 2005.

Ozturk, I.; Altinbas, M.; Koyuncu, I.; Arikan, O.; Yangin, C.G. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. Waste Management, 23(5), 441-446, 2003.

Pancheco,J.R. e Zamora,P.g.p. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolato de aterro sanitário (chorume). Engenharia Sanitária e Ambiental, 9(4), 306-311, 2004.

Paula, A.N. Biogás: o combustível do futuro. Monografia apresentada a Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2006.

Pelágio, P.R.F.S.; Ribeiro, R.S.; zang,J.W. e Bradl,H. Determinação de nitrogênio amoniacal e cianeto em chorume de aterro sanitário de

Aparecida de Goiânia, Goiás. 48º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro. RJ. 29/09 à 03/10 de 2008.

Pelegrini, N.N.B.; Pelegrini, R.T.; Paterniani, J.E.S. Caracterização física, química e biológica do percolado do aterro sanitário da cidade de Limeira – SP. Engenharia Ambiental, 4(1), 54-66, 2007.

Pelegrini, N.N.B.; Pelegrini, R.T.; Paterniani, J.E.S; Brota, G.A.; Santos, E.M.; Silva, N.B.; Pelegrini, R.T. Ensaio biológicos com sementes para avaliar redução da toxicidade de lixiviado tratado por processo fotoquímico. Pesquisa e Tecnologia Minerva. 6(3), 219-218, 2008.

Pessin, N. Avaliação do processo de degradação dos resíduos sólidos dispostos em duas células-pilotos de aterramento. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais, Joinville, 2003.

Petean, P.G.C. Avaliação dos processos de Fenton e foto-Fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2005.

Pi, KW.; Li, Z.; Wan, D.J. e Gao, L.X.. Pretreatment of municipal Landfill leachate by a combined process. Proc. Saf. Protec. 87, 191-196.2009

Pokhrel, D.; Viraghavan, T. Leachate generation and treatment – a Review. Fresenius Environmental Bulletin, 13(3b), 223-232, 2004.

PROSAB 5. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 3-Resíduos sólidos. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de

Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Rio de Janeiro:ABES,2009.

Qian, X.; Koerner, R.M. Gas collection and control systems, geotechnical aspect of landfill design and construction, New Jersey, Prentice Hall, 2002.

Queiroz, B.S.; Laiber, S.P; Zdradek, C.P.; Borges, R.M. Avaliação do desempenho do processo oxidativo avançado por reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. IV Jornada de Iniciação Científica do IFES. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2009.

Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M.; Kansal, A.; Lata, K.; Kishore, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews., 4(2000), 135-156, 2000.

Renou, S. et. Al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of Hazardous Materials. V. 150. nº 3. p. 468-493.2008.

Ribas, M.M.F.; Cunha, M.E.; Cereda, M.P. Método de número mais provável para avaliação de grupos fisiológicos de microorganismos em digestão anaeróbia de água residuária de mandioca. Ambiência. Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, 5(3), 401-417, 2009.

RIES, K.; MARIA, G.; DUNSETH, R.G. *et al.* Ultimate Disposal of Phosphate from Waste Water by Recovery Fertilizer. U.S. Department of the Interior. Fed. Wat. Poll. Cont. Adminis. Phase I - Final Report. 1969. pp.5-154.

Rivas, J.F.; Beltran, F.; Carvalho, F.; Gimeno, O. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation and chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, B116(1-2), 95-102, 2004.

Rodrigues, F.S.F. Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré tratamento de lixiviado com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico. Dissertação de Mestrado. UFRJ/Engenharia Civil, 2004.

Santos, A.B.; Silva, A.D.G.; Cardoso, V.L. Tratamento de líquido percolado gerado em aterro sanitário por processo oxidativo avançado- processo foto-Fenton combinado ao processo biológico anaeróbio: Eficiência do reator CPC Compound Parabolic Concentrator. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Uberlândia, MG, 2009.

Santos, L.C.. A questão do lixo urbano e a geografia. Simpósio de Pós-Graduação em geografia do Estado de São Paulo. SIMPGEO-SP. VIII Seminário de Pós-Graduação em Geografia da Unesp. Rio Claro, 2008.

Santos, L.P. Estudo da eficiência da fotocatalise heterogênea com TiO_2 no tratamento de líquidos dos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2003.

SEA EESC/USP - Anais do I Simpósio de Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 6 a 8 de outubro de 2004.

Serafim, A.C.; Gussakov, K.C.; Silva F.; Sobrinho, G.D.; Pelegrini, R. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos.

Faculdades Integradas Claretianas. Rio Claro. SP. III Fórum de Estudos, 2003.

Silva, C.E.; Lange, L.C.; Ferreira, C.F.A.; Amaral, M.C.S.; Arthusa, P.P. Avaliação da composição orgânica de percolado submetido aos processos Fenton e Foto-Fenton. XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária Y Ambiental. Punta del Este – Uruguai, 2006.

Silva, C.L.. ENERGIA DO LIXO: uma avaliação do uso do biogás a partir de resíduos sólidos urbanos. IV Encontro Nacional da ANPPAS. Brasília, DF, 2008.

Silva, G.S. e Jardim, W.F.. Aplicação do método da carga máxima total diária total diária (CMTD) para a amônia no Rio Atibaia, Região de Campinas/Paulínia-SP. Scielo. Eng. Sanitária e Ambiental. Vol.12. Nº 2. Rio de Janeiro.2007.

Silva, M.M.M.. Ensaio de coagulação floculação da água residual afluente à ETAR de avis. Universidade nova de Lisboa. Dissertação de Mestrado. Lisboa, 2010.

Silva, S.M.C.P. Hassaka, A.L.; Fernandes, F. e Sobrinho, P.A.. Remoção prévia de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário visando posterior tratamento biológico. 24º Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental.2008.

Silva, T.C.F.. Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada. Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. www.cidades.gov.br.

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

Souto, G.D.B; POVINELLI, J.. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil, In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, 2007.

Souza, S.S.; Teixeira, G.F. Gestão social como caminho para a redefinição da esfera pública. Aterro sanitário: Um problema de Cruz das Almas. E.N.A. P.E.G.S. V Encontro Nacional de Pesquisadores em Gestão Social, Florianópolis/SC, 2011.

Tchobanoglous, Peavy e Rowe. Environmental Engineering, McGraw-Hill, 1985.

Teixeira, C.E.; Torves, J.C.; Finotti, A.R.; Marinho, F.A.M.; Teixeira, P.F. Estudos sobre a oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros brasileiros. Engenharia Sanitária e Ambiental, 14(1), 99-108, 2009.

Telles, C.A.S.. Processos com bancadas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação submetida ao COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Junho 2010.

Tolaymat, T.M.; Hater, R.B.G.; Barlaz M.A.; Bronson, P.B.; Powell, J. Evaluation of landfill gas decay constant for municipal solid waste landfills operated as bioreactors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(1), 91-97, 2010.

Yokoyama, L; Campos, J.C.; Moura, D.A.G.; Costa, A.P.M e Cardilo, L. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping, *Proceedings Sardinia 2009. Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. S. Margherita di Paula, Cagliari, Italy: 5 – 9 October, 2009 (a).*

Yokoyama, L.; Campos, J.C.; Silva, F.B.; Ferro, B.R.P.; Schilling, P.F.; Cardillo, L. Treatment of landfill leachate by combined processes. *Proceedings Sardinia 2009, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium. S. Margherita di Paula, Cagliari, Italy: 5 – 9 October, 2009 (b).*

Zhang,H.;Choi,H.J. e Huang, C.P.. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. B.125(2005).166-174.2005.

Zhang,H.;Choi,H.J. e Huang, C.P.. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*. B.136(2006).618-623.2006.

Zouboulis, A.; Chai, X-L.; Katsoyiannis, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, 70(1), 35-41, 2004.