



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE, ÁGUAS E SANEAMENTO



INARA OLIVEIRA DO CARMO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO
BIOLOGICAMENTE UTILIZANDO QUITOSANA E SULFATO DE
ALUMÍNIO COMO COAGULANTES**

Salvador, BA
2013

INARA OLIVEIRA DO CARMO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO PRÉ-TRATADO
BIOLOGICAMENTE UTILIZANDO QUITOSANA E SULFATO DE
ALUMÍNIO COMO COAGULANTES**

Dissertação apresentada a Escola Politécnica da
Universidade Federal da Bahia como requisito para
a obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente,
Águas e Saneamento

Orientadora: Profa. Dra. Louisa Wessels Perelo
Co-orientador: Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz

Salvador, BA
2013

N244 Nascimento, Inara Oliveira do Carmo

Avaliação do processo de coagulação-flocação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes / Inara Oliveira do Carmo Nascimento. – Salvador, 2013.

167f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Louisa Wessels Perelo.

Co-orientador: Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2013.

1. Lixiviação. 2. Aterro sanitário. I. Perelo, Louisa Wessels. II. Queiroz, Luciano Matos. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD.: 628.4



Inara Oliveira do Carmo Nascimento

**Avaliação do Processo de Coagulação-Flocação de Lixiviado
de Aterro Sanitário Pré-Tratado Biologicamente Utilizando
Quitosana e Sulfato de Alumínio como Coagulantes**

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Louisa Wessels Perelo
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Viviana Maria Zanta
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Liséte Celina Lange
Universidade Federal de Minas Gerais

Salvador
Junho/2013

DEDICATÓRIA

Aos que completam minha vida.

EPÍGRAFE

“Se, porém, algum de vós necessita de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente e nada lhes improvera; e será concedida.” Tiago 1:5 – Bíblia Sagrada

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Profs. Louisa Perelo e Luciano Queiroz, meus orientadores, pela competência, seriedade, atenção, motivação e conhecimentos transmitidos.

Aos professores Viviana Zanta, Elaine Cabral, Karen Pontes, Iara Brandão, Márcia Marinho, Patrícia Borja e Severino Filho pela dedicação e atenção prestadas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, Águas e Saneamento (MAASA-UFBA).

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento desta pesquisa e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), bem como a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela disponibilização da bolsa de mestrado

À Central de Logística Ambiental da Limpec - Limpeza Pública de Camaçari pela liberação das amostras de efluente.

À rede de pesquisas de tratamento de lixiviados (TRATALIX), principalmente ao grupo de pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais pelas diversas vezes que me prestaram esclarecimentos.

Ao Laboratório do Departamento Ambiental, especialmente a Thelma Soares da Rocha, pelos constantes esclarecimentos. E, ao Laboratório de Bioenergia e Catálise, especialmente a Louise Lins pela presteza dispensada.

Aos meus amigos, por compreenderem minha ausência e me reanimaram todas as vezes que precisei. Aos amigos do MAASA, especialmente Luciano Ferreira e Luiz Felipe Santana, pelos vários momentos de companheirismo. À minha companheira de pesquisa e amiga Ana Rosa Guedes, por ter sido minha auxiliadora em todos os momentos. E, aos meus queridos colegas de pesquisa Joana May, Marco Antônio, Gabriela Mendes, Paula Gois, Samara Fernanda, Nara Dantas, Ana Cecília e Gustavo Andrade, por colaborar com esse trabalho.

Aos meus pais, Lourival Nascimento e Josilene do Carmo, e meu irmão, Micael Oliveira, que me apoiaram em todo o tempo.

Por fim, agradeço ao meu Deus, por ter me dado sabedoria e paciência para concluir mais uma etapa da minha vida.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos.....	20
3	REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1	Disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários	21
3.2	Formação e composição do lixiviado de aterro sanitário	22
3.3	Potencial poluidor e necessidade de tratamento do lixiviado de aterro sanitário frente à legislação.....	27
3.4	Tratamentos físico-químicos aplicados ao lixiviado de aterro sanitário	31
3.4.1	Tratamento físico-químico por processo de coagulação-flocação	34
3.5	Testes ecotoxicológicos e seu uso como ferramenta de avaliação da eficiência do tratamento de lixiviados	55
4	MATERIAL E MÉTODOS	70
4.1	Descrição geral da pesquisa.....	70
4.2	Tratamento biológico, coleta, preservação e caracterização do efluente utilizado na pesquisa	72
4.2.1	Caracterização do efluente utilizado na pesquisa	73
4.3	Pós-tratamento físico-químico pelo processo de coagulação-flocação-sedimentação	75
4.3.1	Ensaios preliminares e exploratórios utilizando quitosana como coagulante	78
4.3.2	Ensaios preliminares e exploratórios utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	82
4.3.3	Estimativa de custo do processo de coagulação-flocação	85
4.4	Ensaios exploratórios de toxicidade aguda	86
4.4.1	Ensaio de toxicidade aguda com <i>Lemna minor</i>	87
4.4.2	Testes de toxicidade aguda com <i>Poecilia reticulata</i>	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1	Caracterização do lixiviado tratado biologicamente.....	89
5.2	Coagulação-flocação-sedimentação utilizando a quitosana como coagulante....	91
5.2.1	Coagulação-flocação-sedimentação utilizando o Sulfato de Alumínio como coagulante .	117
5.3	Avaliação da eficiência do tratamento físico-químico	129
5.3.1	Caracterização físico-química do lixiviado tratado por coagulação-flocação utilizando a quitosana e o sulfato de alumínio como coagulantes	129
5.3.2	Ensaios exploratórios de toxicidade aguda	133
5.4	Estimativa de custo do processo de coagulação-flocação utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes	141
6	CONCLUSÃO	143
7	REFERÊNCIAS	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Energia potencial de interação entre duas partículas coloidais iguais	35
Figura 2 - Testes manipulando apenas o pH das amostras sem adição de coagulante	37
Figura 3 - Estrutura química da quitosana.....	44
Figura 4 - Desenho da pesquisa.....	71
Figura 5 - Vista aérea do Aterro Sanitário Integrado Camaçari e Dias D'avila.....	72
Figura 6 - Aparelho Jar test utilizado nos ensaios de coagulação-flocação	75
Figura 7 - Fluxograma das atividades envolvidas no planejamento experimental	76
Figura 8 – Imagem representativa de <i>Lemna minor</i>	86
Figura 9 – Imagem representativa de <i>Poecilia reticulata</i>	87
Figura 10 – Eficiência de remoção da cor verdadeira e turbidez <i>versus</i> parâmetros de controle (concentração de quitosana e pH de coagulação)	92
Figura 11 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados ao nível de significância $\alpha = 0,10$ para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez	95
Figura 12 – Gráfico de efeitos principais para: a) eficiência de remoção da cor verdadeira; b) eficiência da remoção de turbidez	97
Figura 13 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados ao nível de significância $\alpha = 0,05$ para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez	99
Figura 14 – Gráficos de efeitos principais para: a) eficiência de remoção de cor verdadeira; b) eficiência de remoção de turbidez.....	101
Figura 15 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira	103
Figura 16 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez	105
Figura 17 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira	106
Figura 18 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) contorno para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira	108
Figura 19 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez	109
Figura 20 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de turbidez; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de turbidez	111
Figura 21 - Gráfico de contornos sobrepostos das variáveis respostas.....	112
Figura 22 - Efluente tratado por coagulação-flocação utlizando quitosana ($C = 960 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 8,5$)	114
Figura 23 - Gráfico de controle do processo para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez.....	115
Figura 24 - Volume de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando quitosana como coagulante	116
Figura 25 - Curva da altura de interface do lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando quitosana como coagulante em função do tempo.....	116

Figura 26 - Eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez versus parâmetros de controle (concentração de sulfato de alumínio e pH de coagulação)117	Figura 27 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira	120
Figura 28 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.....		122
Figura 29 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez		123
Figura 30 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de turbidez; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de turbidez		124
Figura 31 - Gráfico de contornos sobrepostos das variáveis respostas		125
Figura 32 - Gráfico de controle do processo: a) variável resposta eficiência de remoção da cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção da turbidez		127
Figura 33 - Curva de sedimentação de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio como coagulante		128
Figura 34 - Volume de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio como coagulante		128
Figura 35 - Representação gráfica da taxa de crescimento média específica observada em plantas aquáticas da espécie <i>Lemna minor</i> expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pós-tratado		135
Figura 36 - Representação gráfica do percentual de inibição da taxa de crescimento médio específico observado em plantas aquáticas da espécie <i>Lemna minor</i> expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pós-tratado		137
Figura 37 - Representação do percentual de inibição da produção de biomassa observado em plantas aquáticas da espécie <i>Lemna minor</i> expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pos-tratado.....		138
Figura 38 - Gráfico de probabilidade da mortalidade de peixes da espécie <i>Poecilia reticulata</i> expostos a diferentes concentrações de efluentes distintos (Tratado biologicamente: Trat_Bio; Pós-tratado com quitosana: P_Trat_Q; Pós-tratado com sulfato de alumínio: P_Trat_SA)		139

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparaçao entre os tratamentos físico-químicos aplicados ao lixiviado de aterro sanitário	33
Quadro 2 - Parâmetros investigados na pesquisa, seguidos de seus respectivos métodos e descrição	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviado de aterros sanitários.....	25
Tabela 2 - Características típicas dos lixiviados produzidos em alguns aterros brasileiros nas fases anaeróbia acetogênica e metanogênica	26
Tabela 3 - Valores máximos para padrões de lançamento de efluentes.....	29
Tabela 4 - Padrões para cursos d'água classe 2	30
Tabela 5 – Resumo de alguns trabalhos que aplicaram o processo de coagulação-flocação para remoção dos compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário	38
Tabela 6 - Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas residuárias	47

Tabela 7 - Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário58Tabela 8 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} utilizando quitosana como coagulante.....	79
Tabela 9 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^4 utilizando quitosana como coagulante	80
Tabela 10 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando quitosana como coagulante	81
Tabela 11 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do DCCR utilizando quitosana como coagulante.....	81
Tabela 12 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	83
Tabela 13 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^4 utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	84
Tabela 14 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	84
Tabela 15 - Variáveis de controle no nível inferior (-1,414), superior (+1,414) e médio (0) do DCCR utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	84
Tabela 16 – Faixa de variação e mediana dos parâmetros analisados durante a caracterização do lixiviado tratado biologicamente	90
Tabela 17 - Matriz experimental do planejamento Fatorial Fracionário 2^{6-2} e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez	94
Tabela 18 - Matriz experimental do planejamento fatorial completo 2^4 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez.....	98
Tabela 19 - Matriz experimental do planejamento experimental fatorial completo 2^2 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez.....	103
Tabela 20 - ANOVA para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.....	104
Tabela 21 - ANOVA para a variável resposta eficiência de remoção de turbidez	105
Tabela 22 - Matriz experimental do DCCR 2^2 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez	106
Tabela 23 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.....	107
Tabela 24 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de turbidez	109
Tabela 25 - Valores das variáveis de controle e das variáveis respostas estimados pela função <i>Response Optimizer</i> do programa MINITAB	113
Tabela 26 - Valores das variáveis respostas obtidos dos ensaios realizados com as variáveis de controle estimadas.....	113
Tabela 27 - Matriz experimental do Fatorial Completo 2^2 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez	119
Tabela 28 - Matriz experimental do DCCR 2^2 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez	120
Tabela 29 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.....	121

Tabela 30 - ANOVA para o modelo linear com interação entre os dois fatores referente à variável resposta eficiência de remoção de turbidez123Tabela 31 - Valores das variáveis de controle e das variáveis respostas estimados pela função <i>Response Optimizer</i> do programa MINITAB	125
Tabela 32 - Valores das variáveis respostas obtidos dos ensaios realizados com as variáveis de controle estimadas.....	126
Tabela 33 – Faixa de variação e mediana dos parâmetros analisados durante a caracterização dos efluentes tratados biologicamente e após o tratamento físico-químico	130
Tabela 34 - Caracterização físico-química dos efluentes usados nos testes de toxicidade aguda.....	133
Tabela 35 - Número de peixes mortos ao final de 96 h.....	139
Tabela 36 - Toxicidade expressa em percentual de CL ₅₀ dos efluentes	140
Tabela 37 - Dados relativos aos custos do processo de coagulação-flocação utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFNOR - Association Française de Normalisation

AGV - Ácidos graxos voláteis

ASTM - American Society for Testing and Materials

AWWA - American Water Works Association

BSA - Soro albumina bovina

C - Concentração

CE₂₀ - Concentração efetiva a 20%

CE₅₀ - Concentração efetiva média

CECR - Concentração do efluente no corpo receptor

CENO - Concentração de efeito não observado

CEO - Concentração de efeito observado

CIT - Carbono inorgânico total

CL₅₀ - Concentração letal média

COD - Carbono orgânico dissolvido

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT - Carbono orgânico total

CT - Carbono total

- CT - Coliformes termotolerantes
- DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
- DCCR - Delineamento composto central rotacional
- DIN - Deustches Institut für Normung
- DLVO - Derjagin e Landau, Verwey e Overbeek
- DQO - Demanda química de oxigênio
- EPA - Environmental Protection Agency
- ETE - Estação de tratamento de esgoto
- FT - Fator de toxicidade
- GD - Grau de desacetilação
- G_f - Gradiente de floculação
- G_{mr} - Gradiente de mistura rápida
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ISO - International Organization for Standardization
- LABDEA - Laboratório do Departamento Ambiental
- LABEC - Laboratório de Bioenergia e Catálise
- LABRE - Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes
- LEXSAN - Laboratório Experimental de Saneamento
- LIMPEC - Limpeza Pública de Camaçari
- NAT - Nitrogênio amoniacial total
- NI - Não informado
- NT - Nitrogênio total
- NTK - Nitrogênio total Kjeldhal
- OECD - Organisation for economic Co-operation and Development
- PAC - Policloreto de alumínio
- PNSB - Plano Nacional de Saneamento Básico
- PROSAB - Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
- RBS - Reatores em bateladas seqüenciais

RPM - Rotação por minuto

RSU - Resíduos sólidos urbanos

SST - Sólidos em suspensão total

ST - Sólidos totais

STV - Sólidos totais voláteis

TDH - Tempo de detenção hidráulica

T_f - Tempo de floculação

T_{mr} - Tempo de mistura rápida

TRATALIX – Rede de Pesquisa em Tratamento de Lixiviado

UAF - Unidade de atenuação de formazina

UASB - Upflow anaerobic sludge blanket

UFBA - Universidade Federal da Bahia

UNT - Unidade nefelométrica de turbidez

UT - Unidade tóxica

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial da presente obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

Nome do Autor: Inara Oliveira do Carmo Nascimento

Assinatura do autor: Inara Oliveira do Carmo Nascimento

Instituição: Universidade Federal da Bahia

Local: Salvador, Ba

Endereço: Rua Aristides Novis, 02 - 4º andar, Federação - Salvador-BA - CEP. 40210-630

E-mail: nara.ocn@gmail.com

RESUMO

Os lixiviados de aterros sanitários apresentam elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes, que não permitem seu descarte no meio ambiente sem tratamento prévio. Como alternativa complementar ao tratamento biológico desse efluente, diferentes processos físico-químicos têm sido desenvolvidos para reduzir as concentrações de matéria orgânica recalcitrante presentes nos lixiviados de aterro sanitário. Para tanto, a presente pesquisa buscou avaliar a eficiência do processo de coagulação-flocação quanto à remoção dessa matéria orgânica presente em lixiviado pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. Durante a realização dos ensaios, o efluente coletado de um sistema de lodo ativado operado em bateladas seqüenciais em escala piloto, instalado na área do Aterro Sanitário Integrado Camaçari e Dias D'avila, foi submetido ao tratamento físico-químico com os coagulantes quitosana e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$) em equipamento de testes de jarros. Para avaliar a eficiência do processo físico-químico, foi aplicada a metodologia estatística de planejamento experimental, a fim de obter as melhores condições de processo que fornecessem eficiências de remoção significativas da matéria orgânica recalcitrante por meio dos parâmetros cor verdadeira e turbidez. Posteriormente, foram realizados alguns ensaios de toxicidade aguda com *Lemna minor* e *Poecilia reticulata*. Os resultados mostraram que, nas faixas testadas, apenas as variáveis de controle concentração de coagulante (C) e o valor do pH de dosagem foram significativas para o processo, uma vez que as condições de mistura (G_{mr} , G_f , T_{mr} e T_f) não influenciaram nas variáveis respostas. Utilizando a quitosana como coagulante, alcançou-se valores médios de eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez iguais a 73% e 94%, respectivamente, com dosagem de 480 mg.L^{-1} e valor de pH 8,5. Quanto ao uso do coagulante químico, foram alcançados valores médios de eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez iguais a 87% e 93%, respectivamente, com dosagem de $146 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e valor de pH 8,5. Após os ensaios ecotoxicológicos, constatou-se que o efluente pós-tratado utilizando quitosana foi mais tóxico aos organismos aquáticos.

Palavras-Chave: lixiviado, aterro sanitário, tratamento físico-químico, coagulação-flocação-sedimentação, quitosana, sulfato de alumínio.

ABSTRACT

The landfill leachate presents high concentrations of ammonia nitrogen, organic matter biodegradable and recalcitrant compounds, which do not allow its discharge to the environment without previous treatment. As a complementary alternative to the biological treatment of this effluent, different physical-chemical processes have been developed to reduce the concentrations of recalcitrant organic matter presents in the landfill leachate. Therefore, the present research aimed to evaluate the efficiency of coagulation-flocculation to removal of this organic matter presents in biologically treated leachate using chitosan and aluminium sulfate as coagulants. During the tests, the effluent collected of pilot-scale sequence batch activated sludge reactor, installed at the area of Camaçari and Dias D'Avila Integrated Landfill, was subjected to physical-chemical treatment with chitosan and aluminium sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) coagulants into jar test apparatus. Later, some acute toxicity tests were carried with *Lemna minor* and *Poecilia reticulata*. To evaluate the efficiency of physical-chemical process, it was applied to the statistical methodology of experimental design, in order to get the best process conditions that provide significant removal efficiencies of recalcitrant organic matter by true color and turbidity parameters. The results showed that in the tested intervals, only the coagulant concentration (C) and pH control variables were significant for the process, since the mixing conditions (G_{fm} , G_f , and T_{fm} e T_f) did not affect the response variables. Using chitosan as a coagulant, it was reached mean values of true color and turbidity removal efficiency equal to 73% and 94%, respectively, at dosages of 480 mg L^{-1} and pH 8.5. In relation to the use of chemical coagulant, it was reached mean values of true color and turbidity removal efficiency equal to 87% and 93%, respectively, with dosages of $146 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{g}^{-1}$ and pH 8.5. After the ecotoxicological tests, it was found that the post-treated effluent using chitosan was the most toxic to aquatic organisms.

Keywords: leachate, landfill, physical-chemical treatment, coagulation-flocculation-sedimentation, chitosan, aluminium sulfate.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) realizada no ano de 2008 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (BRASIL, 2010a), aproximadamente, 168 mil toneladas de resíduos sólidos produzidos por dia são destinadas aos aterros sanitários.

Ao longo do tempo, essa massa de resíduos disposta nos aterros passa por transformações de natureza química, física e biológica. A combinação dessas transformações conduz à geração de compostos orgânicos e inorgânicos, que, juntamente com a água de chuva que infiltra na massa aterrada, microrganismos e outros materiais biológicos, produz um líquido de cor escura, odor desagradável, altamente poluidor, de composição variada e complexa, denominado lixiviado de aterro sanitário.

O lixiviado é basicamente composto por material orgânico dissolvido, ácidos graxos voláteis, compostos recalcitrantes, macro componentes orgânicos, e, eventualmente, metais pesados e compostos xenobióticos (KJELDSEN *et al.*, 2002). Ao atingir o lençol freático ou as águas superficiais, estas substâncias podem afetar todo o ecossistema aquático e, até mesmo, os seres humanos e animais que fazem uso dessas águas.

Diante disso, diferentes técnicas de tratamento têm sido desenvolvidas nos últimos anos para minimizar os contaminantes tóxicos presentes no lixiviado, cumprindo exigências legais que se apresentam cada vez mais restritivas.

No Brasil, a Resolução nº. 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011) estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento, desde que obedeçam aos padrões e condições pré-estabelecidos e não possua potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos presentes no corpo d'água.

Para remover a maior parte da matéria orgânica biodegradável e do nitrogênio amoniacal, os sistemas biológicos, devido ao baixo custo e larga aplicabilidade, têm sido amplamente utilizados. Entretanto, para o tratamento de águas residuárias que apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica recalcitrante, o tratamento biológico requer tratamento complementar por processos físico-químicos.

O processo de coagulação-flocação-sedimentação pode ser empregado como alternativa de pós-tratamento para a remoção dos compostos recalcitrantes que não foram removidos pelo tratamento biológico. Contudo, os coagulantes químicos comumente usados nesse tipo de processo, como sulfato de alumínio, têm levantado alguns questionamentos de ordem ambiental por causa de sua natureza química.

Pesquisas mostram que as elevadas dosagens requeridas com o uso desses coagulantes proporcionam o aumento da quantidade de lodo químico não biodegradável produzido e/ou aumento da concentração de metais no efluente tratado, que por sua vez conduzem ao aumento da sua toxicidade. Dessa forma, aos poucos, os coagulantes naturais têm constituído uma alternativa viável ao uso dos coagulantes químicos.

Um dos mais promissores polímeros orgânicos de natureza catiônica que tem sido aplicado é a quitosana. Entretanto, pouco se sabe acerca da utilização deste biopolímero no tratamento de águas residuárias, principalmente de lixiviado de aterro sanitário. Devido a essa lacuna de conhecimento, a rede de Tratamento de Lixiviado (TRATALIX) contempla o presente projeto de pesquisa entre outros temas relativos ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Esta pesquisa pretende responder à seguinte questão:

- O processo de coagulação-flocação utilizando o coagulante quitosana é uma alternativa de pós-tratamento eficiente para remover a matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente?

Assim, as hipóteses desta dissertação são:

- O pós-tratamento por processo de coagulação-flocação utilizando a quitosana apresentará resultados satisfatórios quanto à eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente.
- O emprego da quitosana como coagulante permitirá a obtenção de um efluente com características físico-químicas e toxicológicas que atendam as condições e padrões previstos na resolução CONAMA 430/2011.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do processo de coagulação-flocação quanto à remoção de matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter o par dosagem de coagulante x valores de pH e as condições de mistura adequados para remoção da matéria orgânica recalcitrante;
- Comparar a eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante do efluente após o tratamento físico-químico com sulfato de alumínio e quitosana como coagulantes.
- Determinar a toxicidade aguda do efluente tratado biologicamente e após o tratamento físico-químico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários

Segundo a Lei nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010b), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, definem-se resíduos sólidos como,

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.” (BRASIL, 2010b, art. 3º, XVI).

Para efeitos desta Lei, os resíduos sólidos, classificados quanto à origem, podem ser denominados resíduos domiciliares, resíduos de limpeza urbana, resíduos urbanos, resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, resíduos dos serviços públicos de saneamento básico, resíduos industriais, resíduos de serviços de saúde, resíduos da construção civil, resíduos agrossilvopastoris, resíduos de serviços de transportes e resíduos de mineração.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são definidos como aqueles oriundos de atividades domésticas em residências urbanas e de serviços de limpeza urbana, como varrição, limpeza de logradouros e vias públicas (BRASIL, 2010b).

De acordo com a PNSB (BRASIL, 2010a), o Brasil produz cerca de 260 mil toneladas de RSU por dia. Dessa quantidade gerada, 17,6% são dispostos a céu aberto (lixões), 15,7% em aterro controlado, 64,6% em aterro sanitário, 0,02% seguem para vazadouros em áreas alagadas ou alagáveis, 0,6% para a unidade de compostagem de resíduos orgânicos, 1,2% para a unidade de triagem de resíduos recicláveis, 0,03% para a unidade de tratamento por incineração e 0,24% em outras formas de disposição.

Apesar da maior quantidade de RSU ser disposta em aterros sanitários, os lixões ainda representam o destino final desses resíduos em 50,8% dos municípios brasileiros. Entre as regiões brasileiras, o Nordeste (89,3%) e o Norte (85,5%) registraram as maiores proporções de municípios que destinavam seus resíduos aos

lixões, enquanto o Sul (15,8%) e o Sudeste (18,7%) apresentaram os menores percentuais. Paralelamente, houve uma expansão no destino dos resíduos para os aterros sanitários, solução mais adequada, que passou de 17,3% dos municípios, em 2000, para 27,7%, em 2008 (BRASIL, 2010a).

O aterro sanitário é a forma de disposição mais viável à realidade brasileira, tanto pelo ponto de vista técnico, quanto econômico. Suas características construtivas conseguem minimizar riscos à saúde pública e os impactos ambientais provenientes do gás e lixiviado gerados (GOMES, 2009), como: contaminação de águas subterrâneas e superficiais, solo e ar (CASTILHOS JUNIOR, 2006; KJELDSEN *et al.*, 2002; KURNIAWAN *et al.*, 2010).

Contudo, o aterro sanitário deve ser adotado em concordância com outras estratégias de gestão de resíduos que enfatizam a redução de resíduos, a reciclagem e o desenvolvimento sustentável (UNEP, 2005). Contrera (2008) sugere que programas de coleta seletiva sejam intensificados a fim de reduzir o volume de resíduos aterrado, seguindo para o aterro somente aqueles resíduos que não podem ser reciclados, ou seja, os rejeitos.

Deve-se ter em vista que, apesar dos aterros sanitários serem considerados uma solução adequada para a destinação dos resíduos, os subprodutos gerados nos aterros, tais como lixiviado e biogás, precisam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma correta, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízo ao ar, solo e águas subterrâneas e superficiais.

3.2 Formação e composição do lixiviado de aterro sanitário

Após o aterramento a massa de resíduos passa por processos de transformações físico-químicas e biológicas decorrentes da decomposição da matéria orgânica que resulta na produção de lixiviado e do biogás.

A decomposição biológica dos RSU aterrados ocorre primeiramente por processos aeróbios e predominantemente por processos anaeróbios, que podem ser divididos em três estágios denominados: decomposição aeróbia, decomposição anaeróbia acetogênica e decomposição anaeróbia metanogênica.

No primeiro estágio, onde predomina a decomposição aeróbia, os microrganismos aeróbios são os responsáveis pela decomposição da matéria orgânica constituinte do resíduo (CASTILHOS JUNIOR, 2003). É um estágio relativamente curto, onde o oxigênio é rapidamente consumido por esses microrganismos. Durante essa fase, a temperatura do aterro eleva-se acima da temperatura ambiente, exceto nas áreas onde o resíduo está compactado, devido à baixa disponibilidade de oxigênio (WILLIAMS, 2005). Gás carbônico, água e sais são gerados como produtos finais (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Com a redução do oxigênio, inicia-se o segundo estágio denominado de degradação anaeróbia acetogênica. As bactérias anaeróbias facultativas, por meio de hidrólise, convertem o material orgânico particulado em compostos orgânicos dissolvidos de menor peso molecular (CASTILHOS JUNIOR, 2006). Estes compostos penetram no interior das células bacterianas, onde são metabolizados em ácidos orgânicos, alcoóis, amônia, hidrogênio e gás carbônico (BOZKURT, MORENO e NERETNIEKS, 2000; CASTILHOS JUNIOR, 2003), que são excretados das células destas bactérias, servindo de substratos para as bactérias acetogênicas (KJELDSEN *et al*, 2002; CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Segundo Williams (2005), as bactérias acetogênicas convertem os ácidos orgânicos a ácido acético, gás carbônico e hidrogênio. Os ácidos produzidos e o gás carbônico se misturam com a água que percola pela massa de resíduos sólidos, conferindo à mesma, como consequência da redução do pH do meio (4–6), caráter ácido (CASTILHOS JUNIOR, 2003; SILVA, 2009). A redução dos valores de pH contribui para dissolução da matéria inorgânica e o aparecimento de maus odores, com a liberação de gases como o gás sulfídrico (KJELDSEN *et al.*, 2002; CASTILHOS JUNIOR, 2003). O lixiviado gerado no final desse estágio é caracterizado pela elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

No terceiro estágio, os microrganismos estritamente anaeróbios, denominados *archaea* metanogênicas, consomem os compostos orgânicos simples, formados na fase anterior, convertendo-os em gases, principalmente metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). O valor do pH é elevado, favorecendo a atividade das *archaea* e a redução da solubilidade de compostos inorgânicos. Sob tais condições, substâncias de difícil degradação biológica, como os ácidos fúlvicos e húmicos, acumulam-se no lixiviado (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

Pohland e Harper (1985) propõem, ainda, a existência de mais um estágio, denominado de maturação final. Durante este estágio, a taxa de decomposição das *archaeas* metanogênicas pode diminuir devido à redução de substrato, diminuindo consequentemente a produção dos gases. Aos poucos, o oxigênio e espécies oxidadas podem reaparecer e, assim, o material orgânico mais resistente à biodegradação poderá ser convertido a substâncias húmicas.

Dessa forma, o lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido resultante da combinação entre a água de chuva que infiltra na camada de cobertura do aterro, a água inerente ao próprio resíduo, substâncias orgânicas e inorgânicas provenientes da decomposição biológica da massa de resíduos (GOMES, 2009), microrganismos e outros materiais biológicos (MANNARINO; FERREIRA; MOREIRA, 2011).

As características qualitativas e quantitativas do lixiviado produzido em aterros dependem de fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrológicos (escoamento superficial, infiltração e recirculação do lixiviado), geológicos (topografia e geologia), características dos resíduos (composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, grau de estabilização, entre outros), características da camada de cobertura (umidade inicial, vegetação e declividade) e fatores relativos ao tipo de operação (características de permeabilidade do aterro, idade e profundidade do aterro) (CASTILHOS JUNIOR, 2003; GOMES, 2009). Por isso, a composição do lixiviado pode variar de um local para o outro, como também em um mesmo aterro, ao longo de sua vida e entre épocas do ano.

De forma particular, a idade do aterro sanitário (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008; CASTRILLÓN L. *et al.*, 2010) e o grau de estabilização dos resíduos sólidos dispostos (LO, 1996; ZYIANG, 2009; LEE, NIKRAZ e HUNG, 2010) influenciam significativamente na composição do lixiviado gerado. A Tabela 1 mostra a relação entre os principais valores dos parâmetros de caracterização de diferentes tipos de lixiviado com a idade dos aterros sanitários de origem.

Tabela 1 - Caracterização de diferentes tipos de lixiviado de aterros sanitários

Tipo de Lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade do aterro (anos)	<1	1-5	>5
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DBO/DQO	0,6-1,0	0,3-0,6	0-0,3
DBO/ (g O ₂ .L ⁻¹)	>10	10-1,5	<1,5
DQO/ (g O ₂ .L ⁻¹)	>15	3-15	<3
N-NH ₃ / (mg.L ⁻¹)	<400	NA	>400
COT/DQO	<0,3	0,3-0,5	>0,5
Nitrogênio Total Kjeldahl/ (g.L ⁻¹)	0,1-2	NA	NA
Metais pesados/ (mg.L ⁻¹)	>2	<2	<2

*NA= não avaliado.

Fonte: Kurniawan, Lo e Chan, 2006.

Entre os parâmetros apresentados na Tabela 1, a razão DBO/DQO, apesar de suas limitações, pode ser usada como indicativo de tratabilidade ou de biodegradabilidade do lixiviado. Embora a DBO possa apresentar resultados pouco confiáveis para esse efluente, levando à implantação de sistemas e à determinação de eficiências de tratamento sub ou superestimados (GOMES, 2009).

Outro parâmetro que pode ser usado para determinar o grau de estabilização da massa de resíduos aterrada é o pH (LO, 1996), visto que em processos de biodegradação anaeróbia o desenvolvimento dos microrganismos está diretamente relacionado às faixas de pH que predominam em cada estágio.

Nos aterros mais jovens, a relação DBO/DQO de lixiviado é alta, indicando a presença de maior quantidade de matéria orgânica biodegradável, e o pH do meio é ácido (< 6,5), característico do lixiviado produzido no estágio de decomposição anaeróbia acetogênica. Porém, em aterros antigos, onde a massa de resíduos já está praticamente estabilizada, a relação DBO/DQO do lixiviado cai e o pH do meio se encontra pouco acima da faixa neutra (>7,5), próprio do lixiviado gerado no estágio de decomposição anaeróbia metanogênica. Segundo Kjeldsen *et al.* (2002), o consumo de ácidos orgânicos simples pelos microrganismos estritamente anaeróbios que ocorre neste estágio, sugere um lixiviado com baixas concentrações desses ácidos e quantidades relativamente altas de combinações entre ácidos húmicos e fúlvicos.

A Tabela 2, compilada por Souto (2009), apresenta as características típicas dos lixiviados produzidos em alguns aterros brasileiros nos estágios de decomposição anaeróbia acetogênica e metanogênica.

Tabela 2 - Características típicas dos lixiviados produzidos em alguns aterros brasileiros nas fases anaeróbia acetogênica e metanogênica

Variável	Fase acetogênica		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade total/ (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	170	32 000	125	20 200
Turbidez/ (UNT)	100	540	0,02	620
Condutividade/ (µS.cm ⁻¹)	230	45 000	100	45 000
DBO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	1,0	55 000	3,0	17 200
DQO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	90	100 000	20	35 000
NTK / (mg N.L ⁻¹)	1,7	3 000	0,6	5 000
N-NH ₃ / (mg N.L ⁻¹)	0,07	2 000	0,03	3 000
N-NO ₂ / (mg.L ⁻¹)	ND	ND	ND	70
N-NO ₃ / (mg.L ⁻¹)	ND	45	ND	270
P-total/ (mg P.L ⁻¹)	ND	260	ND	80
Cloreto/ (mg.L ⁻¹)	275	4 700	20	6 900
ST/ (mg.L ⁻¹)	400	45 000	200	29 000
STV/ (mg.L ⁻¹)	78	26 700	75	20 000
SST/ (mg.L ⁻¹)	10	7 000	7,0	12 400
Fe total/ (mg.L ⁻¹)	ND	1 400	0,01	720
Cd total/ (mg.L ⁻¹)	ND	0,1	ND	0,6
Cu/ (mg.L ⁻¹)	ND	0,8	ND	2,9
Cr/ (mg.L ⁻¹)	ND	1,2	ND	1,0
Mn total/ (mg.L ⁻¹)	ND	11,5	ND	30
Ni/ (mg.L ⁻¹)	ND	6,5	ND	1,4
Zn/ (mg.L ⁻¹)	ND	7,0	ND	35
Pb total/ (mg.L ⁻¹)	ND	1,3	ND	6,7
CT/ (NMP.100ml ⁻¹)	200	5 107	ND	2 108

ND = abaixo do limite de detecção; NTK = Nitrogênio Total Kjeldahl; NAT = Nitrogênio Ammoniacal Total; ST = Sólidos Totais; STV = Sólidos Totais Voláteis; SST = Sólidos em Suspensão Totais; CT = Coliformes Termotolerantes.

Fonte: adaptado de Souto (2009).

Diante das informações apresentadas por Souto (2009) e do que se observa em outros trabalhos (REINHART e AL-YOUSFI, 1996; ÇEÇEN e GURSOY, 2000; ROBINSON, 2007; CASTRILLÓN *et al.*, 2010), torna-se difícil definir um lixiviado típico de aterro sanitário devido à variabilidade que sua composição exibe.

Dessa forma, o lixiviado pode ser caracterizado como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes (KJELDSEN *et al.*, 2002): material orgânico dissolvido, ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos; macro componentes inorgânicos (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH⁴⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO³⁻); metais pesados (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺); e, compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros).

Ao atingir o lençol freático ou as águas superficiais, as substâncias poluentes presentes no lixiviado podem afetar a comunidade aquática animal e vegetal e os seres humanos que se utilizam destas águas (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

3.3 Potencial poluidor e necessidade de tratamento do lixiviado de aterro sanitário frente à legislação

De acordo com Mannarino, Ferreira e Moreira (2011), o potencial poluidor do lixiviado está ligado principalmente aos elevados teores de carga orgânica e nitrogenada que contêm e à presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão que possuem características tóxicas.

De acordo com Vaz (2009), substâncias coloidais resultantes dos processos de decomposição da matéria orgânica e da presença de íons metálicos naturais como ferro e manganês podem suprimir os processos fotossintéticos nos cursos d'água. Além disso, já foi comprovado que os materiais dissolvidos são precursores de substâncias potencialmente carcinogênicas.

Abu-Rukah e Al-Kofahi (2001) investigaram a qualidade das águas subterrâneas a partir de onze poços instalados na área do aterro El-Akader, norte da Jordânia, e áreas adjacentes. Os parâmetros físico-químicos analisados indicaram que as amostras de água coletadas dos poços distantes 1,8; 2,1; 4,0 e 5,0 km do aterro excediam os limites estipulados pelo padrão Jordaniano para qualidade de água potável. Enquanto, as amostras coletadas dos poços distantes 1,8; 2,6; 3,0; 4,0 e 4,5 km do aterro, foram consideradas inadequadas para irrigação por apresentarem resultados acima do recomendável para condutividade elétrica, $1000 \mu\text{s.cm}^{-1}$, e, somado a isto, valores de cloreto, bicarbonato e nitrato muito próximos dos valores legislados pela Jordânia, 200 mg.L^{-1} , 125 a 350 mg.L^{-1} e 50 mg.L^{-1} , respectivamente.

No trabalho realizado por Schueler (2005), cinco poços foram instalados próximos à área do aterro do município de Pacarambi, Rio de Janeiro, para investigar a contaminação de águas subterrâneas pelo lixiviado. Os resultados mostraram que a maioria das amostras de água coletadas nos poços 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram valores de ferro, manganês e nitrogênio amoniacial mais altos que o permitido pela portaria brasileira nº 518 do Ministério da Saúde de 2004 para consumo humano, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. As amostras também apresentaram

elevadas concentrações de cádmio, acima do valor máximo permitido pela portaria (0,005 mg.L⁻¹).

Vários autores confirmaram por meio de ensaios de toxicidade com organismos-teste, o perigo potencial dos lixiviados produzidos em aterros sanitários (BERNARD *et al.*, 1996; BAUN *et al.*, 1999; SISINNO *et al.*, 2000; SILVA, 2002; BLOOR, BANKS, KRIVTSOV, 2005; SANG e LI, 2004; KOSHY, *et al.*, 2007; MANNARINO, 2010; THEEPHARAKSAPAN *et al.*, 2011).

Baun *et al.* (1999) relataram aumento da toxicidade de amostras de água subterrânea coletadas nas proximidades de dois aterros na Dinamarca, à 15m do aterro Grindsted (CE₂₀ de 170 ml.L⁻¹ teste algal e CE_{20[48h]} de 180 ml.L⁻¹ com a imobilização de *D. magna*) e à 10 m do aterro Vejen (CE₂₀ de 330 ml.L⁻¹ teste algal e CE_{20[48h]} de 130 ml.L⁻¹ com a imobilização de *D. magna*).

Os resultados obtidos por Silva (2002) evidenciaram, após 48 h de exposição, toxicidade elevada do lixiviado proveniente do aterro Metropolitano de Gramacho para todos os organismos testados (*Artemia salina*, *Daphnia similis*, *Brachydanio rerio* e bactéria luminescente *Vibrio fisheri*). De acordo com a autora, os organismos de água doce foram os mais afetados. Os resultados dos testes expressaram toxicidade muito elevada para os organismos *Brachydanio rerio* (CL₅₀ 2,24%) e *Daphnia similis* (CL₅₀ 2,26%).

Sisinno *et al.* (2000) confirmaram elevada toxicidade aguda nas primeiras 24 h em amostras de lixiviado bruto por meio de testes de toxicidade aguda com peixes zebra (*Brachydanio rerio*).

Theepharaksapan *et al.* (2011) realizaram ensaios de toxicidade aguda para as amostras de lixiviado jovem e estabilizado coletadas no aterro de Bangkok, Tailândia. Os resultados mostraram que o lixiviado jovem foi mais tóxico que o estabilizado para todos os organismos testados.

Face aos problemas de saúde pública e a preservação de mananciais, padrões e normas restritivas têm sido regulamentados por órgãos ambientais no que se refere ao lançamento de efluentes em corpos d'água.

A Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 13 de Maio de 2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de

2005 do CONAMA, e substitui a Resolução CONAMA 397, de 3 de Abril de 2008, estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora, inclusive “os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem [...]” (§ 1º, art. 16), só poderão ser lançados no corpo d’água, após o tratamento e desde que obedeçam as condições e padrões previstos no artigo 16.

Algumas condições de lançamento de efluentes presentes na resolução são: pH entre 5 e 9; materiais sedimentáveis até 1 mL.L^{-1} em teste de 1 hora em cone *Imhoff*, e nos casos em que o lançamento é realizado em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes; e, remoção mínima de 60% de DBO, exceto na iminência de estudos de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor. A Tabela 3 apresenta alguns valores máximos para padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 3 - Valores máximos para padrões de lançamento de efluentes

Parâmetro	Valores Máximos
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg N.L. ⁻¹
Zinco total	5,0 mg Zn.L. ⁻¹
Chumbo total	0,5 mg Pb.L. ⁻¹
Cádmio total	0,2 mg Cd.L. ⁻¹
Cianeto total	1,0 mg CN.L. ⁻¹
Cobre dissolvido	1,0 mg Cu.L. ⁻¹
Ferro dissolvido	15,0 mg Fe.L. ⁻¹
Manganês dissolvido	1,0 mg Mn.L. ⁻¹
Sulfeto	1,0 mg S.L. ⁻¹
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg C ₆ H ₅ OH.L. ⁻¹

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011).

Além dos padrões de lançamento pré-estabelecidos, a Resolução CONAMA 430/2011(Brasil, 2011) menciona que o efluente não deve causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, conforme critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Esses critérios devem se basear nos resultados de ensaios ecotoxicológicos, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

Ainda segundo essa Resolução, na ausência desses critérios, para efluentes lançados em corpos receptores de Classe 2 tem-se estabelecido que a concentração do efluente no corpo receptor (CECR) deve ser menor ou igual à

concentração de efeito não observado (CENO) de pelo menos dois níveis tróficos quando for realizado ensaio ecotoxicológico crônico. Quando for realizado ensaio ecotoxicológico agudo, a CECR deve ser menor ou igual ao valor da concentração letal mediana (CL_{50}) dividida por 10, ou menor ou igual a 30 dividido pelo fator de toxicidade (FT).

O lançamento de efluentes em um determinado corpo receptor, deve observar, também, os padrões referentes à classe de enquadramento do curso d'água em questão. O artigo 42 da Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que “enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2 (...)", classe de água que, geralmente, são lançados os efluentes. Algumas condições aplicadas às águas doces de classe 2 presentes na resolução são: cor verdadeira até 75 mg Pt.L^{-1} e turbidez até 100 UNT. A Tabela 4 apresenta os padrões estabelecidos para cursos d'água classe 2, para parâmetros, normalmente, observados nos lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 4 - Padrões para cursos d'água classe 2

Parâmetro	Valores Máximos
Nitrogênio amoniacial total	3,7 mg N.L ⁻¹ , para pH ≤ 7,5 2,0 mg N.L ⁻¹ , para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg N.L ⁻¹ , para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg N.L ⁻¹ , para pH > 8,5
DBO	Até 5,0 mg O ₂ .L ⁻¹
Nitrato	10,0 mg N.L ⁻¹
Nitrito	1,0 mg N.L ⁻¹
Fósforo total	
a) ambientes lênticos	Até 0,03 mg P.L ⁻¹
b) ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico	Até 0,05 mg.L ⁻¹
Lítio total	2,5 mg.L ⁻¹
Cádmio total	0,001 mg Cd.L ⁻¹
Chumbo total	0,01 mg Pb.L ⁻¹
Cromo total	0,05 mg Cr.L ⁻¹
Ferro dissolvido	0,3 mg Fe.L ⁻¹
Zinco Total	0,18 mg Zn.L ⁻¹

Fonte: Adaptado da Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

Diante dos problemas ambientais e de saúde pública, bem como dos restritivos padrões de lançamento preconizados na legislação ambiental brasileira, faz-se necessário a coleta e o tratamento do lixiviado gerado nos aterros sanitários.

3.4 Tratamentos físico-químicos aplicados ao lixiviado de aterro sanitário

Os tratamentos físico-químicos podem ser aplicados como etapa que antecede o tratamento biológico de lixiviados “jovens”, geralmente para remoção das elevadas cargas de nitrogênio amoniacal, ou no pós-tratamento, como etapa de polimento final ao tratamento biológico de lixiviados estabilizados (KANG, SHIN e PARK, 2002), para remoção de compostos recalcitrantes (OZTURK *et al.*, 2003; KURNIAWAN, LO e CHAN, 2006; RENOU *et al.*, 2008; GOMES, 2009; ZIYANG *et al.*, 2009).

Segundo Silva (2002), a recalcitrância está associada à dificuldade ou impossibilidade de degradação biológica de algumas substâncias químicas na natureza. Dentre os diversos fatores que podem dificultar ou impossibilitar a biodegradação, cita-se: a estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos, a ação tóxica de compostos químicos sobre os microrganismos responsáveis pela degradação e as interações entre compostos químicos que geram produtos não acessíveis à degradação biológica.

Tratando-se de lixiviado de aterro sanitário, alguns autores (KANG, SHIN e PARK, 2002; ZOUBOULIS, CHAI e KATSOYIANNIS, 2004; AZIZ *et al.*, 2007b; WU *et al.*, 2011) comprovaram que a recalcitrância está associada, principalmente, à presença de compostos com elevada massa molecular que apresentam estruturas complexas como as substâncias húmicas.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), as substâncias húmicas originam-se da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica. São substâncias constituídas de uma mistura heterogênea de compostos, cujas frações possuem uma série de moléculas de tamanhos diferentes, onde a maioria não apresenta a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição.

As principais frações utilizadas para descrever os componentes húmicos são ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas. O ácido húmico é a fração solúvel em meio alcalino, porém insolúvel em meio ácido; o ácido fúlvico é a fração que, após solubilização em álcali, se mantém solúvel a qualquer valor de pH; e, a humina é insolúvel em qualquer condição de pH.

Vale ressaltar que as substâncias húmicas são as principais responsáveis por conferir cor ao lixiviado, o que explica o fato desta diminuir com a redução do pH, como observado por Aziz *et al.* (2007b) e Amaral (2009).

Kurniawan *et al.* (2010a) mencionam que a matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviado de aterro sanitário, pode ser removida por diferentes processos físico-químicos, como coagulação-flocação, precipitação química, oxidação química (processos de oxidação avançada), filtração em membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração), osmose inversa, adsorção de carvão ativado, troca iônica e tratamento eletroquímico. Embora alguns desses processos se mostrem eficientes, eles possuem uma ou outra limitação, seja de ordem prática ou econômica, como pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1 - Comparação entre os tratamentos físico-químicos aplicados ao lixiviado de aterro sanitário

Tipo de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Referências
Coagulação-flocação	Processo simples, baixo custo em relação aos outros processos, boas eficiências de remoção e fácil implementação local.	Aumento da produção de lodo e do custo operacional devido ao elevado consumo de coagulantes químicos.	Tatsi, <i>et al.</i> , 2003; Kurniawan, Lo e Chan, 2006.
Precipitação química	Alta capacidade de remoção de compostos recalcitrantes e simplicidade operacional.	Elevadas dosagens de precipitante, aumento do pH e dureza do efluente, produção de lodo e consequente aumento no custo de disposição do lodo	Tatsi <i>et al.</i> , 2003; Kurniawan, Lo e Chan, 2006; Gomes, 2009.
Processos de oxidação avançada	Não geram subprodutos sólidos (lodo), com exceção do Fenton, e não há transferência de fase do poluente.	Custos de operação e processo elevados; formação de subprodutos de reação que podem ser tóxicos.	Metcalf e Eddy, 2003; Renou <i>et al.</i> , 2008; Moravia, 2010.
Microfiltração	Não há necessidade de produtos químicos no tratamento; permite realizar a separação seletiva de substâncias; qualidade do efluente final torna possível o reuso; plantas compactas e automatizadas.	Funciona como etapa de polimento para outro processo de filtração com membrana.	Lapolli <i>et al.</i> , 1998; Renou <i>et al.</i> , 2008; Moravia, 2010; Motta <i>et al.</i> , 2010.
Ultrafiltração		Custo e aplicabilidade limitada devido à incrustação da membrana	
Nanofiltração		Custo e requer pressão mais baixa do que no processo de osmose inversa.	
Osmose inversa		Baixa retenção de moléculas pequenas, incrustação da membrana e consumo elevado de energia.	
Adsorção por carbono ativado	A remoção de sabor e odor dos efluentes viabiliza o reuso.	Regeneração constante da coluna de carbono ativado e o custo elevado do carbono ativado granulado (CAG), geralmente, limitam a aplicação em países em.	Metcalf e Eddy, 2003; Kurniawan, Lo e Chan, 2006.
Troca iônica	Custos baixos do processo e agentes químicos regenerantes e necessidade de pouca energia.	Torna-se necessário a adição de uma etapa de pré-tratamento para remover os sólidos em suspensão e sistema de regeneração complexo.	Metcalf e Eddy, 2003; Kurniawan, Lo e Chan, 2006.
Tratamento eletroquímico	Não adição de produtos químicos; ausência de agitação mecânica; produção de menor quantidade de lodo químico; remoção de partículas coloidais menores; equipamentos simplificados e de fácil operação; flocos formados são maiores, mais resistentes a meios ácidos e são mais estáveis.	Eletrodos precisam ser regularmente substituídos devido ao desgaste; diminuição da eficiência do processo ao longo do tempo por causa da passividade dos cátodos; consumo elevado de energia torna o processo muito mais caro que os outros.	Mollah <i>et al.</i> , 2001

3.4.1 Tratamento físico-químico por processo de coagulação-flocação

As águas podem conter impurezas que variam no tamanho em aproximadamente seis ordens de magnitude, de 10^{-4} μm para substâncias solúveis a $100\ \mu\text{m}$ para partículas em suspensão. Grande parte dessas impurezas no tratamento de águas e efluentes pode ser removida pela sedimentação simples. No entanto, algumas impurezas, como as partículas coloidais, possuem tamanhos tão reduzidos e propriedades específicas que a sedimentação gravitacional não é suficiente para removê-las, se faz necessário desestabilizá-las e agregá-las em partículas maiores para posterior separação por processo físico (SAWYER e McCARTY, 1978).

A maior parte das partículas e moléculas de substâncias húmicas presentes na água possui superfície carregada eletricamente, geralmente com carga negativa.

Sendo negativa a superfície da partícula, íons positivos passam a ser atraídos e, juntamente com a carga negativa da partícula, formam um campo eletrostático ao redor do núcleo. Essa primeira camada, na teoria da dupla camada de Stern, chama-se camada compacta, a partir da qual se forma a camada de íons em menor concentração que a engloba, denominada camada difusa (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

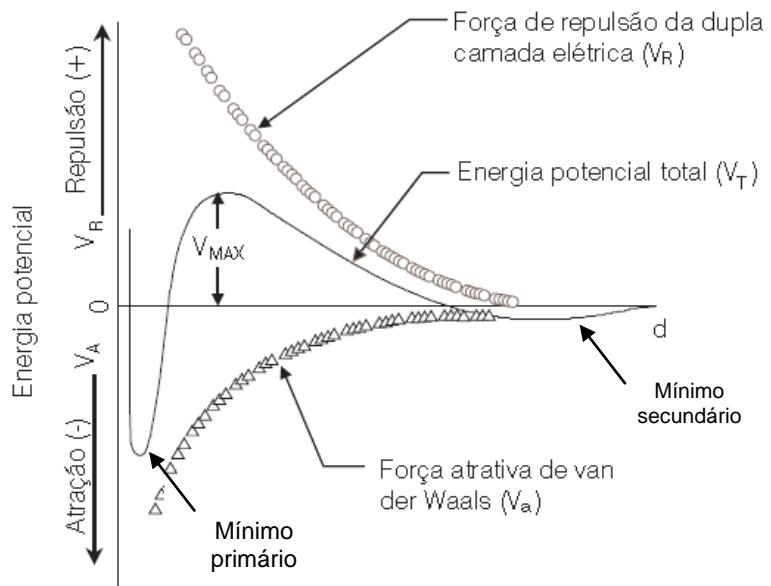
Então, quando duas partículas com cargas primárias semelhantes se aproximam, sobre elas atuam forças de atração de van der Waals e forças de repulsão de origem elétrica que contribuem para a estabilidade do sistema (SAWYER e McCARTY, 1978).

Para avaliar a contribuição resultante das forças atrativas e repulsivas quando as partículas se aproximam umas das outras, dois grupos de pesquisadores, Verwey e Overbeek, e Derjagin e Landau, independentemente um do outro, desenvolveram a teoria denominada DLVO (STUMM e MORGAN, 1970).

De acordo com essa teoria, quando a distância entre as partículas é muito pequena, há um valor mínimo primário da energia potencial total onde a força atrativa supera a repulsiva, ocorrendo agregação irreversível entre elas. Por outro lado, quando a distância entre as partículas é intermediária a repulsão predomina. Esta barreira de energia é caracterizada pelo potencial máximo de repulsão eletrostática (V_{MAX}) (STUMM e MORGAN, 1970).

Adicionalmente, a curva de energia potencial mostra que para distâncias maiores, quando se tem um valor mínimo secundário da energia de interação total, a possibilidade de agregação entre tais partículas é pequena ou reversível, como pode ser observado na Figura 1 (STUMM e MORGAN, 1970; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Figura 1 - Energia potencial de interação entre duas partículas coloidais iguais



Fonte: Adaptado de Jafelici Junior e Varanda (1999)

Para remover as partículas coloidais é preciso, então, desestabilizá-las e agregá-las, formando flocos que sedimentam com facilidade.

A coagulação resulta na desestabilização da partícula coloidal por meio da ação individual ou combinada de mecanismos distintos a partir da adição de produto químico apropriado, geralmente sais trivalentes de alumínio e ferro, seguido de agitação rápida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Uma vez que as partículas estejam desestabilizadas, o processo físico que ocorre em seguida é denominado floculação. Conforme Di Bernardo e Dantas (2005), sob agitação relativamente lenta, as partículas se chocam e se aglomeram em partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser posteriormente removidos por sedimentação, flotação ou filtração rápida.

Os principais mecanismos que caracterizam o processo de coagulação são: compressão da dupla camada; adsorção-neutralização; adsorção em um precipitado

ou varredura; adsorção-formação de pontes (SAWYER e McCARTY, 1978). O mecanismo preponderante dependerá das características do líquido a ser tratado, do tipo e dosagem de coagulante utilizado, do valor do pH do meio líquido e das condições de mistura aplicadas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

O mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é muito importante quando o tratamento é realizado através de uma das tecnologias da filtração direta, pois não há necessidade da produção de flocos para posterior sedimentação ou flotação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular dos filtros. Já o mecanismo da varredura é recomendado quando se tem a floculação e a sedimentação (ou flotação) como processo subsequente. Caracteriza-se pela utilização de altas dosagens de coagulante, e em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flotam mais facilmente do que os flocos obtidos no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Quando empregados polímeros carregados positivamente (catiônicos), podem atuar os mecanismos de adsorção-neutralização e formação de pontes (*interparticle bridging*) (METCALF e EDDY, 2005).

Para desestabilizar os colóides, uma molécula de polímero deve conter grupos químicos que podem interagir com sítios na superfície da partícula coloidal. Assim, quando uma molécula polimérica entra em contato com uma partícula coloidal, alguns desses grupos adsorvem na superfície da partícula, permanecendo o restante da molécula na solução (STUMM e MORGAN, 1970).

Caso uma segunda partícula com um sítio adsorvente vago entre em contato com a extensão do seguimento, pode haver adesão e formação do complexo partícula-polímero-partícula, onde o polímero serve como uma “ponte”. Não existindo esta segunda partícula, o segmento pode adsorver outros sítios da partícula original, de modo que não poderá mais formar pontes (STUMM e MORGAN, 1970).

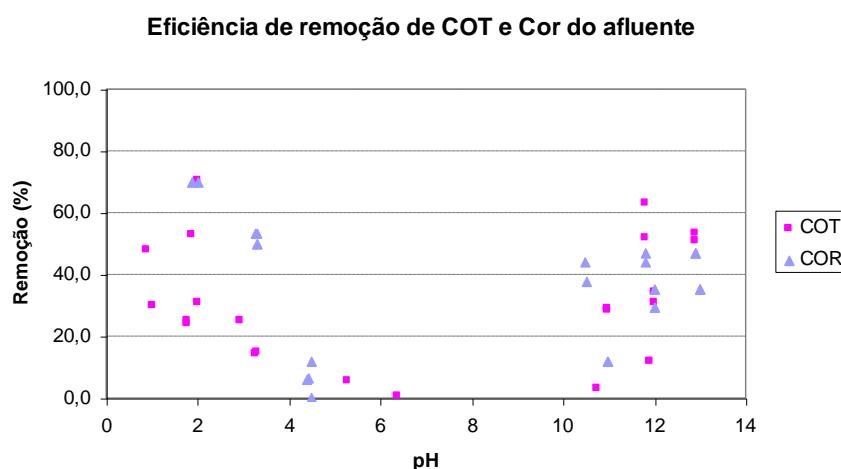
La Mer e Healy (1963) *apud Coagulation and Flocculation* (197-?) afirmam que dosagens excessivas de polímeros podem saturar as superfícies coloidais, resultando na reestabilização do colóide devido à indisponibilidade de sítios para a formação de pontes entre as partículas. Além disso, sob certas condições, um sistema que foi desestabilizado e agregado pode reestabilizar com agitação intensa

ou prolongada, devido à quebra das ligações polímero-superfície ou da possibilidade de que as extensões dos segmentos se dobram.

Vale lembrar que na coagulação da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado de aterro sanitário, além dos mecanismos de coagulação, concomitantemente, ocorre a precipitação química das substâncias húmicas através da manipulação do pH (BOURBONNIERE e VAN HALDEREN, 1989).

Aziz *et al.* (2007b) estudaram a influência do pH (2,0 – 13,0) na redução de cor sem a adição de coagulante. Os resultados indicaram que a cor do lixiviado passou de uma cor escura para um marrom claro em valores de pH baixo e pH elevado. As menores remoções foram encontradas em pH entre 5,0 e 9,0. Similarmente, os resultados obtidos por Amaral (2009), Figura 2, confirmaram através de alguns testes exploratórios que parte da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado estudado é composta por substâncias húmicas insolúveis em valores de pH menores que 2,0 e maiores que 12,0.

Figura 2 - Testes manipulando apenas o pH das amostras sem adição de coagulante



Fonte: Amaral (2009)

Vários pesquisadores (CASTILHOS JÚNIOR, 2006; AZIZ *et al.*, 2007b; MARAÑÓN *et al.*, 2008; GHAFARI *et al.*, 2009; CASTRILLÓN *et al.*, 2010; YILMAZ, APAYDIN e BERKTAY, 2010; PEDROSO *et al.*, 2011; ZAINOL *et al.*, 2011) estudaram a remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de aterro sanitário por coagulação-flocação em testes de jarros usando diferentes tipos de coagulantes químicos e/ou polímeros sintéticos e, até mesmo naturais. A Tabela 5 apresenta o resumo desses trabalhos.

Tabela 5 – Resumo de alguns trabalhos que aplicaram o processo de coagulação-flocação para remoção dos compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário

Características do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiências de remoção	Referência
<p>*</p> <p>Lixiviado bruto: pH: 9,19 Turbidez: 500 UNT Cor aparente: 6 500 mg PtCo.L⁻¹</p>	FeCl ₃	1 200 mg.L ⁻¹	8,6		Cor aparente: 29% Turbidez: 29%	
<p>*</p> <p>Lixiviado bruto: pH: 9,01 Turbidez: 90 UNT Cor aparente: 4 864 mg PtCo.L⁻¹</p>	Al ₂ (SO ₄) ₃	1 500 mg.L ⁻¹	7,5	Mistura rápida: 30 s em 1.200 s ⁻¹ ; Mistura lenta: 20 min em 28 s ⁻¹ . Tempo de sedimentação: 30 min	Cor aparente: 52% Turbidez: 20%	Castilhos Júnior, 2006
<p>*</p> <p>Lixiviado bruto: pH: 9,01 Turbidez: 90,1 UNT Cor aparente: 4 864 mg PtCo.L⁻¹</p>	Tanino	1 800 mg.L ⁻¹	8,3		Cor aparente: 23% Turbidez: 50%	
<p>pH: 7,8-9,4 DQO: 1 533-3 600 mg O₂.L⁻¹ Turbidez: 50-450 UNT SST: 159-1.120 mg.L⁻¹ Cor verdadeira: 2 430-8 180 mg PtCo.L⁻¹</p>	Al ₂ (SO ₄) ₃	2 200 mg.L ⁻¹	4,0		Cor: 82%	
	FeCl ₃	800 mg.L ⁻¹	4,0	Mistura rápida: 1 min em 350 rpm;	Cor: 94%	Aziz <i>et al.</i> 2007b
	FeSO ₄	1 200 mg.L ⁻¹	12,0	Mistura lenta: 19 min em 50 rpm. Tempo de sedimentação: 60	Cor: 77%	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1 000 mg.L ⁻¹	4,0		Cor: 91%	

Tabela 5 – Resumo de alguns trabalhos que aplicaram o processo de coagulação-flocação para remoção dos compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Características do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiências de remoção	Referência
pH: 8,2-8,3 DQO: 18 500-20 000 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: > 4 000 UNT Cor: 2 800-3 000 mg PtCo.L ⁻¹	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,4 g Fe ⁺³ .L ⁻¹	3,8		DQO: 28% Cor: 78% Turbidez: 90%	Marañón <i>et al.</i> , 2008
	Al ₂ (SO ₄) ₃ .17H ₂ O	0,8 g Al ³⁺ .L ⁻¹	6,0	Mistura rápida: 3 min em 180 rpm; Mistura lenta: 17 min em 40 rpm.	DQO: 27% Cor: 84% Turbidez: 93%	
	PAC	4,0 g PAC.L ⁻¹	8,3		DQO ~ 26% Cor ~ 91% Turbidez: 97%	
* pH: 8,4 DQO: 1415 mg O ₂ .L ⁻¹ Cor aparente: 7 500 mg PtCo.L ⁻¹ COT: 838 mg C.L ⁻¹ SST: 324 mg.L ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃ .6H ₂ O	400 mg Al ⁺³ .L ⁻¹	~5,0	Mistura lenta: 20 min em 449 s ⁻¹ . Tempo de sedimentação: 24 h	Cor > 95% COT > 76% SST > 69%	Amaral, 2009
	FeCl ₃	400 mg Fe ⁺³ .L ⁻¹	~4,0	Mistura lenta: 20 min em 643 s ⁻¹ . Tempo de sedimentação: 24 h	Cor > 95% COT > 88% SST > 84%	
pH: 8,2-8,5 DQO: 1 794-2 094 mg O ₂ .L ⁻¹ SST: 38-96 mg.L ⁻¹ Turbidez: 268-502 UAF Cor: 3 640-4.100 mg PtCo.L ⁻¹	PAC	2,0 g.L ⁻¹	7,5		DQO ~ 43% Cor ~ 91% Turbidez: 94% SST~ 92%	Ghafari <i>et al.</i> , 2009
	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	9,5 g.L ⁻¹	7,0	Mistura rápida: 1 min em 80 rpm; Mistura lenta: 15 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 30 min	DQO ~ 63% Cor ~ 86% Turbidez ~ 88% SST ~ 90%	

Tabela 5 – Resumo de alguns trabalhos que aplicaram o processo de coagulação-flocação para remoção dos compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Características do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiências de remoção	Referência
*	FeCl ₃	1,2 g.L ⁻¹	3,8		DQO ~ 28% Cor ~ 78% Turbidez ~ 90%	
pH: 8,3 DQO: 18 352 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: > 4 000 UNT Cor: 2 900 mg PtCo.L ⁻¹	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,0 g.L ⁻¹	6,0	Mistura rápida: 3 min em 180 rpm; Mistura lenta: 17 min em 40 rpm.	DQO ~ 27% Cor ~ 84% Turbidez ~ 93%	Castrillón et al., 2010
*	PAC	4,0 g.L ⁻¹	8,3		DQO ~ 26% Cor ~ 91% Turbidez ~ 98%	
pH: 8,3 DQO: 4 818 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: 432 UNT Cor: 5 537 mg PtCo.L ⁻¹	FeCl ₃	1,7 g.L ⁻¹	5,2		DQO ~ 73% Cor ~ 98% Turbidez: 100%	
*	Al ₂ (SO ₄) ₃	3,2 g.L ⁻¹	6,0	Mistura rápida: 3 min em 180 rpm; Mistura lenta: 17 min em 40 rpm.	DQO ~ 60% Cor ~ 95% Turbidez ~ 92%	Castrillón et al., 2010
	PAC	6,0 g.L ⁻¹	7		DQO ~ 62% Cor ~ 97% Turbidez ~ 98%	
pH: 6,81-7,62 DQO: 7 676-55 450 mg O ₂ .L ⁻¹ SST: 550-2 690 mg.L ⁻¹ Cor: 2 961-14 340 mg PtCo.L ⁻¹	Alum	3,0 g.L ⁻¹	11	Mistura rápida: 5 min em 126 rpm;	Cor: 99%	
	FeCl ₃	1,0 g.L ⁻¹	11	Mistura lenta: 25 min em 38 rpm. Tempo de sedimentação: 60 min	Cor: 98%	Yilmaz, Apaydin e Berkay, 2010
*	FeSO ₄	1,0 g.L ⁻¹	11		Cor: 99%	
pH: 7,7 DQO: 29 480 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: 2 400 FAU Cor aparente: 7 000 mg PtCo.L ⁻¹	Tanfloc	100 ppm	9	Mistura rápida: 20 s em 120 rpm; Mistura lenta: 20 min em 45 rpm.	DQO: 67% Cor: 96% Turbidez: 98%	Pedroso et al., 2011
	Moringa oleifera	30 ppm	4		DQO: 54% Cor: 96% Turbidez: não houve remoção	

Tabela 5 – Resumo de alguns trabalhos que aplicaram o processo de coagulação-flocação para remoção dos compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Características do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiências de remoção	Referência
pH: 7,85-8,28 DQO: 110-300 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: 11,65-24,9 UNT Cor: 279-494 mg PtCo.L ⁻¹	PAC	4.500 mg.L ⁻¹	NI	Mistura rápida: 2 min em 80 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 30 min	DQO: 67% Cor: 73%	Zainol <i>et al.</i> , 2011
pH: 7,13-8,25 DQO: 117-260 mg O ₂ .L ⁻¹ Turbidez: 11,65-24,9 UNT Cor: 134-287 mg PtCo.L ⁻¹	PAC	7.200 mg.L ⁻¹	NI	Mistura rápida: 2 min em 80 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 30 min	DQO: 50% Cor: 70%	Zainol <i>et al.</i> , 2011
Conclusão						

PAC = Policloreto de alumínio;

NI = não informado;

* = os valores dos parâmetros de caracterização do lixiviado correspondem aos valores médios das amostras analisadas.

Tomando a cor como parâmetro principal, a Tabela 5 permite constatar o desempenho alcançado durante a aplicação do processo de coagulação para a remoção de compostos recalcitrantes, principalmente, quando se utilizam coagulantes químicos.

Com exceção da pesquisa realizada por Castilhos Júnior (2006), os demais autores (MARANÓN *et al.*, 2008; AMARAL, 2009; GHAFARI *et al.*, 2009; CASTRILLÓN *et al.*, 2010; YILMAZ, APAYDIN e BERKTAY, 2010) obtiveram eficiências de remoção de cor com valores superiores a 80%, utilizando cloreto férrico e sulfato de alumínio como coagulantes.

Desempenho similar pode ser observado nos trabalhos que utilizaram PAC (MARANÓN *et al.*, 2008; GHAFARI *et al.*, 2009; CASTRILLÓN *et al.*, 2010; ZAINOL *et al.*, 2011), que proporcionaram remoções de cor entre 70 e 98%.

Aplicando coagulantes naturais, Pedroso *et al* (2011) alcançaram remoção de 96 e 98%, utilizando Moringa e Tanfloc, respectivamente. Enquanto Castilhos Júnior (2006) obteve eficiência de remoção para cor aparente apenas de 23% utilizando Tanino como coagulante primário.

Apesar dos bons resultados adquiridos com a aplicação dos coagulantes químicos e suas formas poliméricas, autores como Nozaic, Freese e Thompson (2001), Vaz (2009), Bolto e Gregory (2007), Renault, *et al.* (2009) têm questionado o uso destes coagulantes por causa da sua natureza química.

Para Nozaic, Freese e Thompson (2001), as elevadas dosagens requeridas com os coagulantes químicos resultam no aumento da quantidade de lodo produzido, que, além de não ser biodegradável é de difícil desidratação. Ferranti (2005) explica que a presença de partículas em suspensão gelatinosas no lodo produzido por coagulantes químicos tende a aumentar os valores de resistência específica à filtração, indicando que o lodo é de difícil desidratação.

Nozaic, Freese e Thompson (2001) também mencionaram o aumento da concentração de alumínio na água, quando sulfato de alumínio foi empregado no tratamento de água. Como alternativa ao uso do sulfato de alumínio, os pesquisadores propuseram os polímeros sintéticos.

Entretanto, Bolto e Gregory (2007) e Renault, *et al.* (2009) afirmam que polímeros sintéticos, por apresentarem biodegradação extremamente lenta e em alguns casos

causarem toxicidade aos organismos aquáticos, levantam questionamentos quanto ao seu uso no tratamento de águas e efluentes.

Quanto ao cloreto férrico, Vaz (2009) afirma que quando adicionado ao meio em excesso parte não participa do processo de coagulação-flocação, permanecendo na solução e aumentando os valores dos parâmetros cor e turbidez.

Realizando ensaios de toxicidade aguda utilizando o sistema Microtox com *Vibrio fisheri*, Silva (2002) obteve resultados que corroboram a elevada toxicidade do efluente pré-tratado por coagulação-flocação com sulfato de alumínio. A autora afirma que isso pode ter ocorrido por causa do aumento dos teores de alguns metais, principalmente alumínio, observado no efluente após o processo físico-químico.

As análises físico-químicas realizadas por Castilhos Júnior (2006) comprovaram aumento significativo da concentração de ferro (8,45 para 24,06 mg Fe⁺³.L⁻¹) e alumínio (0,27 para 16,38 mg Al⁺³.L⁻¹) no lixiviado após o tratamento físico-químico com os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio. Paralelamente, os ensaios de toxicidade mostraram que houve aumento da toxicidade do efluente tratado com estes coagulantes, apontando baixa ou nenhuma eficiência na remoção da toxicidade.

Marañón *et al* (2008) relataram aumento das concentrações de ferro e alumínio no lixiviado após coagulação com cloreto férrico e sulfato de alumínio. No lixiviado tratado com cloreto férrico, 50% do ferro adicionado como coagulante permaneceu no sobrenadante quando o experimento foi conduzido em valor de pH igual a 3,8. Com sulfato de alumínio, os autores obtiveram elevadas concentrações de alumínio residual, aproximadamente 200 mg Al⁺³.L⁻¹ o que corresponde a 45% do alumínio adicionado ao efluente. Para o PAC, as concentrações de alumínio encontradas foram mais baixas (1,1 mg Al⁺³.L⁻¹), próximo à concentração encontrada no lixiviado bruto (0,8 mg Al⁺³.L⁻¹).

Adlan, Palaniandy e Aziz (2011) constataram aumento de turbidez e cor do lixiviado tratado por coagulação-flocação-flotação decorrentes das altas concentrações de cloreto férrico que foram adicionadas.

Diante dos resultados relatados nessas e em outras pesquisas, tem-se buscado coagulantes ambientalmente mais compatíveis, como os coagulantes naturais, que

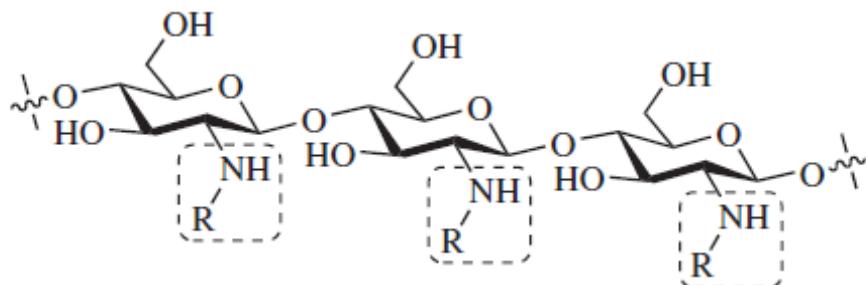
possam ser usados de forma individual ou com outros sais coagulantes tradicionais como polieletrólico auxiliar, favorecendo a redução da geração de resíduos.

Os coagulantes naturais são constituídos de grandes cadeias moleculares dotadas de sítios com cargas positivas (catiônicos), negativas (aniônicos) ou nenhuma dessas (não-iônicos). Uma vez que a maioria das partículas coloidais e em suspensão é carregada negativamente, polieletrólicos catiônicos são de particular interesse para a aplicação como coagulantes, embora sejam mais utilizados como auxiliares do processo físico-químico.

Dentre os polímeros orgânicos de natureza catiônica, destaca-se a quitosana (BRATSKAYA, SCHWARZ e CHERVONETSKY, 2004), um biopolímero linear que ocorre naturalmente ou pode ser obtido pela N-desacetilação da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes depois da celulose, extraída principalmente de carapaças e exoesqueletos de crustáceos (KUMAR *et al.*, 2004). Em geral, o produto N-desacetilado da quitina só passa a ser considerado quitosana quando o grau de desacetilação, dependendo da origem do polímero, se torna igual ou superior a 50%, ou seja, quando há conversão de mais de 50% de grupos acetil a grupamentos amino (RINAUDO, 2006).

Quimicamente, a quitosana pode ser definida como um copolímero linear de 2-amino-2desoxi-D-glicopiranose (GlcN) e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose (GlcNAC), de composição variável em função do grau de desacetilação, unidas por ligações β (1 \rightarrow 4) (GONSALVES *et al.*, 2011). A Figura 3 apresenta a estrutura química da quitosana ($R = H$ ou $COCH_3$).

Figura 3 - Estrutura química da quitosana



Fonte: Gonsalves *et al.* (2011).

A quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, mas é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos e alguns inorgânicos com pH inferior a

6,5, como soluções de ácido clorídrico (GIRARDI, 2009; RIZZO, LOFRANO e BELGIORNO, 2010) e ácido acético (DA SILVA *et al.*, 2001; AHMAD, SUMATHI e HAMEED, 2006; HASSAN, LI e NOOR, 2009).

Vale ressaltar que, Huang, Chen e Pan (2000) não recomendam o uso de ácido acético como solvente. Os autores avaliaram as eficiências de coagulação da quitosana preparada com soluções de ácido acético e clorídrico em diferentes concentrações. Os resultados mostraram aumento significativo de carbono orgânico total (COT), 1 a 12 mg.L⁻¹, do sobrenadante de água turva sintética coagulada com solução de quitosana preparada com ácido acético. Enquanto, os resultados obtidos para COT utilizando soluções de quitosana preparadas com ácido clorídrico foram 2 a 4 mg.L⁻¹.

Em meio ácido a quitosana comporta-se como um polieletrólio catiônico moderadamente básico ($pK_a = 6,3 - 6,4$) (GUIBAL e ROUSSY, 2007) na forma de gel. Segundo Renault *et al.* (2009), após dissolução os grupos amino livres da quitosana são protonados ($R-NH_3^+$) ao longo da cadeia, o que facilita a interação eletrostática entre o polímero e as partículas carregadas negativamente.

O conteúdo de grupos amínicos livres no polissacarídeo é determinado pelo grau de desacetilação (GD), propriedade química muito importante da quitosana que influencia, juntamente com a distribuição desses grupos ao longo da cadeia e o peso molecular, principalmente, a solubilidade (RINAUDO, 2006). Então, quanto mais grupos amino estiverem presentes ao longo das cadeias poliméricas, maior será a sua solubilidade e, consequentemente, maior será o “poder catiônico”.

Quando a quitosana funciona como polímero catiônico, apresenta vantagens para o tratamento de efluentes por possuir características de coagulante/auxiliar de floculação, não ser tóxica, ser biodegradável e formar complexos com íons metálicos, o que contribui para a redução dos valores de condutividade (RENAULT *et al.*, 2009), preservando as características do corpo receptor, bem como da biota aquática.

Da Silva, Souza e Magalhães (2003) afirmam que os estudos com coagulantes naturais são, em sua maioria, realizados para o tratamento de águas de abastecimento. Não existem muitos relatos na literatura especializada sobre a aplicação de biopolímeros, em especial a quitosana, para o tratamento de águas

residuárias. A Tabela 6 mostra de maneira resumida os principais parâmetros relacionados ao processo (dosagem de coagulante, valor de pH e condições operacionais), além das eficiências obtidas de alguns trabalhos em escala de bancada que utilizaram, dentre outros coagulantes naturais e/ou químicos, a quitosana para a remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas residuárias.

Tabela 6 - Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas residuárias

Efluente	Característica do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiência de remoção	Referências
Têxtil	Cor: 9 488 uH Turbidez: 2 550 UNT pH: 8,8	Al ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	20 mg.L ⁻¹			Cor: 59% Turbidez: 56%	
		FeCl ₃	20 mg.L ⁻¹			Cor: 63% Turbidez: 58%	
		Quitosana	3 mg.L ⁻¹			Cor: 85% Turbidez: 84%	
	Cor: 1 625 uH Turbidez: 562 UNT pH: 8,3	Moringa oleifera	400 mg.L ⁻¹	Sem correção	Mistura rápida: 1 min em 300 s ⁻¹ ;	Mistura lenta: 20 min em 35 s ⁻¹ .	
		Al ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	20 mg.L ⁻¹		Tempo de sedimentação: 3 h	Cor: 90% Turbidez: 89%	Da Silva <i>et al.</i> , 2001
		FeCl ₃	20 mg.L ⁻¹			Cor: 22% Turbidez: 38%	
Laticínio	DQO: 894 mg O ₂ .L ⁻¹ Cor aparente: 157 Turbidez: 16,3 UNT pH: 11,6	Quitosana	3 mg.L ⁻¹			Cor: 25% Turbidez: 36%	
		Moringa oleifera	400 mg.L ⁻¹			Cor: 53% Turbidez: 69%	
		FeCl ₃	20 mg.L ⁻¹			Cor: 67% Turbidez: 73%	
	DQO: 5 448 mg O ₂ .L ⁻¹ Cor aparente: 1 599 Turbidez: 538 UNT pH: 12,1	Quitosana	25 mg.L ⁻¹	7	Mistura rápida: 1 min em 120 rpm;	Mistura lenta: 30 min em 20 rpm.	Turbidez: 95% DQO: 54%
		Al ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	20 mg.L ⁻¹		Tempo de sedimentação: 30 min		
		FeCl ₃	20 mg.L ⁻¹				

Tabela 6– Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas resíduárias – continuação

Efluente	Característica do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiência de remoção	Referências
Óleo	SST: 990 mg.L ⁻¹	Quitosana	0,5 g.L ⁻¹	4	Mistura lenta: 15 min em 100 rpm Tempo de sedimentação: 20 min	SST: 98%	
		Alumínio	8 g.L ⁻¹	4,5	Mistura lenta: 30 min em 100 rpm Tempo de sedimentação: 50 min	SST: 90%	Ahmad, Sumathi e Hameed, 2006
		Policloro de alumínio (PAC)	6 g.L ⁻¹	4,5	Mistura lenta: 30 min em 100 rpm Tempo de sedimentação: 60 min	SST: 94%	
Destilaria (vinhaça* concentrada)	Cor: 65 000 mg PtCo.L ⁻¹ Turbidez: 23 000 UTF DQO: 70 000 mg O ₂ .L ⁻¹ pH: 5,10	Quitosana	250 ml.L ⁻¹	Sem correção	Mistura rápida: 1 min em 100 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 24 h	Cor: 78% Turbidez: 97% DQO: 45%	
		Tanfloc SG	250 ml.L ⁻¹	Sem correção		Cor: 91% Turbidez: 98% DQO: 40%	Girardi, 2009
		Moringa oleifera	250 ml.L ⁻¹	7		Cor: 53% Turbidez: 80% DQO: 35%	
Destilaria (vinhaça diluída*)	Cor: 15 000 mg PtCo.L ⁻¹ Turbidez: 4 000 UTF DQO: 15 000 mg O ₂ .L ⁻¹ pH: 5,30	Quitosana	100 ml.L ⁻¹	Sem correção	Mistura rápida: 1 min em 100 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 24 h	Cor: 89% Turbidez: 95% DQO: 36%	Girardi, 2009

Tabela 6– Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas resíduárias – continuação

Efluente	Característica do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiência de remoção	Referências
Destilaria (vinhaça diluída*)	Cor: 15 000 mg PtCo.L ⁻¹ Turbidez: 4 000 UNT DQO: 15 000 mg O ₂ .L ⁻¹ pH: 5,30	Tanfloc SG Moringa oleifera	100 ml.L ⁻¹ 100 ml.L ⁻¹	Sem correção 7	Mistura rápida: 1 min em 100 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 24 h	Cor: 93% Turbidez: 98% DQO: 27% Cor: 76% Turbidez: 86% DQO: 26%	Girardi, 2009
Têxtil	pH: 12,99	Quitosana	30 mg.L ⁻¹	4	Mistura rápida: 10 min em 250 rpm; Mistura lenta: 20 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 30 min	Turbidez ~ 95% DQO ~ 72%	Hassan, Li e Noor, 2009
Têxtil	Concentração de corante: 100 mg.L ⁻¹	Quitosana	90 mg.L ⁻¹	3	Mistura lenta: 15 min em 40 rpm. Tempo de sedimentação: 2 h	Cor: 99%	Szygula <i>et al.</i> , 2009
Galvanoplastia	Cor: 1 608 mg PtCo.L ⁻¹ Turbidez: 264,80 UNT pH: 6,45	Al ₂ (SO ₄) ₃	40 mg.L ⁻¹	Sem correção	Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm; Mistura lenta: 15 min em 20 rpm.	Cor ~ 98% Turbidez ~ 99%	Vaz, <i>et al.</i> , 2010
		FeCl ₃	40 mg.L ⁻¹		Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm; Mistura lenta: 15 min em 20 rpm. Tempo de sedimentação: 50 min	Cor ~ 32% Turbidez ~ 95%	

Tabela 6– Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas residuárias – continuação

Efluente	Característica do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiência de remoção	Referências
Galvanoplastia	Cor: 1 608 mg PtCo.L ⁻¹ Turbidez: 264,80 UNT pH: 6,45	Quitosana	5 mg.L ⁻¹	Sem correção	Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm; Mistura lenta: 15 min em 20 rpm. Tempo de sedimentação: 50 min Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm;	Cor ~ 99% Turbidez~ 100%	Vaz, <i>et al.</i> , 2010
		Moringa oleifera	200 mg.L ⁻¹		Mistura lenta: 15 min em 20 rpm. Tempo de sedimentação: 20 min Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm;		
		Tanfloc SG	400 mg.L ⁻¹		Mistura lenta: 15 min em 50 rpm. Tempo de sedimentação: 50 min Mistura rápida: 1,5 min em 120 rpm;	Cor ~ 90% Turbidez ~ 93%	
Óleo	DQO: 53,1 g O ₂ .L ⁻¹ SST: 6,7 g.L ⁻¹ Turbidez: 10 000 UNT pH: 4,4	Aquapol C1	100 mg.L ⁻¹	Sem correção	Mistura lenta: 15 min em 20 rpm. Tempo de sedimentação: 20 min	Cor: 96,69% Turbidez ~ 99%	Rizzo, Lofrano e Belgiorno, 2010
		Quitosana	400 mg.L ⁻¹		Mistura rápida: 2 min em 100 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 60 min	DQO: 32% SST: 81% Turbidez: 94%	

Tabela 6– Resumo de alguns trabalhos que utilizaram a quitosana como coagulante na remoção de compostos recalcitrantes presentes em águas resíduárias – continuação

Efluente	Característica do afluente	Coagulante	Dosagem	pH	Condições de operação	Eficiência de remoção	Referências
Vinícola	DQO: 1 550 mg O ₂ .L ⁻¹ Sólidos em Suspensão Total: 750 mg.L ⁻¹ Turbidez: 180 NTU pH: 6,8	Quitosana	20 mg.L ⁻¹	4	Mistura rápida: 2 min em 100 rpm; Mistura lenta: 30 min em 30 rpm. Tempo de sedimentação: 60 min	DQO: 73% SST: 92% Turbidez: 80%	Rizzo, Lofrano e Belgiorno, 2010
Têxtil	Concentração de corante: 200 mg.L ⁻¹	Moringa oleifera				Cor: 98% Turbidez: 48,6%	Patel e Vashi, 2011
		Quitosana	25 mg.L ⁻¹	4	Mistura lenta: 60 min em 200 rpm.	Cor: 94,5% Turbidez: 67% Cor: 89,4% Turbidez: 28%	
Têxtil	Concentração de corante: 100 mg.L ⁻¹	Semente de milho			Mistura rápida: 2 min em 330 s ⁻¹ ; Mistura lenta: 10 min em 20 s ⁻¹ . Tempo de sedimentação: 45 min	Concentração: 80%	Zonoozi, Moghaddam e Arami, 2011
		Quitosana	50 mg.L ⁻¹	3	Mistura rápida: 2 min em 330 s ⁻¹ ; Mistura lenta: 10 min em 20 s ⁻¹ . Tempo de sedimentação: 45 min	Concentração: 86%	
Conclusão							

* = os valores dos parâmetros de caracterização do lixiviado correspondem aos valores médios das amostras analisadas.

SST: Sólidos em suspensão total.

Como se observa na Tabela 6, as dosagens de quitosana requeridas pelo processo são menores do que as exigidas por outros coagulantes, naturais ou químicos. De acordo com Ahmad, Sumathi e Hameed (2006), a quitosana possui densidade de carga elevada comparado aos outros coagulantes. Portanto, requer doses menores para desestabilizar as partículas coloidais dos efluentes.

Quando as dosagens de quitosana excedem a saturação, pode ocorrer inversão das cargas em suspensão devido ao excesso de agregados colóide-quitosana carregados positivamente. Com a restabilização de cargas, a formação de pontes entre as partículas se torna inviável, ocasionando repulsão eletrostática entre as mesmas e, consequentemente, redução de eficiência do processo.

Ahmad, Sumathi e Hameed (2006) notaram que para concentrações de quitosana acima de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ e concentrações de alumínio e PAC maiores que 10 g.L^{-1} , houve aumento do valor de SST. Rizzo, Lofrano e Belgiorno (2010) relataram aumento da concentração de SST para dosagens de quitosana acima da dosagem consagrada como ótima (400 mg.L^{-1}) para o tratamento do efluente de azeite de oliva. Para o efluente produzido em vinícola, os resultados mostraram aumento da turbidez residual e da concentração de SST.

Os valores de dosagem menores, consequentemente, conduzem à redução do volume de lodo produzido quando comparado ao produzido por sais de alumínio, por exemplo. Adicionalmente, tem-se um lodo de fácil desidratação, pois os polímeros quando aderem às superfícies das partículas causam dessorção da água superficial quimicamente ligada a elas; lodo de fácil degradação pelos microrganismos, pois a quitosana é biodegradável; e, um lodo que sedimenta rapidamente por causa das características físicas apresentadas pelos flocos formados (RENAULT *et al.*, 2009).

Quanto ao valor de pH, observa-se nos resultados da Tabela 6 que a maioria dos experimentos foram realizados em valores de pH próximo a 4 (AHMAD, SUMATHI e HAMEED, 2006; HASSAN, LI e NOOR, 2009; RIZZO, LOFRANO e BELGIORNO, 2010; PATEL e VASHI, 2011; ZONOZOI, ALAVI e ARAMI, 2011).

Alguns pesquisadores (PATEL e VASHI, 2011; ZONOZOI, ALAVI e ARAMI, 2011) explicam que em valores ácidos de pH, devido à concentração de H^+ , o grupo amino da quitosana é completamente protonado à forma NH^{3+} , adsorvendo, portanto, às moléculas aniónicas por interação eletrostática. Com o aumento dos valores de pH,

de 4,0 para 7,0, é esperada uma redução da eficiência de remoção devido à desprotonação do grupo amino (AHMAD, SUMATHI e HAMEED, 2006; RIZZO, LOFRANO E BELGIORNO, 2011; ZONOOZI, ALAVI e ARAMI, 2011), já que o ponto isoelettrico da quitosana é aproximadamente 9 (HUANG e CHEN, 1996; RIZZO, LOFRANO e BELGIORNO, 2010).

Quanto ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário, outros trabalhos (AZIZ *et al*, 2007b; AMARAL, 2009), confirmaram que as melhores remoções de matéria orgânica recalcitrante ocorreram em valores de pH entre 4,0 e 5,0, valores favoráveis à atuação do biopolímero, o que confirma a possibilidade da quitosana ser empregada como alternativa ao uso de coagulantes químicos para o tratamento desse efluente.

Entretanto, a coagulação de substâncias húmicas não depende apenas do valor do pH de mistura, mas também da dosagem do coagulante. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), há um par de valores “dosagem de coagulante x valor de pH de coagulação” considerado apropriado para o tratamento de um determinado efluente ou água de abastecimento, que é selecionado de acordo com alguns aspectos, como a necessidade de alcalinizante ou acidulante, a turbidez remanescente, os custos com produtos químicos, entre outros (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Por fim, sobre as condições de operação, Chi e Cheng (2006), Ahmad, Sumathi e Hameed (2006), Hassan, Li e Noor (2009) e Patel e Vashi (2011), mencionados na Tabela 6, analisaram apenas os efeitos causados pelo tempo de mistura no processo físico-químico.

Ahmad, Sumathi e Hameed (2006) observaram que durante 15min de mistura a 100rpm com 0,5 g.L⁻¹ de quitosana, 99% de óleo residual foi removido do efluente de óleo de palma. Para alcançar a mesma eficiência de remoção, os jarros contendo sulfato de alumínio (8,0g.L⁻¹) e PAC (6,0g.L⁻¹) precisaram ser agitados por, aproximadamente, 30min sob o mesmo gradiente de velocidade. Após 40min de mistura, quando sulfato de alumínio e PAC foram utilizados como coagulante, a turbidez aumentou de 107 para 125 mg.L⁻¹ e de 70 para 90 mg.L⁻¹, respectivamente. Com quitosana, nenhuma mudança significativa foi observada.

Os resultados encontrados por Hassan, Li e Noor (2009) mostraram que, no tempo menor de agitação (10 min) a 250rpm, as colisões entre as partículas e os

coagulantes foram baixas, bem como a taxa de floculação. Por outro lado, quando o tempo de agitação foi maior (30min) a 250rpm, as partículas formaram flocos pequenos com densidade insuficiente para sedimentar, aumentando a turbidez do efluente.

Patel e Vashi (2011) obtiveram 70, 65 e 60% de remoção de cor, usando moringa oleifera, quitosana e sementes de milho, respectivamente, com tempo de floculação de 60min sob gradiente de mistura igual a 200rpm. Os autores afirmam que em tempo de floculação superior a 60min, mantendo o mesmo gradiente de mistura, a eficiência de remoção diminuiu.

Quanto aos gradientes de velocidade, nenhum dos trabalhos apresentados na Tabela 6 relatou a influência que eles podem exercer sobre a eficiência do processo quando se utiliza a quitosana como coagulante.

Amirtharajah (1989) citado por Chenicharo (2001), afirma que valores elevados de gradiente de mistura rápida não são essenciais para uma coagulação eficiente quando se utiliza polímeros orgânicos no tratamento de águas residuárias, pois, diferentemente dos coagulantes inorgânicos, não ocorrem reações de adsorção dos colóides e reações de precipitação dos hidróxidos, competitivas entre si. Além disso, valores elevados de gradiente de mistura rápida podem provocar quebra dos flocos, diminuindo a eficiência do processo. O autor, então, recomenda que sejam usados valores de gradiente de mistura rápida entre 400 e 650s^{-1} e tempo de mistura rápida entre 30 e 60s.

Tratando-se de lixiviado de aterro sanitário, outros pesquisadores (AMARAL, 2009; FELICI, 2010; GEWEHR, 2012), utilizando coagulantes químicos e/ou sintéticos, comprovaram que as variações das condições de mistura não apresentam efeito significativo sobre os fenômenos de coagulação-floculação deste efluente.

Depois de submetido ao tratamento, os efluentes precisam ser avaliados através da caracterização físico-química e dos ensaios ecotoxicológicos. De acordo com Silva (2002), nem sempre os tratamentos empregados asseguram que o efluente é desprovido de toxicidade. A realização dos testes ecotoxicológicos confirma que esta é uma ferramenta prática e vantajosa na avaliação da toxicidade de efluentes, apresentando respostas rápidas e seguras para o controle e monitoramento ambiental (LAITANO e MATIAS, 2006).

3.5 Testes ecotoxicológicos e seu uso como ferramenta de avaliação da eficiência do tratamento de lixiviados

Substâncias químicas potencialmente tóxicas, seus metabólitos e produtos de conversão (MONTVYDIENE e MARCIULIONIENE, 2004), presentes na água, nos sedimentos e nos alimentos, por concentração e tempo suficientes, quando expostos aos organismos podem provocar efeitos tóxicos.

Um dos indicadores utilizados para avaliar os efeitos sofridos pelos organismos à toxicidade aguda, provocada por um composto ou efluente, é a letalidade (SILVA, 2002; CASTILHOS JÚNIOR, 2006) ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de mobilidade (COSTA *et al.*, 2008; MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008).

Esses indicadores, em geral, são determinados pela Concentração Letal Média (CL_{50}) ou a Concentração Efetiva Média (CE_{50}) (CHASIN e AZEVEDO, 2003), concentrações que fornecem respostas de 50% dos indivíduos de uma população expostos a uma substância química (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). Deve-se salientar que quanto menor o valor da CE_{50} , mais tóxica é a amostra. Para o cálculo da carga tóxica, os valores de CE_{50} ou CL_{50} são transformados em unidade tóxica (UT).

O resultado do efeito tóxico, também, pode ser expresso em fator de toxicidade (FT), menor valor de diluição da amostra na qual se observa imobilidade maior que 10% dos organismos-teste expostos às soluções (ABNT, 2003; KNIE e LOPES, 2004). O valor do FT é diretamente proporcional à toxicidade da amostra, ou seja, quanto maior o valor do FT, mais tóxica é a amostra (KNIE e LOPES, 2004).

Outra forma de expressar os resultados é a qualitativa, sendo que, para amostras sem diluição, o resultado deve ser expresso como tóxico ou não tóxico (ABNT, 2003).

Esses testes são realizados com diversos organismos representativos da coluna de água, conforme metodologias padronizadas pelos diversos órgãos ou institutos ambientais, como: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *Association Française de Normalisation* (AFNOR), *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *American Water Works Association* (AWWA), *Deutsches Institut für*

Normung (DIN), International Organization for Standardization (ISO) e Organisation for economic Co-operation and Development (OECD).

Dependendo do objetivo da investigação, a aplicação dos testes ecotoxicológicos exige diferentes critérios na seleção do método e do organismo-teste. Segundo Ronco, Báez e Granados (2004), a seleção dos organismos é realizada de acordo com os seguintes aspectos: sensibilidade constante e apurada às substâncias tóxicas; disponibilidade e abundância; estabilidade genética e uniformidade de suas populações; representatividade do nível trófico; importância ambiental em relação à área de estudo; ampla distribuição e importância comercial; e, facilidade de cultivo e adaptabilidade às condições laboratoriais.

Porém, como não existe uma única espécie que atenda todos esses requisitos e avalie todos os efeitos possíveis sobre o ecossistema (RONCO, BÁEZ, GRANADOS, 2004; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008), Magalhães e Ferrão Filho (2008) recomendam que sejam empregadas no mínimo três espécies de diferentes níveis da cadeia trófica. A resolução CONAMA 430/2011 faz referência ao emprego de pelo menos duas espécies de níveis tróficos diferentes. Baun *et al.* (1999) ressalta que, a utilização de um maior número de espécies de organismos de diferentes níveis tróficos em ensaios ecotoxicológicos aumenta a probabilidade de se obter uma resposta tóxica de sensibilidade suficiente.

Para o caso de misturas complexas com toxicidade potencial, como o lixiviado de aterro sanitário, os efeitos tóxicos resultantes das interações das substâncias presentes, classificados em aditivos, sinérgicos (aumento do potencial tóxico) ou antagônicos (redução do potencial tóxico) (PANOUILLES, BOILLOT E PERRODIN, 2007; COSTA *et al.*, 2008), não podem ser avaliados somente por análise físico-química (SISINNO, 2002).

Segundo Telles (2010), a caracterização físico-química completa de sistemas ditos complexos é inviável. E mesmo que fosse viável, níveis reduzidos de parâmetros físico-químicos não caracterizam a presença ou ausência de toxicidade (PABLOS *et al.*, 2011). Dessa forma, os testes de toxicidade são utilizados como complemento na avaliação da qualidade do efluente, fornecendo informações através das respostas dos organismos com relação às modificações ambientais (TELLES, 2010).

A Tabela 7 apresenta o resumo de alguns trabalhos que possibilitam visualizar e comparar as características físico-químicas e toxicológicas do lixiviado de aterro sanitário antes e depois do tratamento. Ressalta-se que os valores de CE_{50} e/ou CL_{50} foram apresentados em percentual de concentração da substância teste.

Tabela 7 - Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Lixiviado estabilizado				Após coagulação-flocação	
Coagulação-flocação + stripping de amônia	<p>1^a amostra: Parâmetros físico-químicos: pH = 8,2 DQO = 3 460 mg O₂.L⁻¹ DBO = 150 mg O₂.L⁻¹ COT = 820 mg.L⁻¹ Cor = 5 300 mgPtCo.L⁻¹ N-NH₃ = 800 mg.L⁻¹</p> <p>2^a amostra: Parâmetros físico-químicos: pH = 8,5 DQO = 470 mg O₂.L⁻¹ DBO = 150 mg O₂.L⁻¹ COT = 1 000 mg.L⁻¹ Cor = 6 900 mg PtCo.L⁻¹ N-NH₃ = 750 mg.L⁻¹</p> <p>1^a amostra: CE₅₀ ~ 15% 2^a amostra: CE₅₀ ~ 11%</p> <p>1^a amostra: CE₅₀ ~ 2% 2^a amostra: CE₅₀ = 2%</p>	<p><i>Vibrio fisheri</i> (bactéria luminescente)</p> <p>Tempo de exposição: 5 e 15 min</p> <p>Efeito observado: inibição bioluminescente</p> <p>Parâmetros de controle: CE₅₀</p> <p>Efeito observado: mobilidade</p> <p>Parâmetros de controle: CE₅₀</p>	<p>1^a amostra: Remoção de DQO = 23%; Remoção de COT = 15%; Remoção de cor = 70%. Toxicidade: CE₅₀ ~ 0%</p> <p>2^a amostra: Remoção de DQO = 27%; Remoção de COT = 24%; Remoção de cor = 69%. Toxicidade: CE₅₀ = não foi possível calcular porque a toxicidade foi muito alta</p> <p>Após stripping N-NH₃ = < 5 mg.L⁻¹ 1^a amostra: CE₅₀ ~ 30% 2^a amostra: CE₅₀ ~ 36%</p> <p>Após Coagulação-flocação 1^a amostra: CE₅₀ ~ 6% 2^a amostra: CE₅₀ ~ 3%</p> <p>Após stripping 1^a amostra: CE₅₀ ~ 14% 2^a amostra: CE₅₀ ~ 11%</p>	<p>Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr., 2004</p>	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
	Lixiviado estabilizado				
	<p>1^a amostra: Parâmetros físico-químicos: pH = 8,2 DQO = 3 460 mg O₂.L⁻¹ DBO = 150 mg O₂.L⁻¹ COT = 820 mg.L⁻¹ Cor = 5 300 mg PtCo.L⁻¹ N-NH₃ = 800 mg.L⁻¹</p> <p>2^a amostra: Parâmetros físico-químicos: pH = 8,5 DQO = 3 470 mg O₂.L⁻¹ DBO = 150 mg O₂.L⁻¹ COT = 1 000 mg.L⁻¹ Cor = 6 900 mg PtCo.L⁻¹ N-NH₃ = 750 mg.L⁻¹</p> <p>1^a amostra: CL₅₀ ~ 12% 2^a amostra: CL₅₀ ~ 26%</p>	<i>Artemia salina</i> (microcrustáceo)	<p>Tempo de exposição: 48 h Efeito observado: mortalidade Parâmetros de controle: CL₅₀</p>	<p>Coagulação-flocação</p> <p>1^a amostra: Remoção de DQO = 23%; Remoção de COT=15%; Remoção de cor = 70%. Toxicidade: CL₅₀ ~ 17%</p> <p>2^a amostra: Remoção de DQO=27%; Remoção de COT=24%; Remoção de cor = 69%. Toxicidade: CL₅₀ ~ 32%</p> <p>Após stripping N-NH₃ = < 5 mg.L⁻¹ 1^a amostra: CE₅₀ = não tóxico 2^a amostra: CE₅₀ = não tóxico</p>	
Coagulação-flocação + stripping de amônia		<i>Brachydanio rerio</i> (peixe)	<p>Tempo de exposição: 48 h Efeito observado: mortalidade Parâmetros de controle: CL₅₀</p>	<p>Coagulação-flocação</p> <p>1^a amostra: CL₅₀ ~ 7% 2^a amostra: CL₅₀ ~ 7%</p> <p>Após stripping 1^a amostra: CE₅₀ = ND 2^a amostra: CE₅₀ = ND</p>	Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr., 2004

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Coagulação-flocação com sulfato de alumínio	Parâmetros físico-químicos: pH = 9,01 Turbidez = 90 UNT Cor = 4 864 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 1 408 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 1 850 mg.L ⁻¹ SST = 196 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~ 2%			Parâmetros físico-químicos: pH = 7,67 Turbidez = 82 UNT Cor = 2.803 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 1 012 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 805 mg.L ⁻¹ SST = 148 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~3 %	
Coagulação-flocação com tanino	pH = 9,01 Turbidez = 90 UNT Cor = 4 864 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 1 408 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 1 850 mg.L ⁻¹ SST = 196 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~ 2%	<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Tempo de exposição: 48h Efeito observado: mobilidade Parâmetros de controle: CE ₅₀	Parâmetros físico-químicos: pH = 8,86 Turbidez = 72,2 UNT Cor = 2 343 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 875 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 933 mg.L ⁻¹ SST = 60 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~2%	Castilhos Júnior, 2006
Coagulação-flocação com cloreto férrico	pH = 9,01 Turbidez = 90 UNT Cor = 4 864 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 1 408 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 1 850 mg.L ⁻¹ SST = 196 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~ 4%			Parâmetros físico-químicos: pH = 9,01 Turbidez = 63 UNT Cor = 2 090 mg PtCo.L ⁻¹ DQO = 1 892 mg O ₂ .L ⁻¹ COT = 517 mg.L ⁻¹ SST = 147 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CE ₅₀ ~4%	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
UASB	Lixiviado bruto pH = 7,8 Valor médio da CE_{50} ~ 4%	<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Tempo de exposição: 48h Efeito observado: mobilidade Parâmetros de controle: CE_{50} Tempo de realização dos testes: 6 meses	Remoção média de DQO ~ 81%; Valor médio de CE_{50} ~ 16%	Laitano e Matias, 2006
2 lagoas anaeróbias + lagoa facultativa	Lixiviado bruto pH = 7,07 $DQO = 832,50 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ $DBO = 623,00 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ $AI = 0,20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $Fe = 62,82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $Zn = 0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $Mn = 20,17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Toxicidade:	<i>Artemia salina</i> (microcrustáceo)	Tempo de exposição: 24 h Efeito observado: letalidade Parâmetros de controle: CL_{10} e CL_{50}	Remoção de DQO ~ 89%; Remoção de DBO ~ 99%; Remoção de AI = >50%; Remoção de Fe ~ 95%; Remoção de Zn = >80%; Remoção de Mn ~ 96%. Toxicidade:	Bortolotto, et al., 2009
	Valor médio da CL_{10} ~ 61% Valor médio da CL_{50} ~ 72% Toxicidade: Valor médio da CE_{10} = 25,00 (23,66-29,45) CE_{50} = não analisado	<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Tempo de exposição: 48 h Efeito observado: mobilidade Parâmetros de controle: CE_{10}	Remoção de DQO = 89,30%; DBO: 98,90%; AI = >50%; Fe = 94,80%; Zn = >80%; Mn = 95,60%. $CE_{10} = 50\% \rightarrow$ não tóxico O valor máximo de CE_{10} = 12,5% pela Legislação Ambiental de Santa Catarina	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
	Valores médios do 1º período de estudo: pH = 8,9 DQO = 3 650 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 1 194 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 1 534 mg.L ⁻¹ NTK = 1 545 mg.L ⁻¹ SST = 537 mg.L ⁻¹ ST = 9 069 mg.L ⁻¹			1º período de estudo: Remoção de DQO = 70%; Remoção de DBO: 78%; Remoção de N-NH ₃ = 76%; Remoção de SST = 50%; Remoção de ST = 55%.	
Três lagoas em série (1 anaeróbia + 2 fotossintéticas) Escala piloto	Valores médios do 2º período de estudo: pH = 9,0 DQO = 3 287 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 1 300 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 1 006 mg.L ⁻¹ NTK = 1 254 mg.L ⁻¹ SST = 467 mg.L ⁻¹ ST = 8 120 mg.L ⁻¹	<i>Daphnia magna</i> (microcrustáceo)	Tempo de exposição: 48h Efeito observado: mobilidade Parâmetros de controle: CE ₅₀	2º período de estudo: Remoção de DQO = 60%; Remoção de DBO: 80%; Remoção de N-NH ₃ = 84%; Remoção de NTK = 81%.	Gomes, 2009
	Valores médios de toxicidade obtidos ao longo dos períodos de estudo: 1 ^a amostra: CE ₅₀ ~19% 2 ^a amostra: CE ₅₀ ~7% 3 ^a amostra: CE ₅₀ ~2% 4 ^a amostra: CE ₅₀ ~3% 5 ^a amostra: CE ₅₀ ~1%			Valores médios de toxicidade obtidos ao longo dos períodos de estudo: 1 ^a amostra: CE ₅₀ ~47% 2 ^a amostra: CE ₅₀ ~52% 3 ^a amostra: CE ₅₀ ~35% 4 ^a amostra: CE ₅₀ ~11% 5 ^a amostra: CE ₅₀ ~10%	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Adsorção em zeólita	<p>Lixiviado bruto Valores médios dos parâmetros da 1^a amostragem (estaçao chuvosa): pH = 8,41 DQO = 2 455 mg.L⁻¹ N-NH₃ = 597 mg.L⁻¹ Al = 586 µg.L⁻¹ Cr = 513 µg.L⁻¹ Cu = <10 µg.L⁻¹ Fe = 3 440 µg.L⁻¹ Zn = 188 µg.L⁻¹ Ni = 132 µg.L⁻¹ Mn = 344 µg.L⁻¹</p> <p>Toxicidade: CE₅₀ =64%</p> <p>Valores médios dos parâmetros da 2^a amostragem (estaçao seca): pH = 8,23 DQO = 1 396 mg.L⁻¹ N-NH₃ = 388 mg.L⁻¹ Al = 420 µg.L⁻¹ Cr = 489 µg.L⁻¹ Cu = <10 µg.L⁻¹ Fe = 3 360 µg.L⁻¹ Zn = 231 µg.L⁻¹ Ni = 111 µg.L⁻¹ Mn = 328 µg.L⁻¹</p> <p>Toxicidade: CE₅₀ = 58%</p>	<i>Vibrio fisheri</i> (bactéria luminescente)	Efeito observado: inibição bioluminescente Parâmetros de controle: CE ₅₀	1 ^a amostragem (estaçao chuvosa): Remoção de DQO = 38%; Remoção de N-NH ₄ = 93%; Remoção de Al = 43%; Remoção de Cr = 49%; Remoção de Cu = ND; Remoção de Fe = 36%; Remoção de Zn = 44%; Remoção de Ni = 17%; Remoção de Mn = 36%. Toxicidade: CE ₅₀ =62%	Cotman e Gotvajn, 2010
Oxidação fenton				2 ^a amostragem (estaçao seca): Remoção de DQO = 32%; N-NH ₄ = 100%; Al = 31%; Cr = 32%; Cu = ND; Fe = 48%; Zn = 56%; Ni = 14%; Mn = 50%. Toxicidade: CE ₅₀ =100%	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Reator em bateladas seqüenciais	<p>Lixiviado bruto</p> <p>1^a amostragem: Parâmetros físico-químicos: pH = 8,4 DQO = 2 455 mg O₂.L⁻¹ DBO = 150 mg O₂.L⁻¹ COD = 336 mg.L⁻¹ N-NH₃ = 596 mg.L⁻¹ Toxicidade média: UT~13</p> <p>2^a amostragem: Parâmetros físico-químicos: pH = 7,9 DQO = 1.800 mg O₂.L⁻¹ DBO = 395 mg O₂.L⁻¹ COD = 1.680 mg.L⁻¹ N-NH₃ = 399 mg.L⁻¹ Toxicidade média: UT~4</p> <p>1^a amostragem: Toxicidade média: UT~17 2^a amostragem: UT=14,3 ± 0,7</p>	<i>Vibrio fisheri</i> (bactéria luminescente)	<p>Efeito observado: inibição bioluminescente</p> <p>Parâmetros de controle: unidades tóxicas (UT)</p> <p>Efeito observado: inibição do crescimento</p> <p>Parâmetros de controle: unidades tóxicas (UT)</p>	<p>1^a amostragem: Remoção de DQO = 54%; Remoção de DBO = 71%; Remoção de COD = 88%; Remoção de N-NH₃ = 73%.</p> <p>Toxicidade média: UT= 6 Eficiência de remoção de toxicidade: 54%</p> <p>2^a amostragem: Remoção de DQO = 95%; Remoção de DBO = 93%; Remoção de COD = 85%; Remoção de N-NH₃ = 60%.</p> <p>Toxicidade média: UT~1 Eficiência de remoção de toxicidade: 70%</p> <p>1^a amostragem: Toxicidade média: UT~ 5 Eficiência de remoção: 67%</p> <p>2^a amostragem: Toxicidade média: UT~1 Eficiência de remoção de toxicidade: 93%</p>	Kalcíková, Zagorc-Koncan e Gotvajn, 2011

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Toxicidade do afluente	Tipo de organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Reator em bateladas seqüenciais	1 ^a amostragem: Toxicidade média: UT~6 2 ^a amostragem: Toxicidade média: UT~1	<i>Artemia salina</i> (microcrustáceo)	Efeito observado: imobilização Parâmetros de controle: unidades tóxicas (UT)	1 ^a amostragem: Toxicidade média: UT~1 Eficiência de remoção: 77% 2 ^a amostragem: Efeito tóxico não observado Eficiência de remoção: 100%	Kalcíková, Zagorc-Koncan e Gotvajn, 2011
Coagulação-sedimentação ($FeCl_3$) + filtração em filtro de areia + microfiltração + osmose inversa	Lixiviado estabilizado pH = 8,44 DQO = 2 700 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 400 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 122 mg.L ⁻¹ COT = 650 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CL ₅₀ ~8%	<i>Moina macrocopa</i> (microcrustáceo)	Efeito observado: mobilidade Tempo de exposição: 48 h Parâmetros de controle: CL ₅₀	Após coagulação: pH = 5,1 DQO = 850 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 47 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 66 mg.L ⁻¹ COT = 164 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CL ₅₀ ~ 17% Após filtro de areia: pH = 5,1 DQO = 510 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 24 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 50 mg.L ⁻¹ COT = 152 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CL ₅₀ ~ 24%	Theepharaksapan et al., 2011
				Após microfiltração: pH = 4,96 DQO = 120 mg O ₂ .L ⁻¹ DBO = 11 mg O ₂ .L ⁻¹ N-NH ₃ = 29 mg.L ⁻¹ COT = 68 mg.L ⁻¹ Toxicidade: CL ₅₀ ~ 35%	

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos que utilizaram teste ecotoxicológico para avaliar a eficiência do tratamento de lixiviado de aterro sanitário – continuação

Tratamento	Características do afluente	Organismo	Condições do teste de toxicidade aguda	Principais resultados	Referência
Lixiviado estabilizado	<p>pH = 8,44</p> <p>DQO = 2 700 mg O₂.L⁻¹</p> <p>DBO = 400 mg O₂.L⁻¹</p> <p>N-NH₃ = 122 mg.L⁻¹</p> <p>COT = 650 mg.L⁻¹</p> <p>Toxicidade: CL₅₀ ~ 8%</p>	<i>Moina macrocopa</i> (microcrustáceo)	<p>Tempo de exposição: 48 h</p> <p>Efeito observado: mobilidade</p> <p>Parâmetros de controle: CL₅₀</p>	<p>Após osmose inversa: pH = 6,33</p> <p>DQO = 15 mg O₂.L⁻¹</p> <p>DBO = 5 mg O₂.L⁻¹</p> <p>N-NH₃ = 3,3 mg.L⁻¹</p> <p>COT = 7,5 mg.L⁻¹</p> <p>Toxicidade: CL₅₀ = 100%</p>	
Coagulação-sedimentação (FeCl ₃) + filtração em filtro de areia + microfiltração + osmose inversa	<p>CL₅₀ ~ 4%</p> <p>CL₅₀ ~ 8%</p>	<i>Oreochromis niloticus</i> (peixe) <i>Cyprinus carpio</i> (peixe)	<p>Tempo de exposição: 96h</p> <p>Temperatura: 28 ± 1°C</p> <p>Fotoperíodo: 12h de luz/12h de escuro</p> <p>Parâmetros de controle: CL₅₀</p> <p>Tempo de exposição: 96h</p> <p>Temperatura: 28 ± 1°C</p> <p>Fotoperíodo: 12h de luz/12h de escuro</p> <p>Parâmetros de controle: CL₅₀</p>	<p>Após coagulação: CL₅₀ ~ 22%</p> <p>Após filtro de areia: CL₅₀ ~ 28%</p> <p>Após microfiltração: CL₅₀ ~ 38%</p> <p>Após osmose inversa: CL₅₀ = 100%</p> <p>Após coagulação: CL₅₀ ~ 18%</p> <p>Após filtro de areia: CL₅₀ ~ 27%</p> <p>Após microfiltração: CL₅₀ ~ 29%</p> <p>Após osmose inversa: CL₅₀ = 100%</p>	Theephakraksapan et al., 2011
					Conclusão

Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004) monitoraram o desempenho do tratamento de lixiviado por coagulação-flocação seguido de *stripping* de amônia por meio da caracterização físico-química e testes de toxicidade aguda com dois organismos diferentes (Tabela 7). Os resultados mostraram que houve redução dos parâmetros de controle com redução completa da toxicidade do efluente após a etapa de *stripping* para os organismos *Daphnia*, *Artemia* e *Brachydanio rerio*. Entretanto, utilizando o sistema Microtox com a bactéria luminescente *Vibrio fisheri* os resultados obtidos foram altamente tóxicos.

Por outro lado, Castilhos Júnior (2006) relata que, apesar de ter obtido redução satisfatória da maioria dos parâmetros físico-químicos tratando o lixiviado por coagulação-flocação com diferentes tipos de coagulante, não alcançou bons resultados quanto à toxicidade utilizando a *Daphnia magna* como organismo teste. Segundo o autor, praticamente não houve redução dos valores das concentrações de CE_{50} , como mostra a Tabela 7.

Laitano e Matias (2006), ao avaliar de um reator experimental do tipo UASB no tratamento de lixiviado por meio de testes de toxicidade com microcrustáceos, também relataram pouca redução da toxicidade foi com valor de CE_{50} igual a 16,5%.

Cotman e Gotvajn (2010) avaliaram a eficiência de remoção da CE_{50} de quatro tratamentos físico-químicos que foram aplicados ao lixiviado de aterro sanitário. Conforme resultados, os autores relataram eficiência de remoção da toxicidade de 100% tratando o efluente por processo de adsorção com zeólita. Após o tratamento por *stripping* de amônia, os valores de CE_{50} do efluente tratado pouco diferiram do valor do efluente bruto; após adsorção por carbono ativado foi verificado aumento da toxicidade do efluente; e após a oxidação de fenton, pouca redução foi constatada no efluente final, como mostra a Tabela 7.

Bortolotto *et al.* (2009) alcançaram eficiências de redução dos satisfatórios dos valores de DQO, DBO, dos metais pesados e da toxicidade do lixiviado tratado por sistemas de lagoa anaeróbia seguida de facultativa, como se observa na Tabela 7. Sendo que, entre os organismos utilizados para avaliar o tratamento biológico aplicado ao lixiviado de aterro sanitário, a *D. magna* mostrou-se mais sensível e a *Artemia salina* foi o que apresentou a menor sensibilidade ao efeito tóxico.

Gomes (2009), Kalcíková, Zagorc-Koncan e Gotvajn (2011) e Theepharaksapan *et al.* (2011) também obtiveram bons resultados de redução de toxicidade associado à redução dos parâmetros físico-químicos do lixiviado de aterro sanitário após a etapa de tratamento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição geral da pesquisa

A presente pesquisa avaliou a eficiência do processo de coagulação-flocação, quanto à remoção de matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviado tratado biologicamente, utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

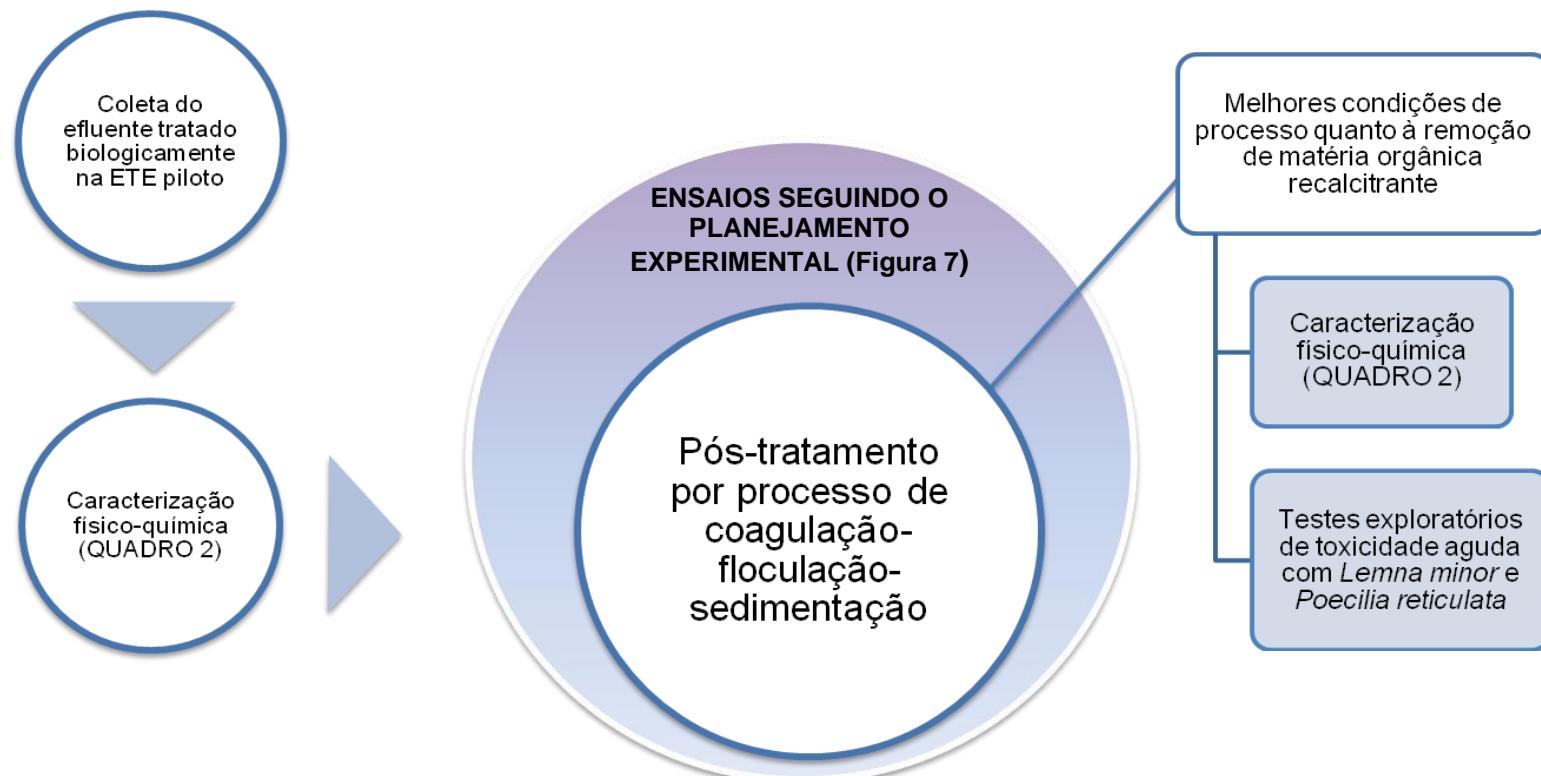
Após a caracterização do efluente tratado em sistema de lodo ativado operado em bateladas seqüenciais sem descarte de lodo, o tratamento físico-químico foi realizado seguindo a metodologia de planejamento experimental em três etapas distintas visando a obtenção das condições de processo (dosagem de coagulante, valor de pH e condições de mistura) que maximizassem a remoção dessa fração da matéria orgânica.

Na primeira etapa, denominada de triagem, foram realizados ensaios usando planejamento fatorial fracionário 2^{K-2}_{IV} ($K = \text{nº de variáveis}$) seguido de fatorial completo 2^k para determinar as variáveis de controle mais significativas em termos do processo. Na segunda etapa, outro planejamento fatorial completo 2^k foi realizado para estudar o desempenho das variáveis consideradas significativas pela etapa anterior. Por fim, na terceira etapa ampliou-se o planejamento anterior com a adição de pontos axiais a fim de construir os modelos preditivos em função das variáveis independentes.

Após a obtenção das melhores condições de processo, amostras do efluente tratado biologicamente e do pós-tratado por coagulação-flocação foram coletadas e submetidas à caracterização físico-química e ensaios exploratórios de toxicidade aguda. Por fim, realizou-se uma estimativa de custos do processo físico-químico.

A Figura 4 mostra o desenho da pesquisa.

Figura 4 - Desenho da pesquisa



Fonte: Próprio autor.

4.2 Tratamento biológico, coleta, preservação e caracterização do efluente utilizado na pesquisa

A presente pesquisa integra a rede cooperativa de pesquisa de tratamento de lixiviados (TRATALIX), no contexto da Chamada Pública MCT/ MCidades/ FINEP/ Ação Transversal Saneamento Ambiental e Habitação - 07/2009, cujo objetivo geral é estudar processos de tratamento de lixiviados provenientes de sistemas de disposição final de resíduos sólidos domésticos com foco na remoção de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica biodegradável e compostos recalcitrantes. Para tal, a rede cooperativa de pesquisa propõe uma articulação transversal do projeto em seis subprojetos, compostos por pesquisadores de diferentes instituições.

O projeto de pesquisa do grupo da Universidade Federal da Bahia insere-se no subprojeto 4 cuja meta é a avaliação de processos biológicos de tratamento para a remoção do nitrogênio nas suas diversas formas. Para a consecução dos objetivos, foi proposta a remoção biológica da matéria orgânica por sistema de lodo ativado em bateladas sequenciais em escala piloto, instalado dentro da área do Aterro Sanitário Integrado Camaçari e Dias D'avila (Figura 5), operado desde 1995 pela Central de Logística Ambiental da Limpec - Limpeza Pública de Camaçari, localizada no município de Camaçari, região metropolitana da cidade de Salvador, Bahia.

Com área total de 46 hectares, diariamente são depositados no aterro aproximadamente 700 toneladas de resíduos das classes II- A (não perigosos e não inertes) e II-B (não perigosos e inertes).

Figura 5 - Vista aérea do Aterro Sanitário Integrado Camaçari e Dias D'avila



Fonte: LIMPEC (2013)

O efluente tratado biologicamente foi coletado a cada quinze dias, armazenado em galões plásticos de 20,0 litros, acondicionados em caixa de isopor e transportados para o Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LABRE) da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, onde foi preservado a 4°C até que se iniciasse a caracterização da amostra, dentro do intervalo de tempo de 24 horas, e o tratamento físico-químico por processo de coagulação-flocação-sedimentação, visando sua adequação aos padrões de emissão preconizados na Resolução CONAMA 430/2011.

4.2.1 Caracterização do efluente utilizado na pesquisa

A caracterização foi realizada antes do tratamento físico-químico e ao final dos experimentos para avaliar a eficiência do processo de coagulação-flocação-sedimentação, segundo os métodos analíticos apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 - Parâmetros investigados na pesquisa, seguidos de seus respectivos métodos e descrição

Parâmetro	Método	Descrição
pH	4500-H ⁺ B	Método eletrométrico
DQO	5220 B	Método do refluxo aberto
Carbono Orgânico Total ¹	-	Oxidação termocatalítica a alta temperatura
Alcalinidade total	2320 B	Método titulométrico
Nitrogênio Amoniacial	4500 NH ₃ B e C	Etapa preliminar de destilação seguido do método de titulação
Nitrogênio Total Kjeldahl	4500-N _{org.} B	Método macro-Kjeldahl
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B	Método colorimétrico
Nitrito	4500-NO ₃ ⁻ B	Método de triagem espectrofotométrica
Fósforo solúvel	4500-P E	Método do ácido ascórbico
Fósforo total	4500-P B e E	Preparação da amostra e método do ácido ascórbico
Cor verdadeira ²	2120 C	Método espectrofotométrico com um único comprimento de onda
Cor aparente ²	2120 C	Método espectrofotométrico com um único comprimento de onda
Turbidez	2130 B	Método nefelométrico
Cloreto	4500-Cl ⁻ B	Método argentométrico
Série de sólidos Totais	2540 B e E	Sólidos totais secos a 103 – 105° C; sólidos totais fixos e voláteis incinerados a 550°C
Série de sólidos em suspensão	2540 D e E	Sólidos em suspensão secos a 103 – 105° C; sólidos em suspensão fixos e voláteis incinerados a 550°C
Carboidratos	Dubois <i>et al.</i> (1956)	Método de Dubois
Proteínas	Lowry <i>et al.</i> (1951)	Método de Lowry
Substâncias húmidas	Frolund, Griebe e Nielsen, (1995)	Método de Lowry modificado

1: Metodologia descrita pelo fabricante do analisador de carbono orgânico total (COT).

2: Amostras que apresentaram valores de pH fora da faixa 4 - 10, tiveram seus valores ajustados para 7, conforme metodologia.

Fonte: Próprio autor.

As análises dos parâmetros pH, DQO, Alcalinidade, nitrogênio total e amoniacial, nitrito, nitrato, fósforo solúvel e total, cor verdadeira e aparente, turbidez, cloreto e série de sólidos foram realizadas no LABRE de acordo com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Wastes and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 2012).

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas por um Analisador de COT/NT, marca *Analytik Jena* (Jena, Alemanha), modelo Multi N/C 2100S, instalado no Laboratório Experimental de Saneamento (LABEXSAN), localizado na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

Para a determinação do CT, a amostra injetada é conduzida para um tubo de combustão onde sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de CIT, a amostra injetada reage com 10% ácido fosfórico e todo o carbono inorgânico total é convertido a CO₂. O CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho. A concentração de CT e CIT é obtida por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões e a quantidade de COT é determinada pela diferença entre as concentrações destes.

As análises de carboidratos foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Dubois *et al.* (1956). Para tanto, fenol 5% (m/v) e ácido sulfúrico concentrado são adicionados às amostras que contêm carboidrato. E, após intervalos de tempo estipulados pelo método, a absorbância da solução é lida em espectrofotômetro a 488nm e a concentração de carboidratos presentes nas amostras é determinada através de uma curva padrão previamente construída com glicose.

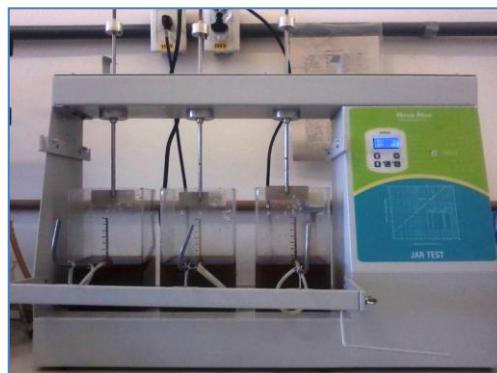
As análises de proteínas foram realizadas de acordo com o método de Lowry *et al.* (1951). Este método se baseia na reação do cobre com a proteína em meio alcalino seguido de redução do fosfomolibdato-fosfotungstenato presente no reagente de Folin-Ciocalteau. A concentração de proteínas presentes nas amostras é, então, determinada através de uma curva padrão previamente construída para a proteína soro albumina bovina (BSA).

E, a determinação da concentração de substâncias húmicas baseou-se no método de Lowry *et al* (1951) para proteínas modificado descrito por Frouland, Griebe e Nielsen (1995). O método consiste na execução do método de Lowry com e sem adição de sulfato de cobre (CuSO_4), onde a interferência da cor no ensaio sem a adição CuSO_4 é atribuída principalmente às substâncias húmicas.

4.3 Pós-tratamento físico-químico pelo processo de coagulação-flocação-sedimentação

Os ensaios de coagulação-flocação do lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente foram realizados no LABRE, em escala de bancada, utilizando equipamento *Jar test* da marca Nova Ética, composto por três jarros de acrílico com volume de 2,0L, controlador de rotação, hastes e pás planas em aço inox. A Figura 6 mostra o aparelho que foi utilizado nos ensaios de coagulação-flocação.

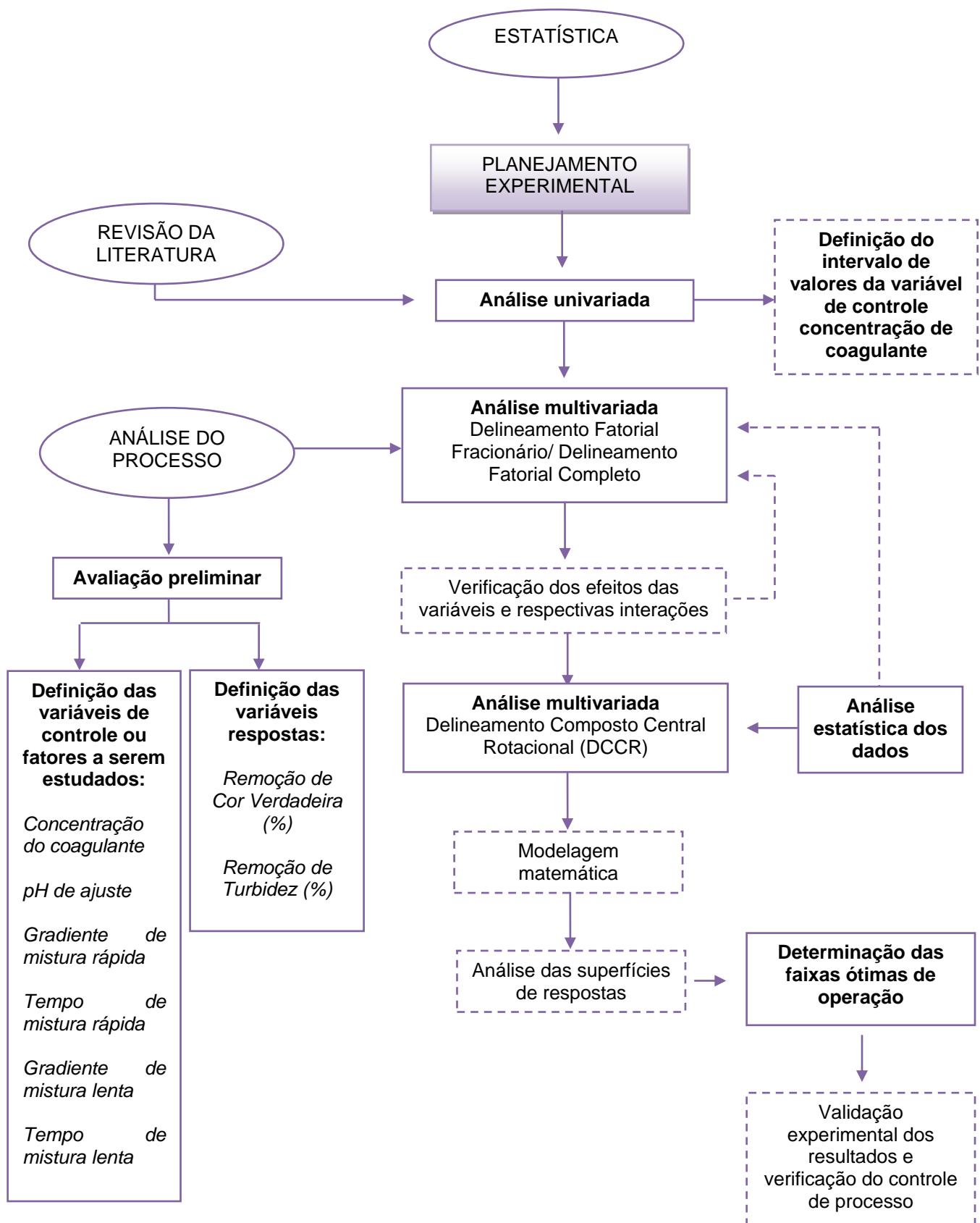
Figura 6 - Aparelho *Jar test* utilizado nos ensaios de coagulação-flocação



Fonte: Próprio autor.

Para obtenção das melhores condições operacionais do processo físico-químico foi adotado uma estratégia seqüencial de planejamentos com três delineamentos (fatorial fracionário, fatorial completo e um delineamento composto central rotacional), Figura 7, com ênfase no percentual de remoção de matéria orgânica recalcitrante quanto à cor verdadeira e turbidez.

Figura 7 - Fluxograma das atividades envolvidas no planejamento experimental



Fonte: Adaptado de Rodrigues e Lemma (2005) e Moravia (2010)

Inicialmente, realizou-se uma análise univariada para definir, de forma abrangente, os valores do intervalo da variável de controle concentração do coagulante a ser avaliado nas etapas seguintes. Nesta etapa, o fator em estudo foi testado com um intervalo de valores adotados, enquanto os fatores relativos às condições de mistura foram fixados em valores citados na literatura.

Posteriormente, iniciou-se a estratégia seqüencial de planejamentos com a etapa de triagem, empregando um planejamento fatorial fracionário seguido de fatorial completo com o interesse de determinar as condições de processo (variáveis de controle ou variáveis independentes) e os efeitos de interação entre estas condições que influenciam de forma significativa as respostas analíticas (variáveis respostas ou variáveis dependentes). Sendo que, as variáveis de controle que não foram significativas para o processo foram mantidas durante todo o experimento.

O fatorial fracionário 2^{6-2}_{IV} foi realizado em dois blocos de duas amostras com três repetições no ponto central, visando reduzir o número de ensaios que seria necessário com um planejamento completo com seis variáveis experimentais.

Vale ressaltar que, o planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} é de resolução quatro, ou seja, os efeitos principais se confundem com as interações de três fatores que apresentam efeitos não significativos, e as interações de dois fatores misturam-se entre si. Por isso, a análise dos dados desse delineamento foi realizada com base nos efeitos principais.

É importante evidenciar, também, que para completar o planejamento, diferentes lotes de amostra do efluente tratado biologicamente foram coletados e utilizados durante os ensaios. Sabe-se que esse procedimento introduziria na investigação mais um possível fator de variação, tendo em vista a variabilidade apresentada pela composição do lixiviado ao longo do tempo. Entretanto, como esse fator não foi definido como variável de controle, a blocagem foi empregada em todos os delineamentos para minimizar o efeito causado com a mudança de amostra.

E, ainda, para evitar que desvios atípicos fossem associados às combinações de níveis, os dados foram aleatorizados dentro de cada bloco.

Na sequência, foi empregado um planejamento completo 2^4 , e, posteriormente, um fatorial completo 2^2 com as variáveis mais significativas do processo, ambos com

dois blocos de duas amostras e três pontos centrais. Tais planejamentos, além de fornecer estimativas dos efeitos sobre as respostas e informações sobre os intervalos das faixas, permitiram concluir em que direção o próximo planejamento deveria seguir.

Por fim, empregou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com adição de pontos axiais ao planejamento completo 2^2 , baseado na metodologia de superfície de resposta.

As soluções coagulantes testadas nos ensaios de coagulação-flocação foram preparadas com quitosana em pó da Polymar Ciência e Nutrição S/A e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$) da marca Cinética Ltda.

A solução de quitosana 1% (m/v) foi preparada de acordo com o seguinte procedimento (HUANG, CHEN e PAN, 2000): sob agitação contínua e à temperatura ambiente, adicionava-se 10g de quitosana em solução de ácido clorídrico 1% (v/v) até completa dissolução. Depois disso, completava-se o volume com a solução de ácido clorídrico para 1,0L. Vale ressaltar que a solução foi preparada no mesmo dia em que os ensaios foram realizados.

Para preparar a solução de sulfato de alumínio 2% (m/v), 20g de sulfato de alumínio foram dissolvidos em água destilada, completando-se o volume para 1,0L.

4.3.1 Ensaios preliminares e exploratórios utilizando quitosana como coagulante

Diante da carência de dados na literatura sobre a utilização de quitosana como coagulante para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, na análise univariada a faixa de concentração de quitosana foi determinada realizando ensaios de coagulação-flocação para valores entre 400 e 1 800 mg.L^{-1} .

Os testes foram conduzidos sem variação do valor do pH do efluente e à temperatura ambiente, aplicando-se uma mistura rápida (650 s^{-1} durante 1 minuto) e uma mistura lenta sem escalonamento de velocidade (20 s^{-1} durante 30 minutos).

As escolhas do gradiente e tempo de mistura rápida basearam-se na afirmação de Amirtharajh (1989) citado por Chernicharo (2001), que indica valores de gradiente de mistura rápida entre 400 e 650 s^{-1} e tempo de mistura rápida entre 30 e 60s quando

polímeros orgânicos são adicionados como coagulantes. Quanto ao gradiente e tempo de floculação, optou-se por trabalhar com faixas de valores de gradiente de floculação entre 30 e 90s⁻¹ e valores de tempo de floculação entre 10 e 40 minutos.

Após a coagulação-floculação, as amostras permaneceram em repouso por tempo de sedimentação de 24 horas. Ao final, com o intuito de quantificar a matéria orgânica recalcitrante removida por meio do processo físico-químico, alíquotas do efluente foram coletadas e submetidas às análises de cor verdadeira e turbidez, tomando como parâmetro principal a cor.

Posteriormente, construiu-se a matriz de planejamentos do delineamento fatorial fracionário 2⁶⁻² em dois blocos de duas amostras com os níveis aleatorizados e três repetições em torno do ponto central cada, totalizando vinte e dois ensaios para avaliar as variáveis de controle concentração de coagulante (C), pH de ajuste, gradiente de mistura rápida (G_{mr}), tempo de mistura rápida (T_{mr}), gradiente de floculação (G_f) e tempo de floculação (T_f).

Para o tratamento estatístico dos dados e confecção dos gráficos das análises multivariadas foi utilizado o MINITAB® *Release 16 Statistical Software* da Minitab Inc.

A Tabela 8 mostra os valores das variáveis independentes em seus níveis mínimos (-1), níveis máximos (+1) e níveis no ponto central (0) do planejamento fatorial fracionário utilizando o coagulante quitosana.

Tabela 8 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻² utilizando quitosana como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
C/ (mg.L ⁻¹)	600	1 000	1 400
pH	3,0	6,0	9,0
G _{mr} / (s ⁻¹)	400	525	650
T _{mr} / (s)	30	45	60
G _f / (s ⁻¹)	30	60	90
T _f / (min)	10	20	30

A faixa de dosagem do coagulante foi definida após a análise univariada. A escolha dos valores da faixa de pH compreendeu resultados descritos na literatura por Ahmad, Sumathi e Hameed (2006), Rizzo, Lofrano e Belgiorno (2010) e Zonoozi, Alavi e Arami (2011) que aplicaram a quitosana como coagulante para o tratamento de efluente oleoso, de vinícola e têxtil, respectivamente. Os autores trabalharam com valores de pH entre 3,0 e 8,3. Entretanto, para efeito de pesquisa, a faixa foi extrapolada, como apresentado na Tabela 8.

Para variar o valor do pH em cada jarro, ao longo dessa etapa, construiu-se uma curva de correção do pH. Com a ajuda de um pHmetro de bancada, adicionava-se acidulante ou alcalinizante em um bêquer contendo 1,0L da amostra do efluente pré-tratado biologicamente até obtenção do valor de pH desejado e anotava-se o volume gasto para posterior acréscimo no teste de jarros. Para tanto, utilizou-se uma solução de H_2SO_4 1N para reduzir o valor do pH e uma solução de NaOH 1N para elevá-lo.

Quanto à faixa referente às condições de mistura, adotaram-se os mesmos critérios de escolha mencionados na análise univariada.

Esse planejamento permitiu identificar e selecionar, com base nos critérios estatísticos, as variáveis de controle que produziram diferença significativa sobre as variáveis respostas e que seriam estudadas no planejamento seguinte.

Assim, os fatores que apresentaram significância no nível testado ($\alpha \leq 0,10$), quanto às variáveis respostas, foram avaliados no planejamento fatorial completo 2^4 . Este delineamento consistiu de vinte e dois ensaios em dois blocos com três repetições no ponto central. As variáveis avaliadas foram: C, pH, G_{mr} e G_f . A Tabela 9 apresenta as variáveis independentes e seus valores nos níveis mínimos (-1), nos níveis máximos (+1), e nos níveis no ponto central (0) do planejamento fatorial completo utilizando o coagulante quitosana.

Tabela 9 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^4 utilizando quitosana como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
$C/(mg.L^{-1})$	800	1 000	1 200
pH	4,0	6,0	8,0
$G_{mr}/(s^{-1})$	400	525	650
$G_f/(s)$	30	60	90

Esse planejamento permitiu a determinação da significância e magnitude dos efeitos principais e interações das variáveis de controle que seriam estudadas no planejamento seguinte.

Posteriormente, as variáveis de controle que apresentaram significância no nível testado ($\alpha \leq 0,05$) quanto às variáveis respostas, cor verdadeira e turbidez, foram utilizadas no planejamento fatorial completo 2^2 . Este delineamento consistiu de nove ensaios aleatorizados com cinco repetições no ponto central. As variáveis de controle estudadas foram: C e pH.

A Tabela 10 mostra as variáveis de controle seus níveis mínimos (-1), níveis máximos (+1) e níveis no ponto central (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando o coagulante quitosana.

Tabela 10 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando quitosana como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
C/(mg.L ⁻¹)	700	900	1 100
pH	6,0	7,5	9,0

Após a análise estatística dos resultados, foram adicionados pontos axiais ao planejamento fatorial completo 2^2 (Tabela 11). Essa etapa consistiu de treze ensaios com cinco repetições no ponto central empregando o delineamento composto central rotacional.

A Tabela 11 mostra os níveis fatoriais mínimo (-1,414), máximo (+1,414) e ponto central (0) das condições operacionais do DCCR utilizando o coagulante quitosana.

Tabela 11 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do DCCR utilizando quitosana como coagulante

Variável de controle	-1,414	-1	0	+1	+1,414
C/(mg.L ⁻¹)	617	700	900	1 100	1 183
pH	5,4	6,0	7,5	9,0	9,6

Essa etapa permitiu a determinação dos limites considerados ótimos das condições operacionais das variáveis de controle do processo em função das variáveis de respostas escolhidas, por meio de superfícies de respostas e gráfico de contornos sobrepostos.

Os gráficos de contornos sobrepostos são aplicados quando, em estudos de otimização, um pequeno número de respostas e variáveis de controle estão envolvidos. Esses gráficos consistem na sobreposição dos gráficos de contorno de cada resposta, permitindo, através da simples observação, identificar os valores das variáveis independentes que proporcionam os melhores resultados.

Nesta pesquisa, para estimar os valores dessas variáveis de controle foi utilizada a função *Response Optimizer* do MINITAB[®], um algoritmo de otimização que se baseia no método da função de desejabilidade (*Desirability*) proposta por Derringer & Suich (1980), que converte as observações de cada resposta em valores restritos ao intervalo (0,1), onde, 1 é o valor mais desejável e 0 é inaceitável.

Como realizado por Moravia (2010), os resultados das variáveis otimizadas foram validados experimentalmente através da comparação entre os resultados reais, obtidos em cinco ensaios de coagulação-flocação, e os resultados teóricos, obtidos pelo método de Derringer e Suich (1980) e por meio de gráficos de controle.

Após obtenção das melhores condições, avaliou-se a velocidade de sedimentação do lodo gerado na coagulação-flocação. Para tanto, realizou-se o seguinte procedimento:

O conteúdo do jarro foi homogeneizado e, posteriormente, 1,0 L adicionado em cone *Imhoff* para sedimentar. A cada 5 minutos, a altura da interface sólido-líquido era registrada a fim de construir a curva de velocidade de sedimentação no intervalo de tempo igual a 30 minutos.

Por fim, o efluente obtido com as melhores condições de processo foi caracterizado, de acordo com os parâmetros mostrados no Quadro 2, e, posteriormente, submetidos aos ensaios ecotoxicológicos.

4.3.2 Ensaios preliminares e exploratórios utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Na análise univariada para determinar uma faixa mais restrita de concentração de sulfato de alumínio, expressa em miligramas de alumínio por litro ($\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$), realizou-se ensaios de coagulação-flocação para valores entre 9,1 e 272,4 $\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$.

Assim como foi realizado por Amaral (2009), aplicou-se uma mistura rápida (869 s^{-1} durante 1 minuto) e uma mistura lenta sem escalonamento de velocidade (25 s^{-1} durante 30 minutos), e tempo de sedimentação de 24 horas. Os ensaios foram realizados sem variação dos valores de pH do efluente e à temperatura ambiente. Ao final, alíquotas foram coletadas e submetidas às análises de cor verdadeira e turbidez.

Em seguida, iniciou-se a sequência de experimentos seguindo a ferramenta estatística de planejamento de experimentos, similarmente ao que foi realizado com a quitosana. Para o tratamento estatístico dos dados e confecção dos gráficos da análise multivariada também foi utilizado o software MINITAB® 16.

Na construção da matriz de planejamentos do delineamento fatorial fracionário 2^{6-2} , foram utilizadas as mesmas variáveis independentes (C, pH, G_{mr} , T_{mr} , G_f e T_f). A Tabela 12 mostra os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), e o ponto central (0) das condições operacionais do planejamento fatorial fracionário utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Tabela 12 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
C/ (mg Al ³⁺ .L ⁻¹)	136,2	177,1	217,9
pH	3,0	6,0	9,0
$G_{mr}/ (s^{-1})$	200,0	534,5	869,0
$T_{mr}/ (s)$	10	35	60
$G_f/ (s^{-1})$	30	60	90
$T_f/ (min)$	10	20	30

A faixa de dosagem do coagulante foi definida após ensaios preliminares de análise univariada. A escolha da faixa de pH teve como base os resultados de Aziz *et al* (2007b), Ghafari *et al.* (2009), Castrillón *et al.* (2010) e Maranón *et al.* (2010). Nestes trabalhos, a faixa de valores de pH variou de 3,8 a 12,0. No entanto, adotou-se uma faixa de variação menor, como apresentado na Tabela 12.

Seguindo o mesmo procedimento dos ensaios utilizando quitosana como coagulante, o volume de acidulante e alcalinizante acrescido ao efluente foi obtido com a construção de uma curva de correção do pH, utilizando as soluções de H₂SO₄ 1N para reduzir o pH e de NaOH 1N para elevar o pH.

Para o gradiente de mistura rápida, optou-se por trabalhar com valores entre 200 e 869 s⁻¹ e para o tempo de mistura rápida, valores entre 10 e 60s. Para as condições de mistura lenta, foram utilizadas as mesmas faixas de valores adotadas nos testes com coagulante quitosana, G_f entre 30 e 90 s⁻¹ e valores de T_f entre 10 e 40 minutos.

Assim, os fatores que apresentaram significância no nível testado ($\alpha \leq 0,10$) quanto às variáveis respostas foram avaliados no planejamento fatorial completo 2^4 . A Tabela 13 mostra os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), e o ponto central (0) das condições operacionais do planejamento fatorial completo 2^4 utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Tabela 13 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^4 utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
C/ (mg Al ³⁺ .L ⁻¹)	136,2	177,1	217,9
pH	5,0	7,0	9,0
G _{mr} / (s ⁻¹)	200,0	534,5	869,0
T _{mr} / (s)	10	35	60

Então, os fatores que apresentaram significância no nível testado ($\alpha \leq 0,05$) quanto às variáveis respostas foram avaliados no planejamento fatorial completo 2^2 . A Tabela 14 apresenta as variáveis independentes e os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), e ponto central (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando o coagulante sulfato de alumínio.

Tabela 14 - Variáveis de controle no nível inferior (-1), superior (+1) e médio (0) do planejamento fatorial completo 2^2 utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Variável de controle	Nível Inferior (-1)	Nível Médio (0)	Nível Superior (+1)
C/ (mg Al ³⁺ .L ⁻¹)	118,0	136,2	154,4
pH	8,0	9,0	10,0

Por fim, ao planejamento fatorial completo 2^2 foram adicionados pontos axiais. Esta etapa consistiu de treze ensaios com cinco repetições no ponto central empregando o DCCR, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15 - Variáveis de controle no nível inferior (-1,414), superior (+1,414) e médio (0) do DCCR utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Variável de controle	-1,414	-1	0	+1	+1,414
C/ (mg Al ³⁺ .L ⁻¹)	110,5	118,0	136,2	154,4	161,9
pH	7,6	8,0	9,0	10,0	10,4

Em seguida, foram aplicados os procedimentos estatísticos para estimar os valores das melhores condições do processo e avaliou-se a velocidade de sedimentação do lodo gerado na coagulação-flocação-sedimentação, seguindo o mesmo procedimento realizado no processo físico-químico utilizando quitosana como coagulante.

Por fim, o efluente obtido com as melhores condições de processo foi caracterizado de acordo com os parâmetros apresentado no Quadro 2 e submetidos aos ensaios exploratórios de toxicidade aguda.

4.3.3 Estimativa de custo do processo de coagulação-flocação

Ao fim do trabalho realizou-se uma estimativa de custo, com base nas melhores condições de processo. Para tanto, foram considerados os custos dos coagulantes por metro cúbico de lixiviado a ser tratado, bem como a concentração (mg.L^{-1}) de alcalinizante utilizada na correção do pH e o gasto energético envolvido no processo físico-químico.

Para a estimativa dos custos energéticos, calculou-se a potência do motor (Equação 2) a partir da potência útil (Equação 1), determinada com os gradientes de mistura rápida e gradientes de flocação aplicados ao processo de coagulação-flocação obtidos nas melhores condições. Ressalta-se que se considerou a viscosidade absoluta do lixiviado igual a da água.

Equação 1

$$G_m = \sqrt{\frac{P_u}{\mu \times V_u}}$$

onde,

G_m = gradiente de mistura (s^{-1})

P_u = potência útil (N m.s^{-1})

μ = viscosidade absoluta da água (N s.m^2)

V_u = volume útil (m^3)

Considerando que a potência do motor é duas vezes a potência útil,

Equação 2

$$P_{\text{motor}} = 2 \times P_u$$

onde,

P_{motor} = potência do motor (N m.s^{-1})

E, considerando, $\text{KWh} = 0,42 \text{ R\$}$ para o cálculo do custo energético.

4.4 Ensaios exploratórios de toxicidade aguda

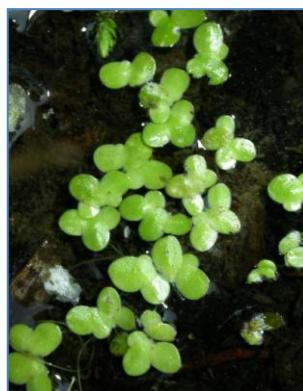
Para determinar a toxicidade do efluente final foi realizado um teste de toxicidade aguda em amostras de lixiviado tratado biologicamente e pós-tratado por coagulação-flocação com os dois coagulantes utilizados nesta pesquisa.

Após a coleta, as amostras foram armazenadas a 4°C, ao abrigo da luz, no LABRE até o início dos ensaios, tempo máximo de 12 horas, como recomenda a NBR 12713/03 (ABNT, 2003).

Conforme estabelecido pela resolução CONAMA 230/2011, foram utilizados organismos-teste de dois níveis tróficos diferentes, *Lemna minor* (produtor primário) e *Poecilia reticulata* (consumidor terciário), nos testes de toxicidade aguda.

Em comparação com os outros organismos aquáticos, a utilização em ensaios ecotoxicológicos de macrófitas aquáticas como a *Lemna minor* (Figura 8), conhecida por lentilha d'água, não é comum. No entanto, para Wang (1990), a *Lemna* é considerada adequada para testes como esse devido a seu tamanho reduzido, rápida taxa de crescimento, reprodução vegetativa, facilidade de cultivo e sensibilidade a numerosos poluentes.

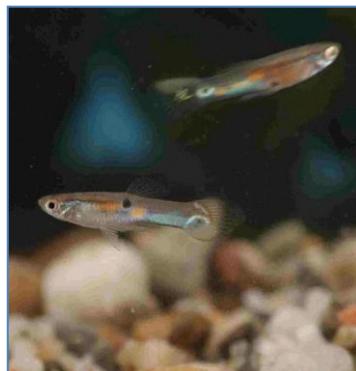
Figura 8 – Imagem representativa de *Lemna minor*



Fonte: <http://www.azoresbiportal.angra.uac.pt>

Já o uso de peixes de água doce da espécie *Poecilia reticulata*, mais conhecida como guarú ou lebiste (Figura 9), em testes de toxicidade pode ser atribuído principalmente aos seguintes aspectos (BERTOLETTI, 2009): facilidade de cultivo em laboratórios; reprodução contínua ao longo do ano; tem ampla faixa de tolerância à salinidade da água; facilmente encontrado em rios e lagoas do Brasil; e, sensibilidade satisfatória para uma variedade de substâncias químicas.

Figura 9 – Imagem representativa de *Poecilia reticulata*



Fonte: <http://nvbdcp.gov.in/UMS.html>

4.4.1 Ensaio de toxicidade aguda com *Lemna minor*

O objetivo deste teste é quantificar os efeitos de uma mistura de substâncias sobre o crescimento vegetativo de espécies de plantas aquáticas, neste caso a *Lemna minor*.

Os ensaios toxicológicos foram realizados segundo a norma *Organisation for economic Co-operation and Development* (OECD) nº 221 (OECD, 2006), no Laboratório do Departamento Ambiental (LABDEA), localizado na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

As soluções testes usadas nos ensaios foram preparadas com as seguintes concentrações (v/v) de efluente: 50%, 25%, 12,5%, 6,25% e 3,125%. Sendo que, para cada solução teste e controle foram preparados três réplicas compostas por quatro colônias com duas a quatro frondes (folhas) visíveis, totalizando onze frondes por réplica.

Os ensaios foram realizados em sistema estático, ou seja, sem renovação das soluções, durante o período de sete dias, em câmara de temperatura controlada (24° C) e sob iluminação contínua.

Ao final do teste, a taxa média de crescimento específico e o percentual de inibição do crescimento das macrófitas em relação ao controle foram determinados por meio da contagem do número de frondes que nasceram no decorrer do período de teste. Adicionalmente, foi determinada a medida de peso seco das *Lemnas* contidas em cada tratamento visando obter o percentual de inibição da biomassa. Os valores de CE_{50} foram estimados por meio de gráficos construídos com o programa Excel.

4.4.2 Testes de toxicidade aguda com *Poecilia reticulata*

Os ensaios toxicológicos com *Poecilia reticulata* foram realizados no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), localizado, também, na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, seguindo procedimento descrito na norma OECD nº 203 (OECD, 1992).

As soluções testes foram preparadas com os mesmos percentuais de concentração (v/v) utilizados nos ensaios com *Lemna minor*. Sendo que, para cada concentração foram preparadas duas réplicas contendo 250ml de solução teste com oito peixes cada. O teste foi acompanhado por um ensaio controle no qual os peixes foram expostos apenas à água de diluição (água da rede de abastecimento público desclorada).

Por 96 horas, os peixes utilizados nos ensaios foram mantidos em ambiente com temperatura controlada (21 a 24°C), sob iluminação natural do laboratório de 12 a 16 horas por dia e sem alimentação diária. O valor do pH e o número de organismos foram verificados a cada 24 horas.

Após o tempo de exposição de 96 horas, o parâmetro avaliado foi o número de organismos mortos, reportado por concentração letal média (CL_{50}), obtido com a ajuda do programa MINITAB® 16.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados a discussão e os resultados que foram obtidos durante esta pesquisa.

Primeiramente, apresentam-se os valores dos parâmetros obtidos na etapa de caracterização físico-química do efluente de estudo. Em seguida, discuti-se a aplicação da metodologia de planejamento experimental no processo físico-químico até a obtenção dos valores das variáveis de controle do processo que proporcionaram os melhores resultados quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante, tomando como parâmetro a cor verdadeira e a turbidez. Por fim, a qualidade dos efluentes foi avaliada por meio de análises físico-químicas e alguns testes exploratórios de toxicidade aguda com macrófitas da espécie *Lemna minor* e peixes da espécie *Poecilia reticulata*.

5.1 Caracterização do lixiviado tratado biologicamente

O efluente de estudo foi coletado de um sistema de lodo ativado operado em bateladas seqüenciais em escala piloto, instalado na área do Aterro Sanitário Integrado Camaçari e Dias D'avila.

Após a coleta, o efluente foi caracterizado por meio dos parâmetros coletivos específicos e não específicos mencionados na metodologia.

A Tabela 16 mostra a faixa de variação e os valores médios dos parâmetros analisados durante a caracterização do efluente tratado biologicamente.

Tabela 16 – Faixa de variação e mediana dos parâmetros analisados durante a caracterização do lixiviado tratado biologicamente

Parâmetro	Faixa de variação	Mediana	Nº de ensaios
pH	6,5 – 8,7	7,9	13
DQO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	300 – 2 900	1 500	12
COT/ (mg.L ⁻¹)	420,2 – 1 490	910,1	7
Alcalinidade/ (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	175 – 2 000	500	13
Nitrogênio amoniacal/ (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	ND – 17,9	ND	13
NTK/ (mg N.L ⁻¹)	2,8 – 100,8	56	13
Nitrito/ (mg N-NO ₂ ⁻ . L ⁻¹)	ND – 175,6	5,8	10
Nitrato/ (mg N-NO ₃ ⁻ . L ⁻¹)	7,6 – 107,9	20,1	10
Fósforo solúvel/ (mg P-PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹)	5,6 – 16,4	10,3	13
Fósforo total/ (mg P.L ⁻¹)	10,4 – 29,2	14,2	13
Cor verdadeira/ (mg PtCo.L ⁻¹)	2 478,4 – 9 537,5	5 385,3	13
Cor aparente/ (mg PtCo.L ⁻¹)	3 037 – 11 975	6 983,9	13
Turbidez/ (UNT)	42 – 192,5	112,5	13
Cloreto/ (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	333,2 – 5 331,7	2 665,8	5
ST/ (mg.L ⁻¹)	8 635 – 30 298	11 770	11
STF/ (mg.L ⁻¹)	6 950 – 26 498	8 770	11
STV/ (mg.L ⁻¹)	1 685 – 4 374	2 770	11
SST/ (mg.L ⁻¹)	125 – 3 700	477,5	12
SSF/ (mg.L ⁻¹)	90 – 1 760	175	11
SSV/ (mg.L ⁻¹)	10 – 1 940	200	11
Carboidratos/ (mg.L ⁻¹)	ND – 321,8	153,1	7
Proteínas/ (mg.L ⁻¹)	431,1 – 891	770,1	7
Substâncias húmicas/ (mg.L ⁻¹)	378,8 – 761,4	570,1	2

ND = abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Conforme resultados mostrados na Tabela 16, o tratamento biológico mostrou-se eficaz quanto à remoção de nitrogênio amoniacal, atendendo ao padrão de lançamento de efluentes em corpos hídricos estipulado pela Resolução CONAMA 430/11, 20 mg N-NH₃.L⁻¹. Entretanto, algumas amostras do efluente apresentaram altas concentrações de nitrito, como era esperado pois o pré-tratamento era operado em reator de lodo ativado operado em bateladas sequenciais visando o acúmulo de nitrito.

A presença de concentrações expressivas de DQO, COT, carboidratos e proteínas indicam a difícil biodegradabilidade do lixiviado, pois carboidratos e proteínas são facilmente degradados pelas enzimas dos microrganismos aeróbios e anaeróbios.

Os valores elevados de cor verdadeira confirmam a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante no efluente do tratamento biológico. Uma porção significativa da matéria orgânica recalcitrante presentes em lixiviados de aterros sanitários é constituída, principalmente, por substâncias húmicas, que são responsáveis

pela conferência de cor pronunciada ao lixiviado (KANG, SHIN e PARK, 2002; ZOUBOULIS, CHAI e KATSOYIANNIS, 2004; AZIZ *et al.*, 2007b; QUEIROZ *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2011), evidenciando a necessidade da aplicação de uma etapa de pós-tratamento.

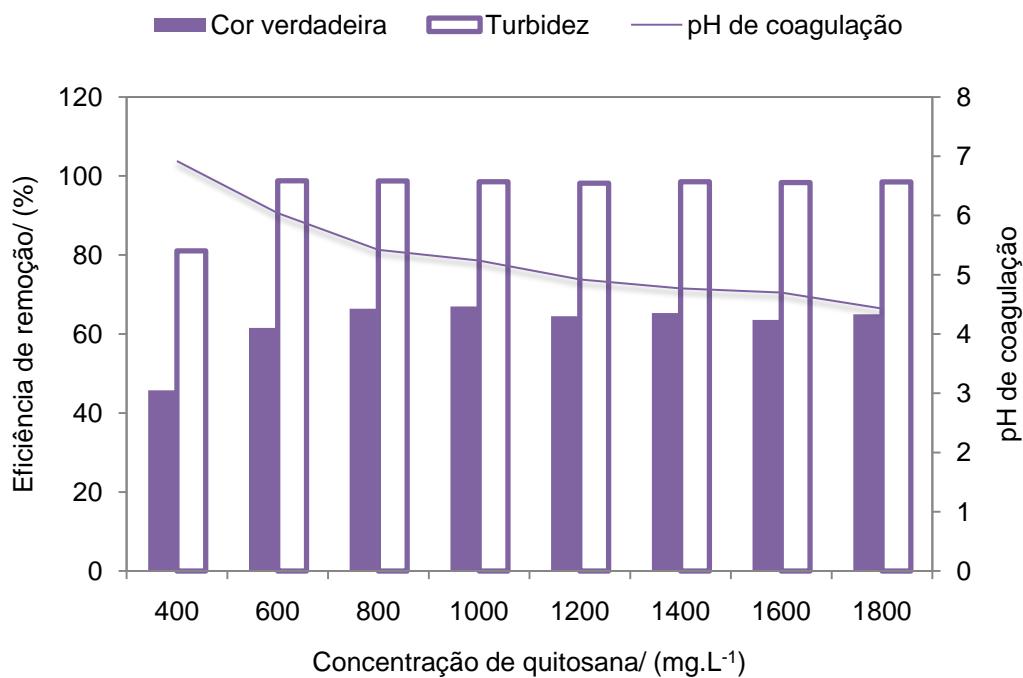
Na etapa que se segue foram determinados os valores das variáveis de controle do processo de coagulação-flocação-sedimentação mais adequados para aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente utilizando o sulfato de alumínio e a quitosana como coagulantes.

5.2 Coagulação-flocação-sedimentação utilizando a quitosana como coagulante

O pós-tratamento iniciou com a análise univariada utilizando a quitosana como coagulante. A investigação foi realizada com a ausência do ajuste do pH inicial, à temperatura ambiente e condições de mistura controladas ($G_{mr} = 650 \text{ s}^{-1}$; $T_{mr} = 1 \text{ min}$; $G_f = 20 \text{ s}^{-1}$; $T_f = 30 \text{ min}$), a fim de estabelecer a melhor faixa de dosagem.

A Figura 10 mostra as eficiências de remoção da cor verdadeira e da turbidez alcançadas nessa etapa.

Figura 10 – Eficiência de remoção da cor verdadeira e turbidez *versus* parâmetros de controle (concentração de quitosana e pH de coagulação)



Fonte: Próprio autor.

Observando o gráfico, constata-se que o acréscimo da concentração de quitosana ao efluente proporcionou a redução do valor do pH de coagulação, como era esperado uma vez que a solução de quitosana apresenta caráter ácido. Além disso, observa-se aumento das eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez.

Segundo Gregory e Duan (2001), a efetiva remoção de substâncias húmicas ocorre para valores de pH entre 5,0 e 6,0. Paralelamente, esses valores de pH induzem ao aumento da quantidade de radicais amino protonados na quitosana, facilitando a interação desses com os grupos fenólicos e carboxílicos das substâncias húmicas. Como consequência tem-se a redução da matéria orgânica recalcitrante, responsável por conferir cor verdadeira ao lixiviado de aterro sanitário.

Os resultados mostram que as melhores eficiências de remoção de cor verdadeira e de turbidez ocorreram após adição de 600 mg.L⁻¹ de quitosana, alcançando estabilidade relativa a partir de 1400 mg.L⁻¹. Sendo assim, as concentrações de quitosana iguais a

600 mg.L⁻¹ e 1400 mg.L⁻¹ foram adotadas como limites inferior e superior da faixa de trabalho para a variável de controle concentração de coagulante.

Após a realização dos ensaios da primeira fase, os testes da análise multivariada foram conduzidos seguindo a metodologia de planejamento experimental. Para tanto, iniciou-se a etapa de triagem com o planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻² a fim de avaliar quais das seis variáveis de controle (C, pH, G_{mr}, T_{mr}, G_f e T_f) são realmente significativas para o processo de coagulação-flocação através das variáveis respostas eficiência de remoção de cor verdadeira e eficiência de remoção de turbidez do efluente tratado biologicamente.

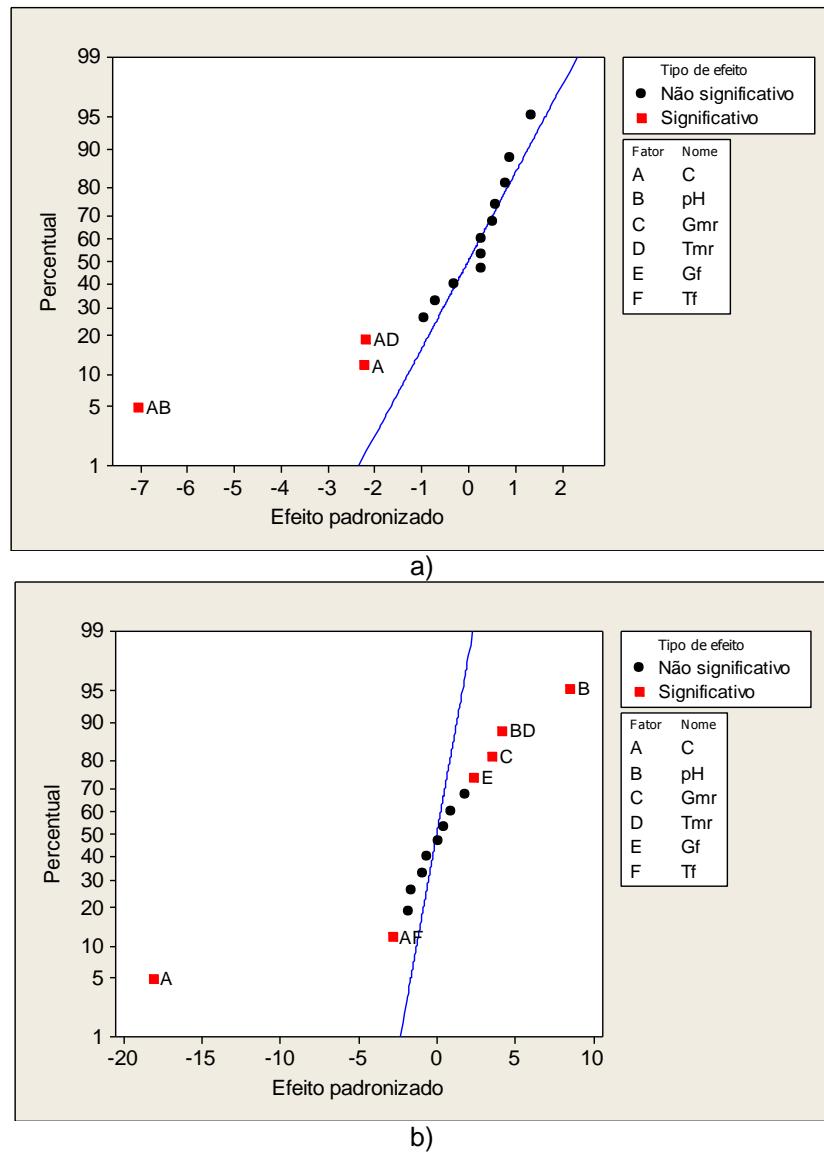
Os resultados desse primeiro delineamento experimental estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Matriz experimental do planejamento Fatorial Fracionário 2^{6-2} e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle						Variável resposta	
		C/ (mg.L ⁻¹)	pH	G _{mr} / (s ⁻¹)	T _{mr} / (s)	G _f / (s ⁻¹)	T _f / (min)	Remoção de cor verdadeira (%)	Remoção de turbidez (%)
1	1	600	3,0	400	30	30	10	54,8	92,8
2	1	600	9,0	400	30	90	30	61,6	96,0
3	1	1400	3,0	650	30	30	30	60,7	89,2
4	1	1400	9,0	650	30	90	10	54,6	91,5
5	1	1400	3,0	400	60	90	30	59,8	87,8
6	1	1400	9,0	400	60	30	10	52,4	92,1
7	1	600	3,0	650	60	90	10	56,8	94,1
8	1	600	9,0	650	60	30	30	60,6	97,4
9	1	1000	6,0	525	45	60	20	57,6	90,3
10	1	1000	6,0	525	45	60	20	56,3	90,4
11	1	1000	6,0	525	45	60	20	55,9	90,8
12	2	1400	3,0	400	30	90	10	62,2	91,2
13	2	1400	9,0	400	30	30	30	57,4	89,9
14	2	600	3,0	650	30	90	30	55,2	96,7
15	2	600	9,0	650	30	30	10	63,3	97,5
16	2	600	3,0	400	60	30	30	59,8	94,3
17	2	600	9,0	400	60	90	10	65,9	98,7
18	2	1400	3,0	650	60	30	10	59,8	90,9
19	2	1400	9,0	650	60	90	30	56,6	93,6
20	2	1000	6,0	525	45	60	20	55,7	91,5
21	2	1000	6,0	525	45	60	20	55,2	90,7
22	2	1000	6,0	525	45	60	20	56,5	90,7

A partir dos resultados obtidos em cada ensaio, identificou-se as variáveis de controle que influenciam significativamente o processo físico-químico com a ajuda dos gráficos de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados, Figura 11.

Figura 11 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados ao nível de significância $\alpha = 0,10$ para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

Conforme os resultados da Figura 11, para o nível de 10%, a variável concentração do coagulante (C) e as interações de duas variáveis C*pH e C*T_{mr} foram significativas para a variável resposta eficiência de remoção da cor verdadeira. Enquanto para a variável

resposta eficiência de remoção de turbidez, foram significativas as variáveis C, pH, G_{mr} e G_f e as interações de segunda ordem $pH*T_{mr}$ e $C*T_f$.

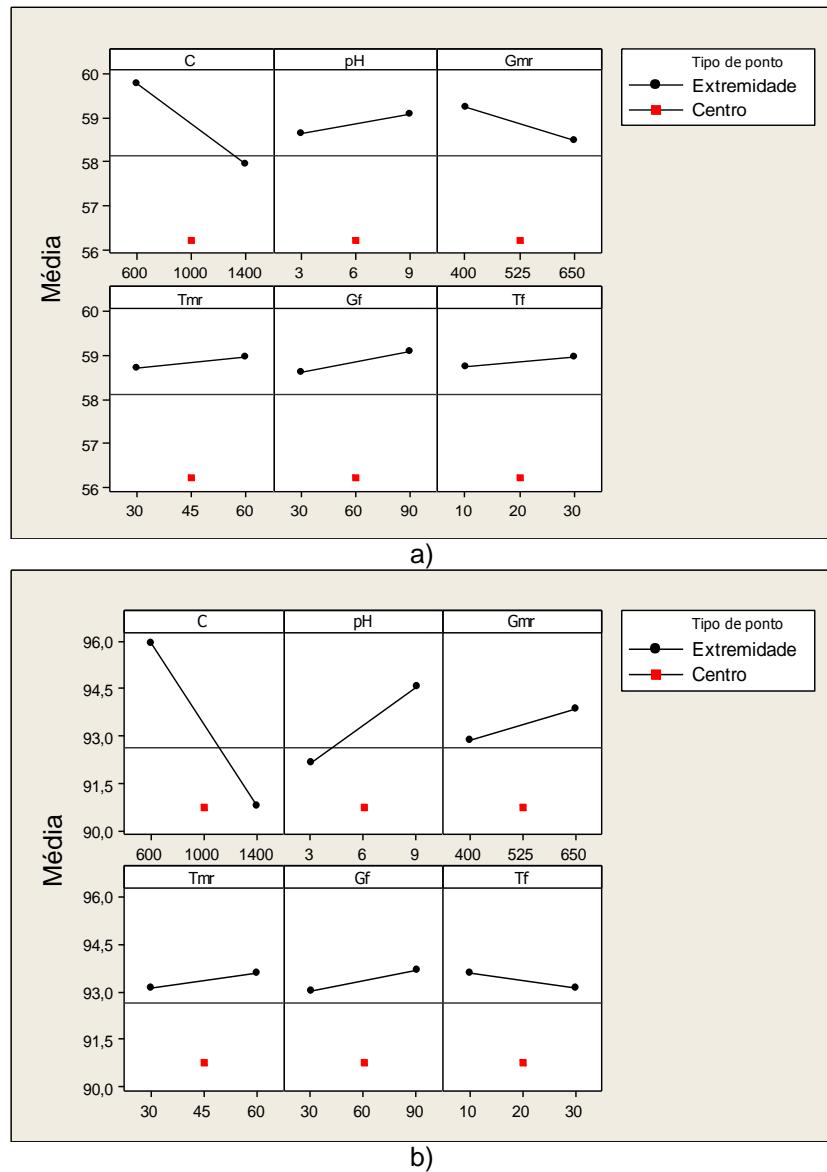
Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), nesse tipo de fatorial de resolução quatro, os efeitos principais se confundem com as interações de três fatores e, paralelamente, as interações com dois fatores confundem-se entre si. Então, para evitar interpretações equivocadas, as interações com dois fatores foram rejeitadas nesse primeiro delineamento experimental. Por isso, os efeitos principais das variáveis C, pH, G_{mr} e G_f foram interpretados de forma independente, como se observa na Figura 12.

A Figura 12 mostra que o aumento da variável C do nível mais baixo (600 mg.L^{-1}) para o mais alto ($1\,400 \text{ mg.L}^{-1}$) reduziu tanto a eficiência de remoção de cor verdadeira (-1,82%), quanto a eficiência de remoção de turbidez (-5,17%).

As outras variáveis valor do pH de dosagem, G_{mr} e G_f , apresentaram efeitos positivos para a eficiência de remoção de turbidez iguais a 2,4%, 1,0% e 0,7%, respectivamente. Por outro lado, os valores baixos das estimativas dos efeitos de G_{mr} e G_f podem indicar que tais fatores não são significativos para o processo físico-químico. Apesar disso, essas variáveis foram mantidas no planejamento seguinte, fatorial completo 2^4 , porém, com os mesmos intervalos de valores da faixa estudada para uma investigação mais apurada.

Para o fatorial completo 2^4 , os valores das faixas das variáveis de controle C e pH de dosagem foram reajustados para intervalos menores, visando confirmar os resultados dos efeitos obtidos com essas variáveis no fatorial fracionário 2^{6-2} . Quanto às variáveis T_{mr} e T_f , como não apresentaram efeito significativo sobre o processo de coagulação-flocação utilizando quitosana como coagulante, seus valores foram fixados nos níveis inferiores, 10 min e 30 s, respectivamente.

Figura 12 – Gráfico de efeitos principais para: a) eficiência de remoção da cor verdadeira; b) eficiência da remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

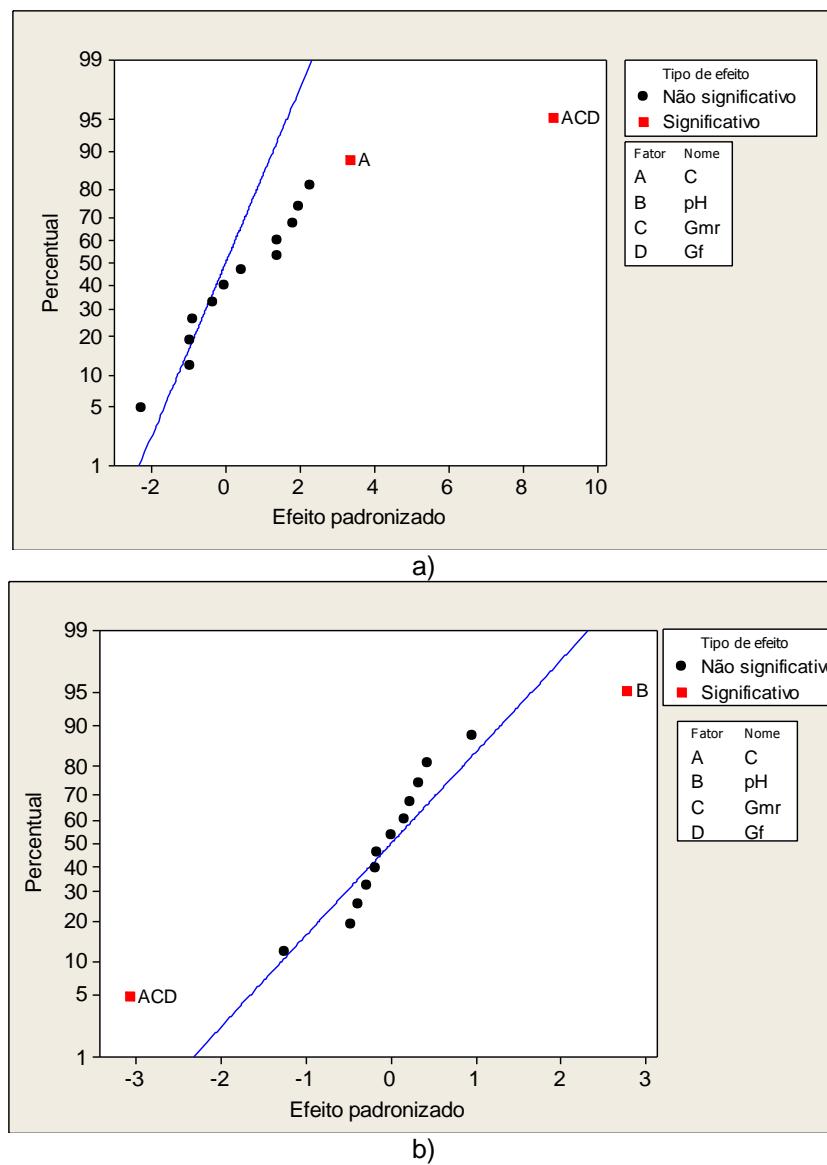
A Tabela 18 mostra o delineamento factorial completo 2^4 com os valores das variáveis de controle envolvidas em cada ensaio e os resultados alcançados com as variáveis respostas.

Tabela 18 - Matriz experimental do planejamento fatorial completo 2⁴ e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle				Variável resposta	
		C/ (mg.L ⁻¹)	pH	G _{mr} / (s ⁻¹)	T _{mr} / (s)	Remoção de cor verdadeira/ (%)	Remoção de turbidez/ (%)
1	1	1200	4,0	400	30	87,2	-57,0
2	1	800	8,0	400	30	58,4	86,5
3	1	800	4,0	650	30	85,8	-35,5
4	1	1200	8,0	650	30	70,6	43,0
5	1	800	4,0	400	90	75,6	7,0
6	1	1200	8,0	400	90	74,8	59,3
7	1	1200	4,0	650	90	87,9	-62,0
8	1	800	8,0	650	90	64,4	84,5
9	1	1000	6,0	525	60	80,2	61,0
10	1	1000	6,0	525	60	75,0	89,9
11	1	1000	6,0	525	60	77,3	75,0
12	2	800	4,0	400	30	63,0	84,1
13	2	1200	8,0	400	30	87,1	72,5
14	2	1200	4,0	650	30	49,0	82,2
15	2	800	8,0	650	30	67,3	83,0
16	2	1200	4,0	400	90	52,0	82,8
17	2	800	8,0	400	90	70,8	81,9
18	2	800	4,0	650	90	41,4	81,4
19	2	1200	8,0	650	90	83,8	72,5
20	2	1000	6,0	525	60	77,2	63,0
21	2	1000	6,0	525	60	69,8	65,0
22	2	1000	6,0	525	60	76,1	68,0

Nesse delineamento, os efeitos das variáveis de controle sobre as variáveis respostas foram avaliados estatisticamente ao nível de significância $\alpha = 0,05$, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados ao nível de significância $\alpha = 0,05$ para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

Para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira, os efeitos da interação $C^*G_{mr}^*G_f$ seguido da variável de controle C mostraram-se significativos. Enquanto, para a variável resposta eficiência de remoção de turbidez, as variáveis mais significativas foram a interação $C^*G_{mr}^*G_f$ e o valor do pH de dosagem, nesta ordem de importância.

Posteriormente, foram estimados os efeitos principais das variáveis de controle em relação às variáveis respostas eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez quando ocorre mudança do nível mais baixo (-1) para o mais alto (+1) aplicando o gráfico de Efeitos Principais, Figura 14.

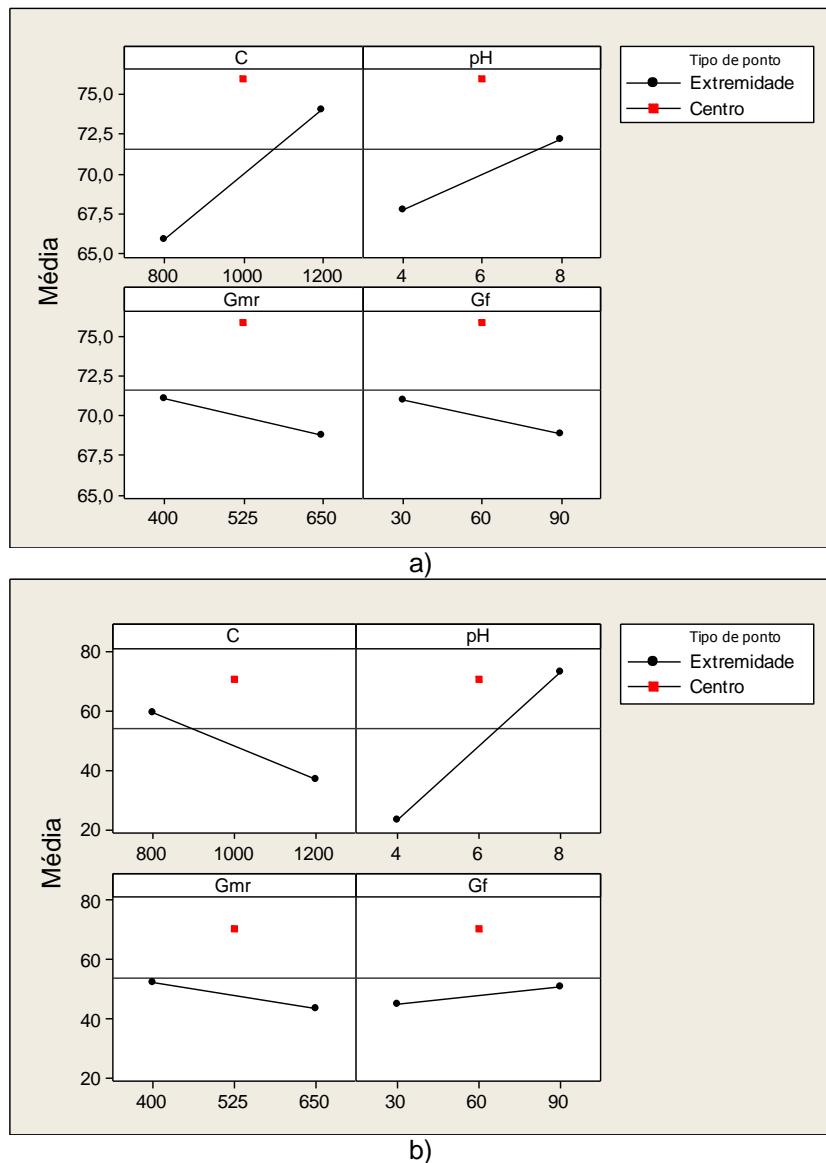
Ressalta-se que os efeitos de interação não foram avaliados, porque a interação $C^*G_{mr}^*G_f$ foi rejeitada, uma vez que os níveis das variáveis que compõe essa interação favorecem as variáveis respostas de forma conflitante. Então, visando priorizar o aumento da remoção de cor verdadeira, utilizada nesta pesquisa como principal parâmetro para avaliar a remoção de matéria orgânica recalcitrante, optou-se por manter os valores das variáveis G_{mr} e G_f nos níveis inferiores e alterar a faixa da variável de controle C conforme resultados mostrados no gráfico de efeitos principais da Figura 14.

Quanto aos efeitos principais, o gráfico da Figura 14 (a) mostra que o aumento da concentração do coagulante (C) do nível mais baixo para o mais alto resultou em acréscimo de, aproximadamente, 8,2% na variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira, contrariando o que foi obtido no delineamento anterior. Essa alteração nos resultados, provavelmente, ocorreu por causa das características físico-químicas inerentes ao efluente do novo lote da amostra.

Por outro lado, observa-se no gráfico da Figura 14 (b) que o aumento da variável de controle C reduziu a eficiência de remoção de turbidez em 22,45%, confirmando os resultados obtidos no planejamento fatorial fracionário.

A Figura 14 também mostra que o aumento do pH de dosagem elevou as variáveis respostas eficiência de remoção de turbidez e eficiência de remoção de cor verdadeira para 50% e 4,4%, respectivamente.

Figura 14 – Gráficos de efeitos principais para: a) eficiência de remoção de cor verdadeira; b) eficiência de remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

Assim, na etapa de triagem, comprovou-se que apenas as variáveis C e pH de dosagem foram significativas para o processo físico-químico na faixa de intervalos estudada. Simultaneamente, os parâmetros de resposta permitiram constatar que as condições de mistura não interferiram na remoção da matéria orgânica recalcitrante.

Amaral (2009), após avaliar uma ampla faixa de gradientes tempos de mistura com dosagens de cloreto de ferro igual a $400 \text{ mg Fe}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH igual a 4,0, relatou que a variação das condições de mistura não apresentou efeito significativo sobre os fenômenos de coagulação-flocação do lixiviado tratado biologicamente, inferindo o ocorrido ao mecanismo de adsorção.

Felici (2010), utilizando a técnica de planejamento fatorial para encontrar as melhores condições operacionais do processo de coagulação-flocação utilizando PAC e cloreto férrico para o tratamento de lixiviado tratado, também comprovou que os gradientes de mistura rápida e de flocação não foram significativos para as variáveis respostas cor verdadeira e DQO. O autor atribuiu o fenômeno à ação do mecanismo de varredura.

Em princípio, infere-se que o principal mecanismo de coagulação durante esta pesquisa tenha sido de adsorção-neutralização e formação de pontes, como relatado por alguns autores (AHMAD, SUMATHI e AHMEED, 2006; GUIBAL e ROUSSY, 2007; SZYGULA, *et al*, 2008; SZYGULA, *et al*, 2009; RIZZO, LOFRANO e BELGIORNO, 2010). Porém, investigações mais precisas quanto ao mecanismo de ação desse biopolímero no lixiviado de aterro sanitário devem ser realizadas para confirmar a hipótese proposta, pois as pesquisas desses autores foram conduzidas com águas residuárias que apresentam características físico-químicas diferentes do efluente de estudo.

Em seguida, realizou-se o planejamento fatorial completo 2^2 , como mostra a Tabela 19, para investigar a melhora das variáveis respostas com o reajuste da faixa de valores das variáveis de controle consideradas significativas. Por precaução, os valores dos níveis inferior e superior de C foram mais uma vez ajustados para intervalos menores, a fim de favorecer tanto o aumento da eficiência de remoção de cor verdadeira, quanto da eficiência de remoção de turbidez. Para o valor de pH, adotou-se o valor do nível médio do experimento anterior (6,0) como nível inferior do planejamento e o valor igual a 9,0 para o nível superior.

Quanto às variáveis de controle G_{mr} e G_f seus valores foram fixados nos níveis inferiores 400 s^{-1} e 30 s^{-1} .

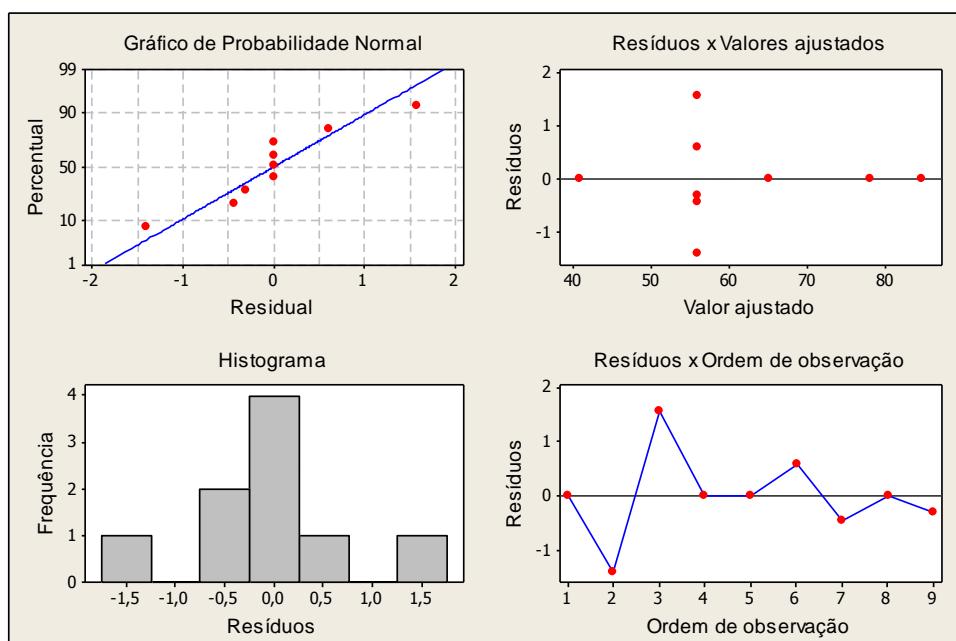
A Tabela 19 apresenta os valores das variáveis de controle envolvidas em cada ensaio e os resultados alcançados no terceiro delineamento experimental.

Tabela 19 - Matriz experimental do planejamento experimental fatorial completo 2^2 e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle		Variável resposta	
		C/ (mg.L ⁻¹)	pH	Remoção de Cor verdadeira/ (%)	Remoção de Turbidez/ (%)
1	1	700	6,0	65,1	81,2
2	1	1100	6,0	84,5	-242,4
3	1	1100	9,0	78,0	-56,5
4	1	700	9,0	40,8	81,2
5	1	900	7,5	55,5	88,5
6	1	900	7,5	56,5	85,3
7	1	900	7,5	54,5	82,9
8	1	900	7,5	55,6	82,9
9	1	900	7,5	57,5	85,8

Para avaliar a normalidade dos dados, os resíduos foram examinados. A análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira pode ser observada na Figura 15. O gráfico de Probabilidade Normal apresenta uma distribuição dos resíduos em torno da reta, indicando normalidade para a variável resposta cor verdadeira. O gráfico de Resíduos versus Valores ajustados também indicam normalidade, apresentando pontos aleatoriamente distribuídos no eixo zero. O Histograma também corrobora essa informação.

Figura 15 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira



Atestada a normalidade dos dados, realizou-se a análise de variância (ANOVA) (Tabela 20) ao nível de significância de 95% para avaliar numericamente a qualidade de ajuste do modelo.

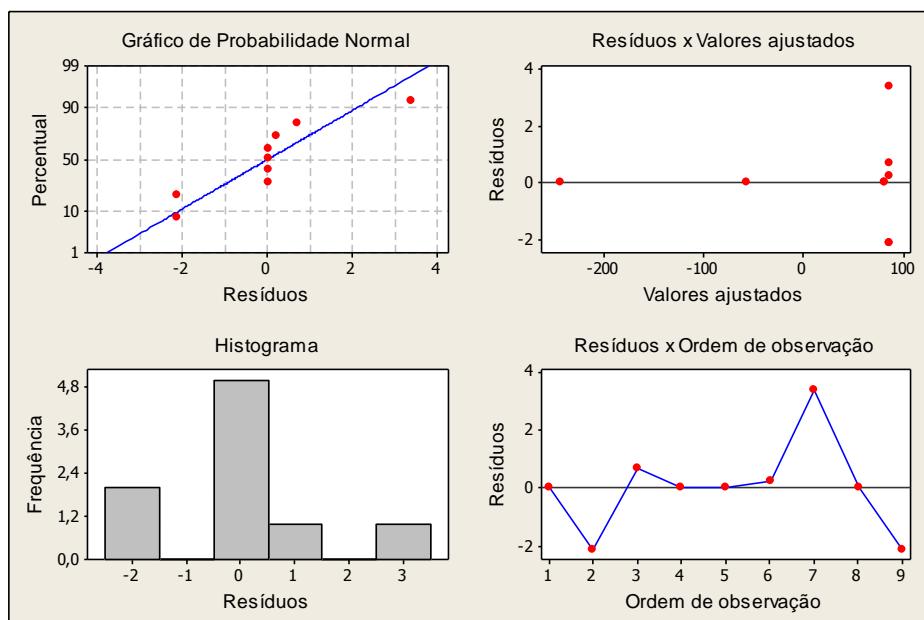
Tabela 20 - ANOVA para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F _{calc}	P
Efeitos principais	2	1 036,97	518,48	406,45	0,00
Interação dupla	1	78,90	78,90	61,85	0,00
Curvatura	1	276,04	276,04	216,39	0,00
Resíduo	4	5,10	1,276,00		
Erro puro	4	5,10	1,276,00		
Total	8	1 397,01			

O valor de P dos efeitos principais ($0,00 < 0,05$) comprovam que as variáveis de controle principais, ou seja, a concentração de quitosana e o valor de pH de dosagem afetaram de maneira significativa a eficiência de remoção de cor verdadeira. Adicionalmente, a presença da curvatura ($0,00 < 0,05$) pode indicar a proximidade com o ponto máximo de remoção da cor verdadeira. Nesse caso, um modelo de segunda ordem seria mais adequado, pois a superfície de resposta não é descrita satisfatoriamente na região investigada.

A análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez pode ser observada na Figura 16. Ao contrário do que foi constatado nos gráficos anteriores, verifica-se desvios da normalidade no gráfico de Probabilidade Normal e gráfico de Resíduos versus Valores ajustados. Porém por meio do Histograma esses desvios mostram não ser tão significativos visto que flutuações consideráveis podem ocorrer em amostras pequenas.

Figura 16 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez



Concomitantemente, realizou-se a ANOVA, Tabela 21, para a variável de resposta eficiência de remoção de turbidez.

Tabela 21 - ANOVA para a variável resposta eficiência de remoção de turbidez

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F_{calc}	P
Efeitos principais	2	61 809,00	30 904,10	5 842,10	0,00
Interação dupla	1	8 638,00	8 638,10	1 632,91	0,00
Curvatura	1	31 575,00	31 575,90	5 968,80	0,00
Resíduo	4	21,00	5,30		
Erro puro	4	21,00	5,30		
Total	8	10 2043,00			

Observa-se na Tabela 21 que os efeitos principais, de interação e da curvatura também foram significativos ($P < 0,05$) para a variável resposta eficiência de remoção da turbidez. Indicando, mais uma vez, que o modelo de segunda ordem seria mais adequado.

Tendo em vista os resultados, o modelo foi otimizado empregando o delineamento composto central rotacional (DCCR) com a adição de pontos axiais ao planejamento factorial 2^2 .

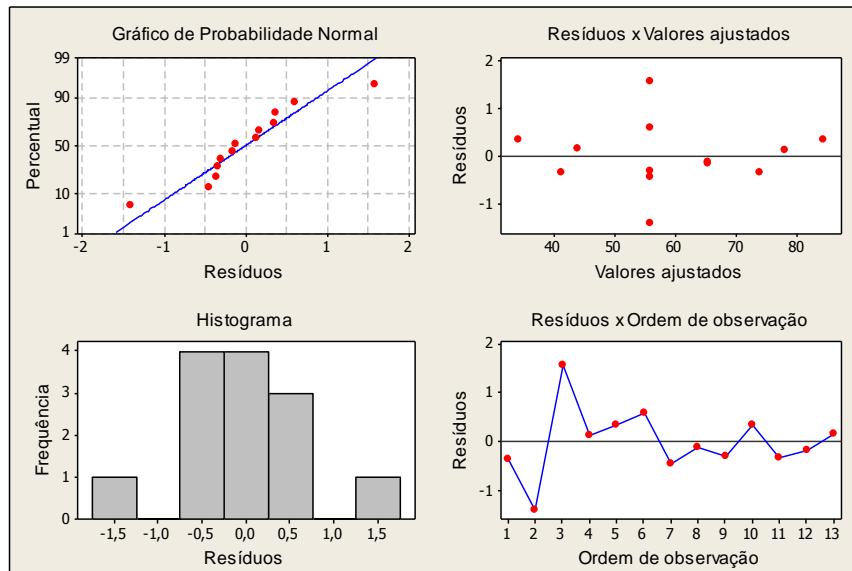
A Tabela 22 apresenta os valores das variáveis de controle envolvidas em cada ensaio e as variáveis respostas alcançadas com o DCCR 2^2 .

Tabela 22 - Matriz experimental do DCCR 2² e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle		Variável resposta	
		C/ (mg.L ⁻¹)	pH	Remoção de Cor verdadeira/ (%)	Remoção de Turbidez/ (%)
1	1	700	6,0	65,1	81,2
2	1	1100	6,0	84,5	-242,4
3	1	1100	9,0	78,0	-56,5
4	1	700	9,0	40,8	81,2
5	1	900	7,5	55,5	88,5
6	1	900	7,5	56,5	85,3
7	1	900	7,5	54,5	82,9
8	1	900	7,5	55,6	82,9
9	1	900	7,5	57,5	85,8
10	2	617	7,5	34,7	72,5
11	2	1183	7,5	73,3	-41,2
12	2	900	5,4	65,1	-183,5
13	2	900	9,6	44,0	72,5

Conforme o gráfico de Probabilidade Normal e o Histograma dos resíduos (Figura 17), a distribuição dos dados apresentou comportamento normal em relação à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.

Figura 17 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira



Para verificar quais dos efeitos são estatisticamente significativos no modelo, realizou-se a ANOVA para o modelo quadrático referente às variáveis de resposta eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez, no nível de significância de 95%.

A ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira está apresentada na Tabela 23.

Tabela 23 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F _{calc}	P
Blocos	1	121,89	329,03	348,66	0,00
Regressão	5	2 361,64	472,33	500,51	0,00
Linear	2	2 006,41	1 003,21	1 063,07	0,00
Quadrática	2	276,33	276,33	146,41	0,00
Interação	1	78,90	78,90	83,61	0,00
Resíduo	6	5,66	0,94		
Falta de ajuste	2	0,56	0,28	0,22	0,81
Erro puro	4	5,10	1,28		
Total	12	2 489,20			

O valor de P da regressão ($P < 0,05$) indica que ao menos um dos termos da equação de regressão impacta de forma significativa a variável resposta. O termo quadrático da regressão confirma a existência de curvatura na superfície de resposta e a interação da regressão confirma a existência de efeito significativo de interação entre os fatores. Por fim, a falta de ajuste não foi significativa ($0,81 > 0,05$), confirmando que o modelo está devidamente ajustado à variável resposta.

Com base nos efeitos das variáveis de controle significativas para o processo físico-químico, determinou-se o modelo matemático polinomial de segunda ordem para a eficiência de remoção de cor verdadeira do lixiviado estudado (Equação 3).

Equação 3

$$y(x) = 377,5030 - 0,2862x_1 - 56,4170x_2 - 0,0001x_1^2 + 2,5365x_2^2 + 0,0148x_1x_2$$

onde,

$y(x)$ = remoção de cor verdadeira (%);

x_1 = concentração de quitosana (mg.L^{-1});

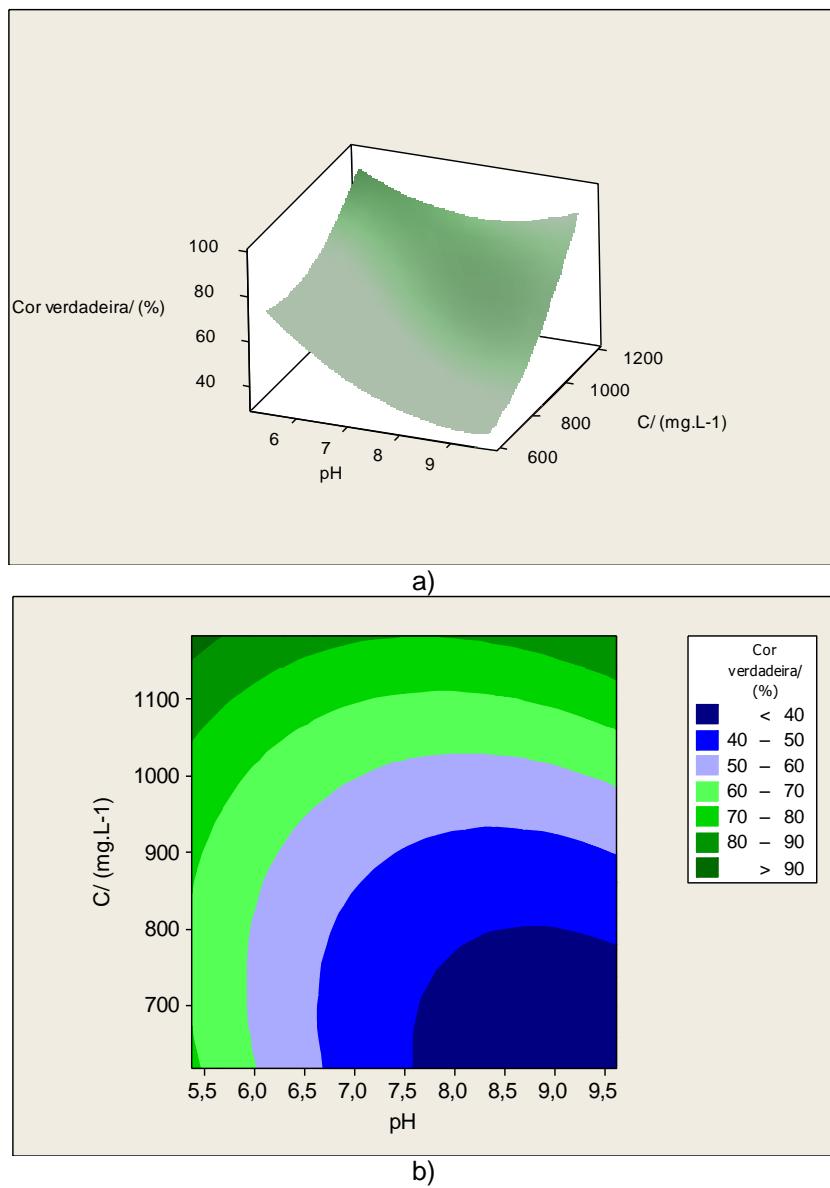
x_2 = pH.

De acordo com o coeficiente de explicação do modelo R^2 , a função polinomial acima explica, aproximadamente, 99,6% da variação total das respostas.

A partir do modelo obtido, foram construídos gráficos de superfície de resposta e de contorno para observar quais dosagens de quitosana e valores de pH proporcionam os melhores resultados.

A Figura 18 apresenta os gráficos de superfície de resposta e de contorno construídos a partir do modelo quadrático.

Figura 18 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) contorno para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira



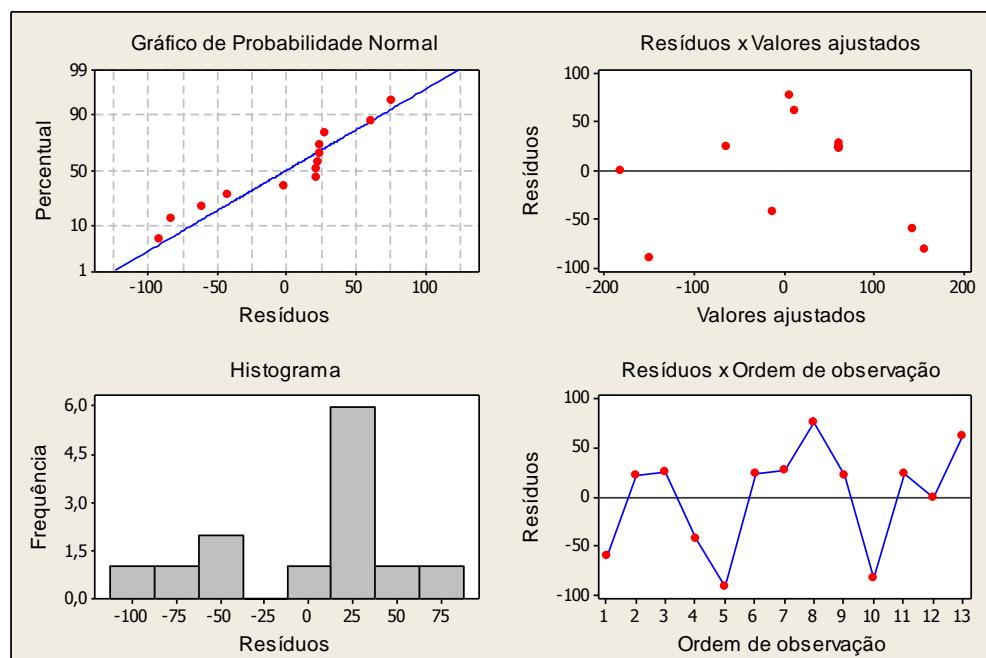
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 18 constata-se, pela curvatura do gráfico de superfície, que existe uma interação forte entre a dosagem de quitosana e o pH afetando a resposta. Então, para se obter as maiores eficiências de remoção de cor verdadeira, nestas condições experimentais, C deve ser mantido no seu nível mais alto, 1 100 mg.L⁻¹, e o valor de pH no nível mais baixo, 5,4.

Contudo, a análise dos dados deve ser realizada juntamente com o comportamento observado para a variável resposta eficiência de remoção turbidez.

Com a ampliação do modelo linear, constatou-se que os resíduos não seguiam uma distribuição normal. Por isso, eliminou-se alguns termos não significativos do conjunto de dados na tentativa de ajustar a distribuição dos resíduos e eliminar ou reduzir a anormalidade, visto que nesta última condição a ANOVA ainda seria válida (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001). Então, ao examinar os gráficos dos resíduos, constatou-se que o modelo ajustado proporcionou a redução da falta de ajuste dos dados.

Figura 19 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez



Na Tabela 24 pode-se observar a ANOVA para o modelo quadrático ajustado referente a essa variável resposta.

Tabela 24 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de turbidez

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F_{calc}	P
Blocos	1	7 501	599	0,14	0,71
Regressão	3	112526	37508,5	8,88	0,01
Linear	2	85 872	42 935,9	10,16	0,01
Quadrática	1	26 654	26 653,8	6,31	0,04
Resíduo	8	33 809	4226,2		
Falta de ajuste	4	33 788	8 447	1 596,80	0,00
Erro puro	4	21	5,3		
Total	12	153 836			

Por meio da ANOVA constata-se que o termo quadrático da regressão foi significativo ($0,01 < 0,05$), confirmado que a superfície de resposta apresenta curvatura. Entretanto, apesar do modelo de regressão ter sido significativo, verifica-se que o mesmo não está devidamente ajustado, ou seja, alguns termos não significativos continuam interferindo no modelo (falta de ajuste = $0,00 < 0,05$).

Mesmo assim, determinou-se o modelo matemático polinomial de segunda ordem em função das variáveis de controle para a eficiência de remoção de turbidez (Equação 4), com valor R^2 ajustado igual a 67,03%.

Equação 4

$$y(x) = -1636,300 + 0,3308x_1 + 422,2090x_2 - 34,3974x_2^2$$

Onde,

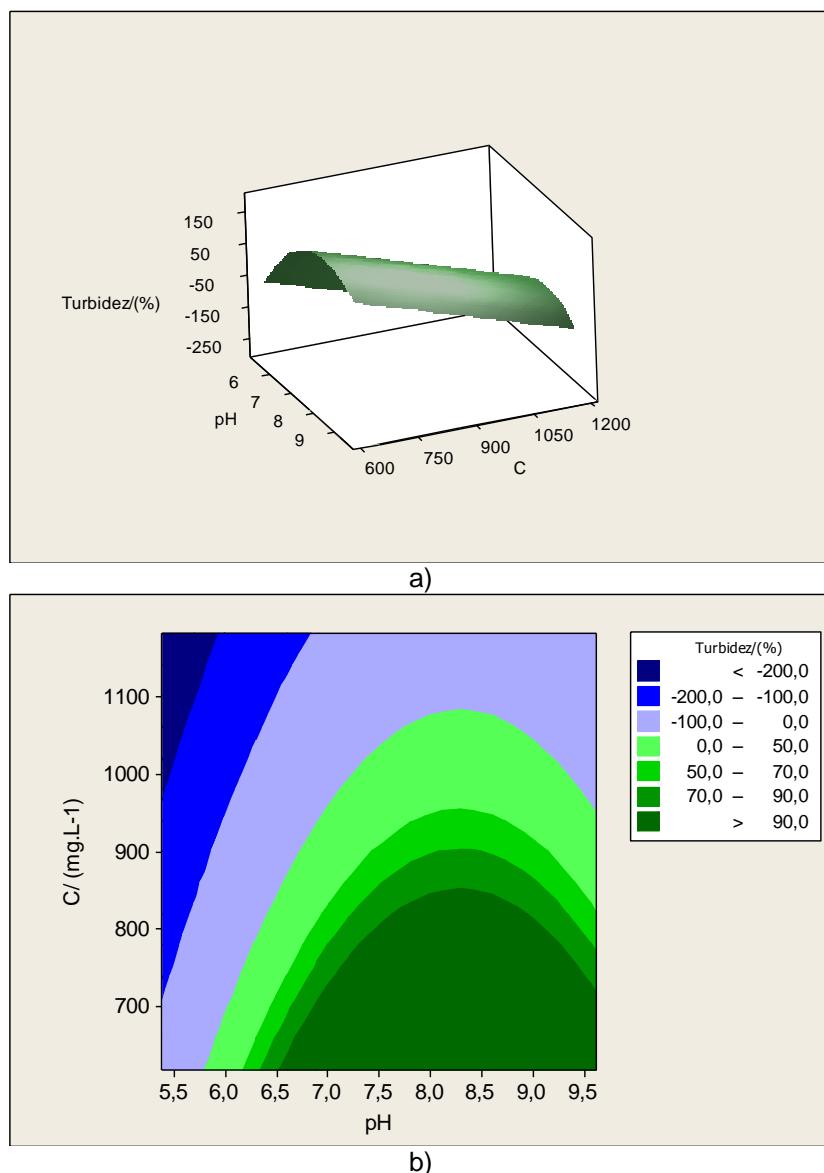
$y(x)$ = remoção de turbidez (%);

x_1 = concentração de quitosana (mg.L^{-1});

x_2 = pH.

A partir desse modelo, obteve-se os gráficos de superfície de resposta e de contorno, mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de turbidez; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de turbidez

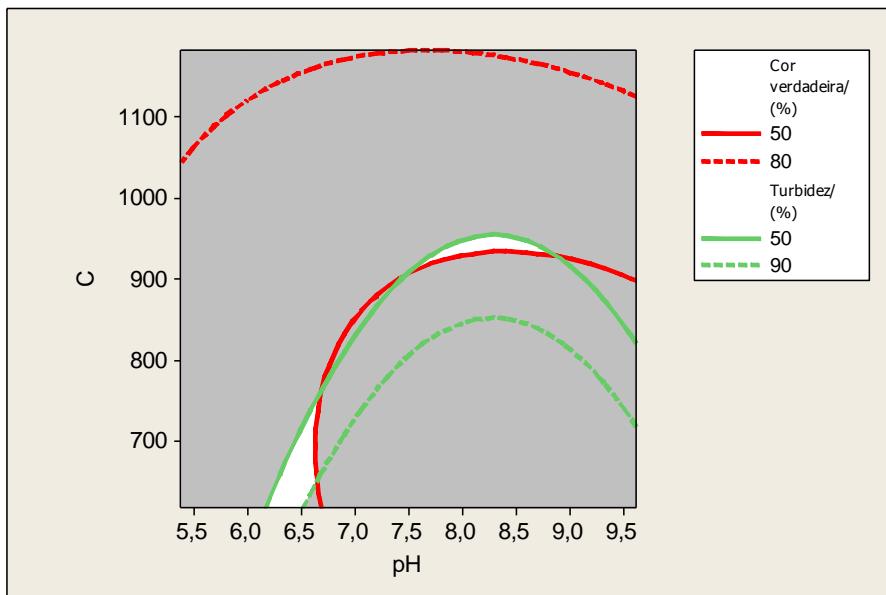


Fonte: Próprio autor.

Ao contrário do que se observou com a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira, para obter eficiências de remoção de turbidez superiores a 90%, necessita-se de dosagens menores, abaixo de 900 mg.L⁻¹, e pH de dosagem entre 6,5 e 9,5, aproximadamente.

Para garantir a interpretação mais adequada para as duas variáveis respostas, os gráficos de contornos sobrepostos foram aplicados como alternativa. A Figura 21 apresenta o gráfico de contornos sobrepostos das variáveis respostas eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez.

Figura 21 - Gráfico de contornos sobrepostos das variáveis respostas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 21 mostra as linhas de contorno que delimitam os intervalos de valores das variáveis respostas que foram considerados satisfatórios nos ensaios com DCCR, ou seja, valores de eficiência de remoção de cor verdadeira entre 50 e 80% e valores de eficiência de remoção de turbidez entre 50 e 90%. Sendo que a área branca do gráfico da Figura 21 representa a região onde as combinações das variáveis de controle podem resultar nas melhores respostas. Dentro dessa área, não existe critério para considerar uma situação melhor do que a outra, mas seria adequado escolher os valores das variáveis visando à minimização dos custos.

Nesse caso, valores de concentração de quitosana menores que 700 mg.L^{-1} e valores de pH de dosagem entre 6,0 e 6,5, ou valores de concentração de quitosana próximos a 900 mg.L^{-1} e valores de pH de dosagem entre 8,0 e 8,5 podem conduzir maiores eficiências de remoção da matéria orgânica recalcitrante.

Durante esse estudo, foi possível perceber que o ajuste do pH inicial do efluente influenciou no desempenho do processo. Nos valores de pH mais ácidos, a concentração de quitosana requerida para uma coagulação-flocação eficiente era menor do que a concentração necessária para valores de pH mais básicos. Isso ocorre porque com o decréscimo do valor de pH, parte das substâncias húmicas presentes no efluente se torna insolúvel, reduzindo a quantidade de matéria orgânica remanescente e, consequentemente, a dosagem de quitosana para desestabilização do sistema coloidal.

Assim, utilizando a função *Response Optimizer* do programa MINITAB®, foi possível estimar duas combinações de valores das variáveis de controle que conduziriam respostas satisfatórias, Tabela 25, maximizando o valor de deseabilidade (D).

Tabela 25 - Valores das variáveis de controle e das variáveis respostas estimados pela função *Response Optimizer* do programa MINITAB

D	Variáveis de controle		Variável resposta	
	C/ (mg.L ⁻¹)	pH	Remoção de cor verdadeira/ (%)	Remoção de turbidez/ (%)
0,41	960	8,5	52,6	46,6
0,61	617	6,2	56,3	60,1

Decidiu-se investigar primeiramente o ponto de menor eficiência indicado (C = 960 mg.L⁻¹ e pH = 8,5) para posteriormente testar o de maior eficiência, Tabela 26.

Tabela 26 - Valores das variáveis respostas obtidos dos ensaios realizados com as variáveis de controle estimadas

Ensaio	Variável de controle		Variável resposta			
	C/ (mg.L ⁻¹)	pH	Remoção de cor verdadeira/ (%)		Remoção de turbidez/ (%)	
			Estimada	Real	Estimada	Real
1	960	8,5	52,6	80,2	46,6	91,4

A Tabela 26 mostra que o valor real para a variável resposta eficiência de remoção da cor verdadeira foi igual a, aproximadamente, 80%, o que representa um aumento de 52% em relação ao valor estimado. Para a variável resposta remoção da turbidez (%), o valor obtido foi duas vezes maior do que o valor estimado.

A fim de confirmar os resultados obtidos, foi previsto a realização de mais quatro ensaios. Porém, só foi possível realizar um teste nas condições de processo estimadas, pois, quando se adicionava a solução de quitosana na dosagem estabelecida, não era observada alteração alguma (Figura 22).

Acredita-se que a quantidade de quitosana dosada tenha conduzido à reestabilização das partículas coloidais, uma vez que autores (AHMAD, SUMATHI e AHMED, 2006; GUIBAL e ROUSSY, 2007; SZYGULA, et al, 2008; SZYGULA, et al, 2009; RIZZO, LOFRANO e BELGIORNO, 2010) relatam que a remoção de poluentes utilizando quitosana envolvem mecanismos de adsorção-neutralização durante a coagulação e formação de pontes durante a floculação.

Figura 22 - Efluente tratado por coagulação-flocação utilizando quitosana ($C = 960 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 8,5$)



Fonte: Próprio autor.

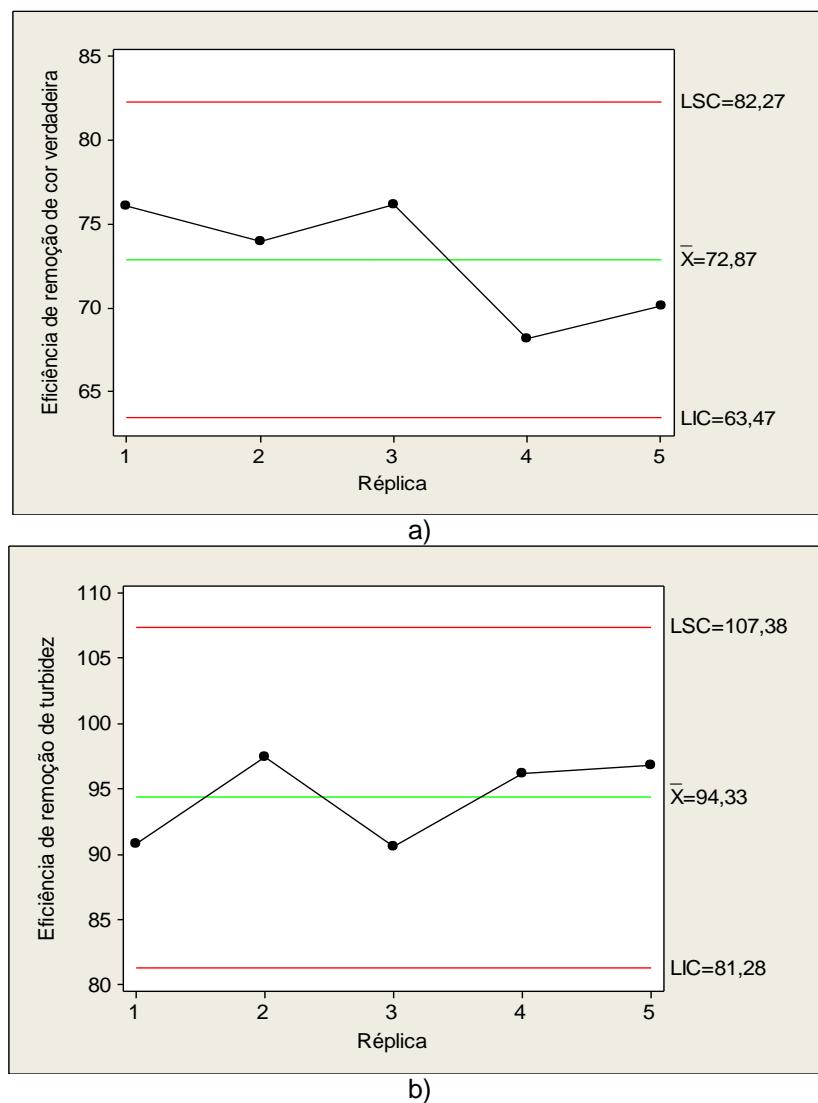
Diante disso, decidiu-se testar o ponto de maior eficiência indicado pela função *Response Optimizer* ($C = 617 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,2$), mas, ao término do teste, visualmente, se pode confirmar o mesmo comportamento observado durante os testes nas condições de processo estimadas.

Então, optou-se por realizar outro ensaio com a concentração de 480 mg.L^{-1} , mantendo o valor de pH igual a 8,5 e as mesmas condições de mistura, ($G_{mr} = 400 \text{ s}^{-1}$; $T_{mr} = 30 \text{ s}$; $G_f = 30 \text{ s}^{-1}$; $T_f = 10 \text{ min}$), o que permitiu a obtenção de eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez próximas a 73% e 94%, respectivamente.

Vale lembrar que a pesquisa foi realizada com diferentes lotes do efluente tratado biologicamente com características físico-químicas próximas. Ao final do planejamento experimental, os novos lotes de efluente coletados apresentavam elevadas concentrações de sólidos em suspensão totais (valor médio de SST igual a $2\ 887 \text{ mg.L}^{-1}$). Esse valor, aproximadamente, sete vezes superior influenciou os resultados obtidos. Isso comprova, mais uma vez, que o desempenho do processo físico-químico não depende apenas do pH, do tipo e concentração de coagulante, mas, também, das características do próprio efluente (TATSI, *et al.*, 2003; AZIZ *et al.*, 2007a; SZYGULA *et al.*, 2008; SZYGULA *et al.*, 2009; ZOONOZI, MOGHADDAM, ARAMI, 2011; SYALFALNI *et al.*, 2012).

A Figura 23 apresenta o gráfico de controle do processo para as variáveis resposta investigadas em cinco réplicas na concentração de 480 mg.L^{-1} e valor do pH de dosagem igual a 8,5.

Figura 23 - Gráfico de controle do processo para: a) variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de controle do processo (Figura 23) mostram que os resultados estavam entre os limites superior e inferior de controle, confirmando que o processo está sobre controle operacional.

Adicionalmente à remoção da matéria orgânica recalcitrante, a sedimentabilidade do lodo gerado no processo físico-químico foi investigada nesta pesquisa.

Ao longo da pesquisa, constatou-se que o lodo produzido com quitosana sedimenta muito rápido. Isso acontece porque os flocos formados a partir da coagulação com quitosana são maiores e mais densos comparados aos flocos formados com sulfato de alumínio. A eficiência da sedimentação do lodo produzido pela quitosana também

foi relatada por outros autores no tratamento de águas residuárias (AHMAD, SUMATHI e HAMEED, 2006; SZYGULA *et al.*, 2008; SZYGULA *et al.*, 2009).

A Figura 24 mostra o volume de lodo produzido no processo de coagulação-flocação após 30 minutos de sedimentação (250 ml).

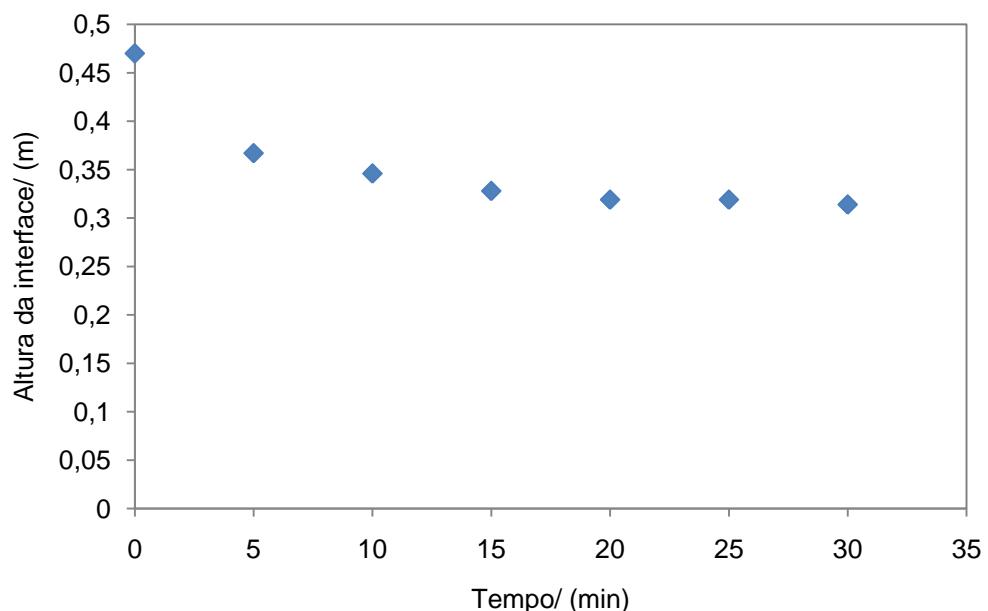
Figura 24 - Volume de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando quitosana como coagulante



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 mostra a curva da altura de interface do lodo em função do tempo que foi construída com a adição de 480 mg.L^{-1} de coagulante quitosana ao efluente.

Figura 25 - Curva da altura de interface do lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando quitosana como coagulante em função do tempo



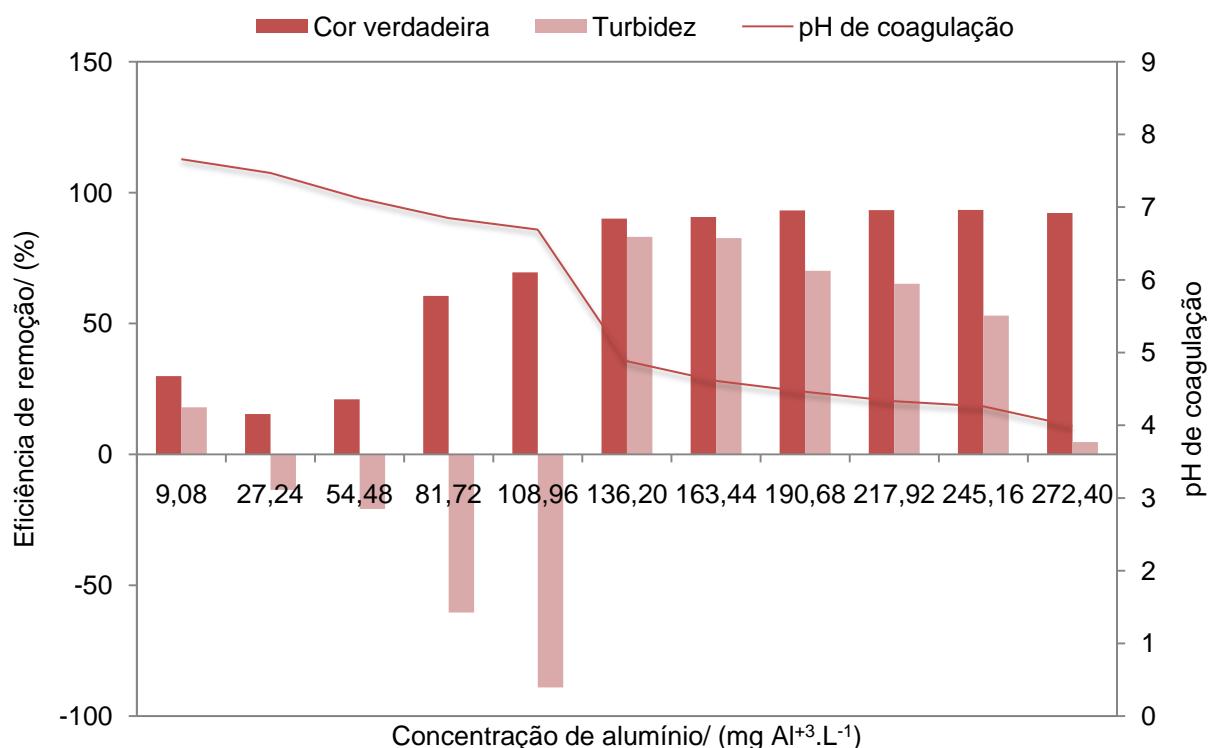
Fonte: Próprio autor.

Após a obtenção da curva, a velocidade de sedimentação da interface foi determinada através da inclinação do trecho retilíneo do gráfico, correspondente ao intervalo entre os pontos $t = 5$ min e $t = 15$ min. Assim, o valor da velocidade de sedimentação da interface foi igual a $0,234\text{ m.h}^{-1}$.

5.2.1 Coagulação-flocação-sedimentação utilizando o Sulfato de Alumínio como coagulante

Na segunda fase dessa pesquisa, utilizou-se como coagulante o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) e as concentrações foram expressas em miligramas de alumínio por litro ($\text{mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$). A análise univariada e a análise multivariada seguiram a mesma sequência metodológica aplicada ao coagulante quitosana, visando obter a faixa de dosagem e as variáveis de controle que proporcionassem as melhores remoções de matéria orgânica recalcitrante, medida como eficiência de remoção da cor verdadeira e turbidez. Os resultados para a análise univariada estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez versus parâmetros de controle (concentração de sulfato de alumínio e pH de coagulação)



Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 26, redução significativa do pH de coagulação com o acréscimo de coagulante para valores próximos a 4,0 e aumento da eficiência de remoção de cor verdadeira. Por outro lado, as eficiências de remoção da turbidez apresentaram aumento significativo apenas nas concentrações de $136,2 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e $163,4 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$. Acima dessas concentrações, ocorreu decréscimo das eficiências de remoção de turbidez.

Aziz *et al.* (2007b) estudaram a influência de diferentes dosagens de coagulantes químicos, entre eles o sulfato de alumínio, na remoção de cor verdadeira de lixiviado de aterro sanitário nos valores de pH iguais a 4,0, 6,0 e 12,0. Similarmente ao que ocorreu nessa pesquisa, os resultados mostraram que a remoção de cor aumentou com o aumento da dosagem de coagulante até estabilizar. Após atingir o valor de remoção de cor verdadeira consagrado como “ótimo”, paralelamente, Aziz *et al.* (2007b) relataram que ocorreu redução da remoção de turbidez. Tal fenômeno foi atribuído à reestabilização das partículas coloidais.

Baseado nos resultados obtidos, adotou-se valores de dosagem iguais a 136,2 e $217,9 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ para os limites inferior e superior, respectivamente, da faixa de trabalho para a variável de controle concentração de sulfato de alumínio do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2} .

Posteriormente, realizou-se a análise multivariada, onde, mais uma vez, as seis variáveis de controle (C , pH, G_{mr} , T_{mr} , G_f e T_f) foram investigadas utilizando a ferramenta estatística planejamento experimental. Vale ressaltar que, apesar dos resultados com o coagulante quitosana terem comprovado que as condições de mistura não são significativas para o processo, optou-se por manter todas as variáveis de controle nos ensaios com sulfato de alumínio por tratar-se de um coagulante com características diferentes da quitosana. Além disso, os valores das faixas testados nessa fase foram diferentes dos valores testados com o biopolímero.

Apesar disso, após a realização da etapa de triagem, constatou-se que somente as variáveis de controle C e pH foram significativas para o processo. Nesse caso, especula-se que, o mecanismo que predominou na remoção da matéria orgânica recalcitrante utilizando sulfato de alumínio como coagulante pode ter sido a varredura.

A partir desses resultados, realizou-se o fatorial completo 2², apresentado na Tabela 27, centrado em torno das melhores respostas obtidas no fatorial completo 2⁴, correspondentes ao valor de C igual a 136,2 mg Al⁺³.L⁻¹ e valor do pH de dosagem igual a 9,0. Quanto às variáveis G_{mr}, T_{mr}, G_f e T_f, como não houve diferença significativa entre os níveis máximo e mínimo, seus valores foram fixados nos níveis inferiores, 869s⁻¹, 10s, 30 s⁻¹ e 10 min, respectivamente, objetivando economia de energia no processo.

Tabela 27 - Matriz experimental do Fatorial Completo 2² e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle		Variável resposta	
		C/ (mg Al ⁺³ .L ⁻¹)	pH	Remoção de Cor verdadeira/ (%)	Remoção de Turbidez/ (%)
1	1	118,0	8,0	86,1	70,7
2	1	154,4	8,0	89,7	38,2
3	1	118,0	10,0	83,3	82,4
4	1	154,4	10,0	89,9	86,8
5	1	136,2	9,0	88,5	76,4
6	1	136,2	9,0	88,2	76,4
7	1	136,2	9,0	88,3	75,1
8	1	136,2	9,0	87,9	68,4
9	1	136,2	9,0	88,3	80,4

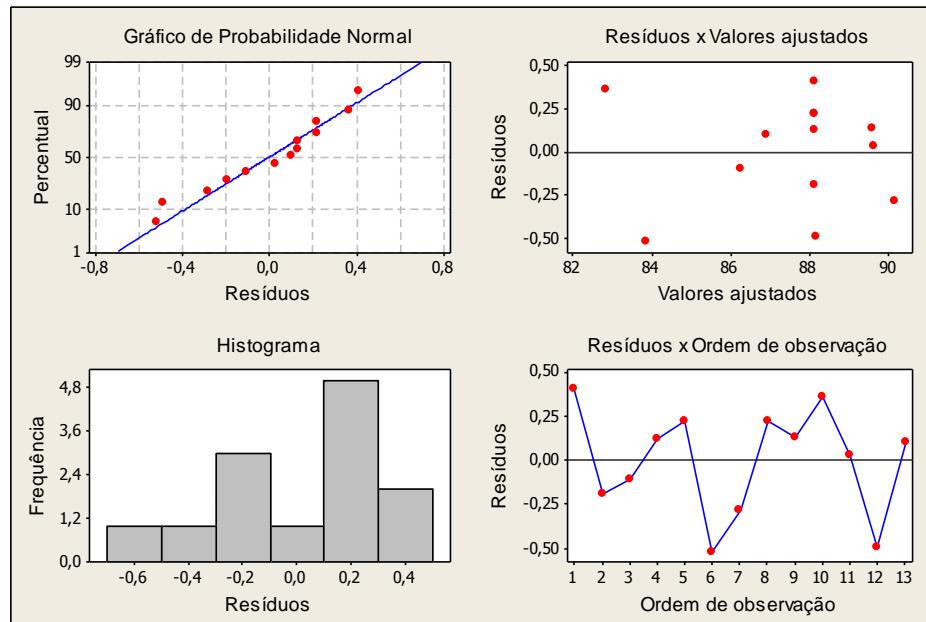
Tendo em vista que os gráficos de resíduos para as variáveis respostas mostraram evidência de falta de ajuste do modelo, o modelo foi otimizado empregando o DCCR pela adição de pontos axiais ao planejamento fatorial completo 2². A Tabela 28 apresenta os valores das variáveis de controle envolvidas em cada ensaio e os resultados alcançados com as variáveis respostas obtidas no DCCR 2².

Tabela 28 - Matriz experimental do DCCR 2² e valores das variáveis respostas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez

Ensaio	Bloco	Variável de controle		Variável resposta	
		C/ (mg Al ⁺³ .L ⁻¹)	pH	Remoção de Cor verdadeira/ (%)	Remoção de Turbidez/ (%)
1	1	118,0	8,0	86,1	70,7
2	1	154,4	8,0	89,7	38,2
3	1	118,0	10,0	83,3	82,4
4	1	154,4	10,0	89,9	86,8
5	1	136,2	9,0	88,5	76,4
6	1	136,2	9,0	88,2	76,4
7	1	136,2	9,0	88,3	75,1
8	1	136,2	9,0	87,9	68,4
9	1	136,2	9,0	88,3	80,4
10	2	110,5	9,0	83,2	74,7
11	2	161,9	9,0	89,7	79,1
12	2	136,2	7,6	87,7	73,3
13	2	136,2	10,4	87,0	85,1

Conforme o gráfico de Probabilidade Normal e o Histograma dos resíduos (Figura 27), a distribuição dos dados apresentou comportamento normal em relação à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira.

Figura 27 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira



Para verificar quais dos efeitos foram estatisticamente significativos no modelo, para um nível de significância de 95%, foi realizado a ANOVA para o modelo quadrático referente às variáveis respostas, como mostra a Tabela 29.

Tabela 29 - ANOVA para o modelo quadrático referente à variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F _{calc}	P
Blocos	1	2,48	0,31	2,85	0,14
Regressão	5	53,12	10,62	97,15	0,00
Linear	2	47,94	23,97	219,17	0,00
Quadrática	2	3,00	1,50	13,72	0,01
Interação	1	2,18	2,18	19,98	0,00
Resíduo	6	0,66	0,11		
Falta de ajuste	2	0,46	0,23	4,75	0,09
Erro puro	4	0,19	0,05		
Total	12	56,26			

O valor de probabilidade da regressão ($P < 0,05$) indica que os termos do modelo afetam diretamente a variável resposta. O termo quadrático da regressão confirma a existência de curvatura na superfície de resposta e a interação da regressão confirma a existência de efeito significativo de interação entre os fatores.

Com base nos efeitos significativos foi possível determinar um modelo matemático polinomial de segunda ordem em termos das variáveis de controle para a eficiência de remoção de cor verdadeira (Equação 5).

Equação 5,

$$y(x) = 61,4125 + 0,3598x_1 - 1,0671x_2 - 0,0022x_1^2 + 0,0406x_1x_2$$

onde,

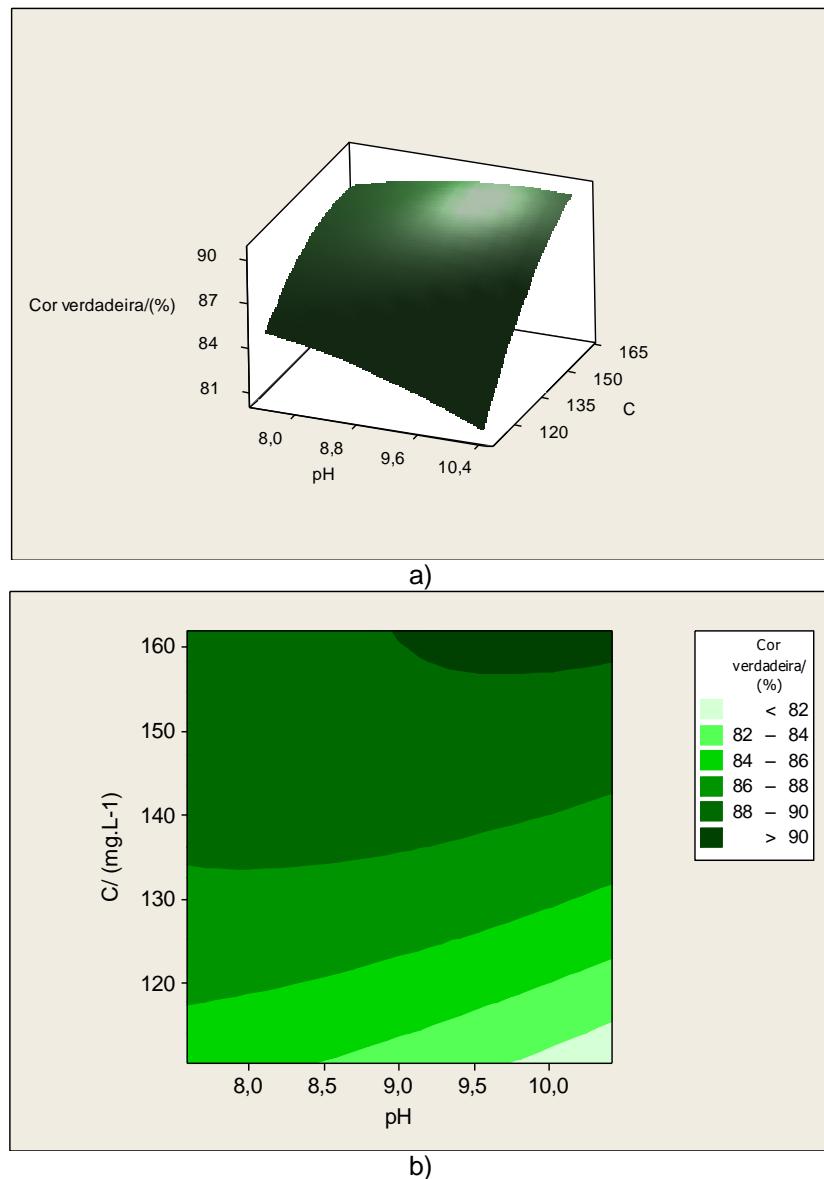
$y(x)$ = remoção de cor verdadeira (%);

x_1 = concentração de sulfato de alumínio ($\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$);

x_2 = pH.

De acordo com o R^2 ajustado, a função polinomial acima explica 97,7% da variação total das respostas. A Figura 28 apresenta os gráficos de superfície de resposta e de contorno para o modelo de segunda ordem.

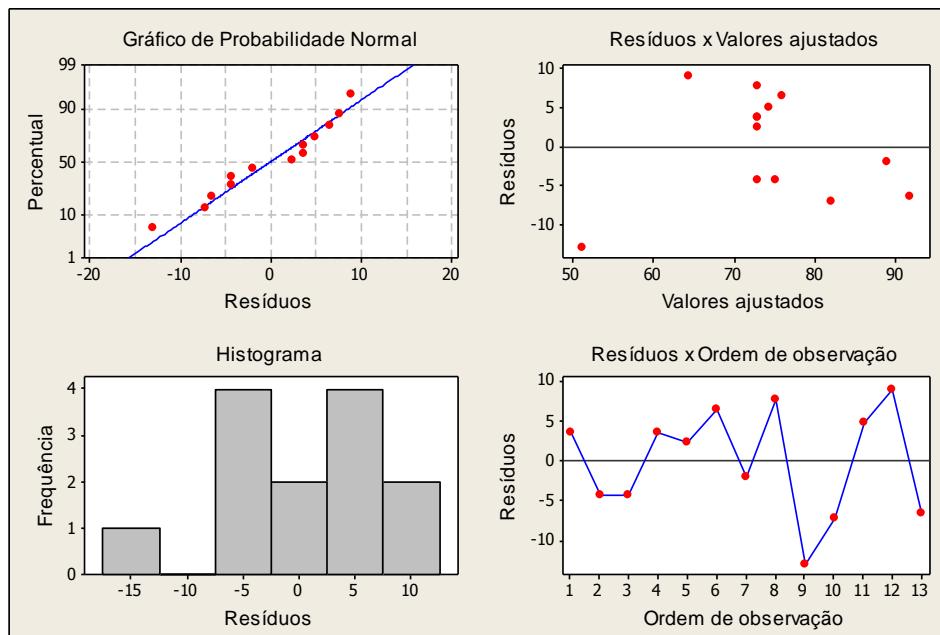
Figura 28 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de cor verdadeira



Fonte: Próprio autor.

Quanto à variável resposta eficiência de remoção de turbidez, o gráfico de Probabilidade Normal e o Histograma de resíduos (Figura 17) mostram que os dados se distribuíram normalmente.

Figura 29 - Análise de resíduos para a resposta eficiência de remoção de turbidez



Concomitantemente, foi realizado a ANOVA para avaliar o modelo linear com interação dupla para a variável resposta eficiência de remoção de turbidez, Tabela 30.

Tabela 30 - ANOVA para o modelo linear com interação entre os dois fatores referente à variável resposta eficiência de remoção de turbidez

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F _{calc}	P
Blocos	1	76,81	76,81	1,13	0,319
Regressão	3	1 140,24	380,08	5,59	0,023
Linear	2	799,08	399,54	5,88	0,027
Interação	1	340,61	340,61	5,01	0,056
Resíduo	8	544,24	68,03		
Falta de ajuste	4	468,15	117,04	6,15	0,053
Erro puro	4	76,09	19,02		
Total	12	1 761,29			

O valor da probabilidade de regressão indicou que os termos do modelo foram significativos para a variável resposta. Determinou-se um modelo matemático polinomial de primeira ordem considerando os termos das variáveis de controle significativos para a eficiência de remoção da turbidez (Equação 6).

Equação 6,

$$y(x) = 630,658 - 4,712x_1 - 59,435x_2 + 0,507x_1x_2$$

onde,

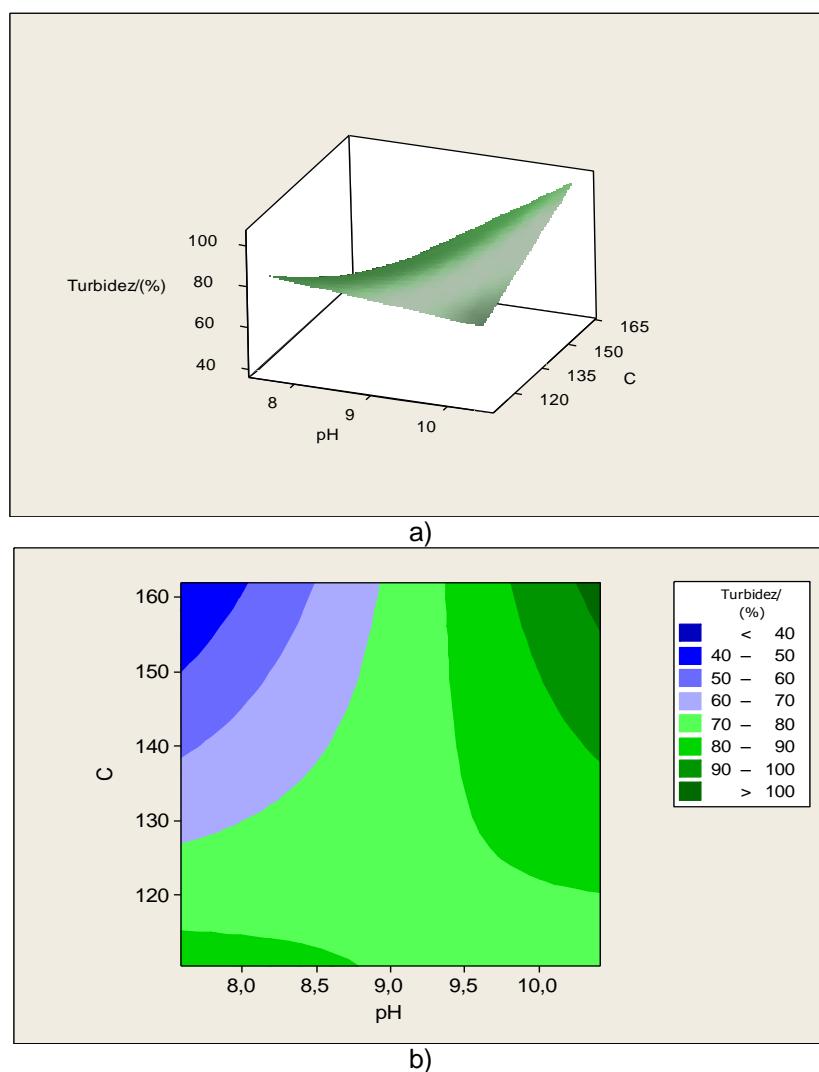
$y(x)$ = remoção da turbidez (%);

x_1 = concentração de sulfato de alumínio ($\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$);

x_2 = pH.

A Figura 30 mostra os gráficos de contorno e superfície de resposta foram construídos com o modelo acima.

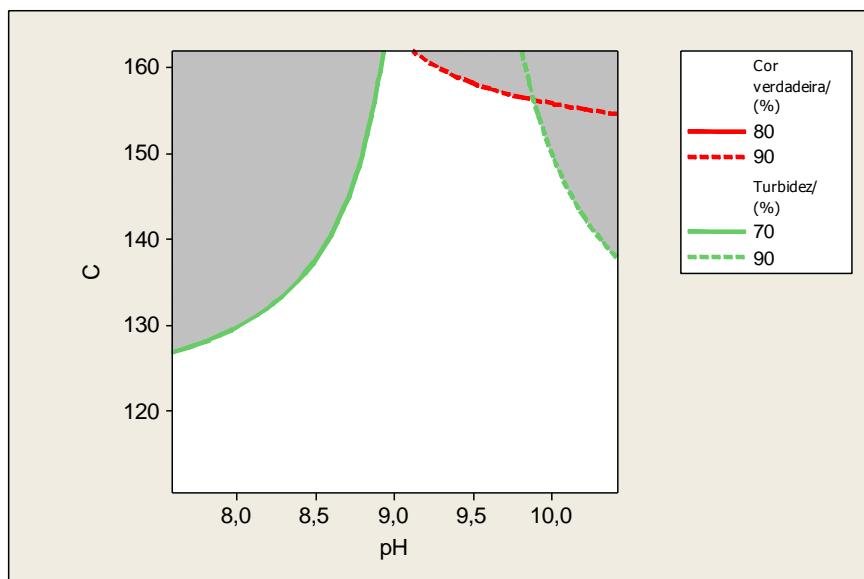
Figura 30 – Gráfico de: a) superfície de resposta para a resposta eficiência de remoção de turbidez; b) contorno para a resposta eficiência de remoção de turbidez



Fonte: Próprio autor.

Por fim, plotou-se os gráficos de contornos sobrepostos para as duas variáveis respostas. A Figura 31 apresenta o gráfico de contornos sobrepostos das variáveis resposta eficiência de remoção de cor verdadeira e turbidez.

Figura 31 - Gráfico de contornos sobrepostos das variáveis respostas



Fonte: Próprio autor.

A Figura 31 mostra as linhas de contorno que delimitam os intervalos de valores das variáveis respostas que foram considerados satisfatórios nos ensaios com DCCR, eficiência de remoção de cor verdadeira entre 80 e 90 % e eficiência de remoção de turbidez entre 70 e 90%.

Considerando os resultados obtidos, utilizou-se a função *Response Optimizer* do programa MINITAB® 16 para inferir os valores das variáveis de controle C e pH que proporcionariam os melhores resultados para as faixas estudadas.

Tabela 31 - Valores das variáveis de controle e das variáveis respostas estimados pela função *Response Optimizer* do programa MINITAB

D	Variáveis de controle		Variável resposta	
	C/ (mg Al ⁺³ .L ⁻¹)	pH	Remoção de cor verdadeira/ (%)	Remoção de turbidez/ (%)
0,69	146,20	9,5	88,9	81,3
1,00	139,32	9,6	88,0	82,0

Os resultados apresentados na Tabela 31 mostram que as melhores condições previstas para a remoção de cor verdadeira foram com valores de C igual a 146,2 mg Al⁺³.L⁻¹ e pH igual a 9,5.

Para confirmar tal previsão, realizou-se seis testes sob tais condições e obteve-se os seguintes valores apresentados na Tabela 32 para as variáveis respostas.

Tabela 32 - Valores das variáveis respostas obtidos dos ensaios realizados com as variáveis de controle estimadas

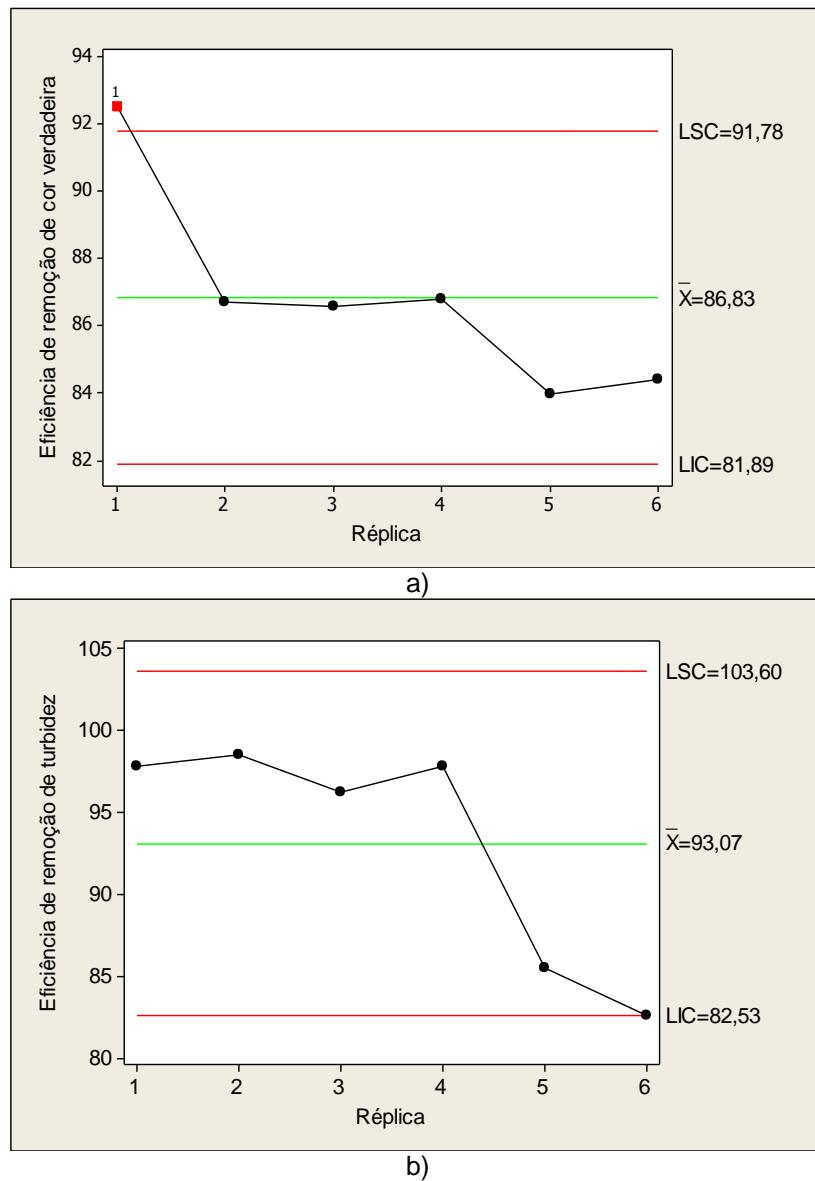
Ensaio	Variável de controle		Variável resposta			
	C/ (mg Al ⁺³ .L ⁻¹)	pH	Remoção de cor verdadeira/ (%)		Remoção de turbidez/ (%)	
			Estimada	Real	Estimada	Real
1	146,20	9,5	88,9	92,5	81,3	97,8
2	146,20	9,5	88,9	86,7	81,3	98,5
3	146,20	9,5	88,9	86,6	81,3	96,2
4	146,20	9,5	88,9	86,8	81,3	97,8
5	146,20	9,5	88,9	84,0	81,3	85,5
6	146,20	9,5	88,9	84,4	81,3	82,6

A Tabela 32 mostra que o valor médio para a variável resposta eficiência de remoção de cor verdadeira reduziu 2% em relação ao valor médio dos valores de eficiência de remoção de cor verdadeira estimados. Por outro lado, a variável resposta remoção de turbidez (%) sofreu, em média, aumento de 14% sobre os valores estimados.

A Figura 32 apresenta os gráficos de controle do processo para as variáveis respostas investigadas nas seis réplicas com $C = 146,2 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{pH} = 9,5$.

Os gráficos de controle do processo mostrados na Figura 32 permitem concluir que a maioria das réplicas se situaram entre os limites superior e inferior de controle, confirmando que o processo está moderadamente sobre controle operacional.

Figura 32 - Gráfico de controle do processo: a) variável resposta eficiência de remoção da cor verdadeira; b) variável resposta eficiência de remoção da turbidez

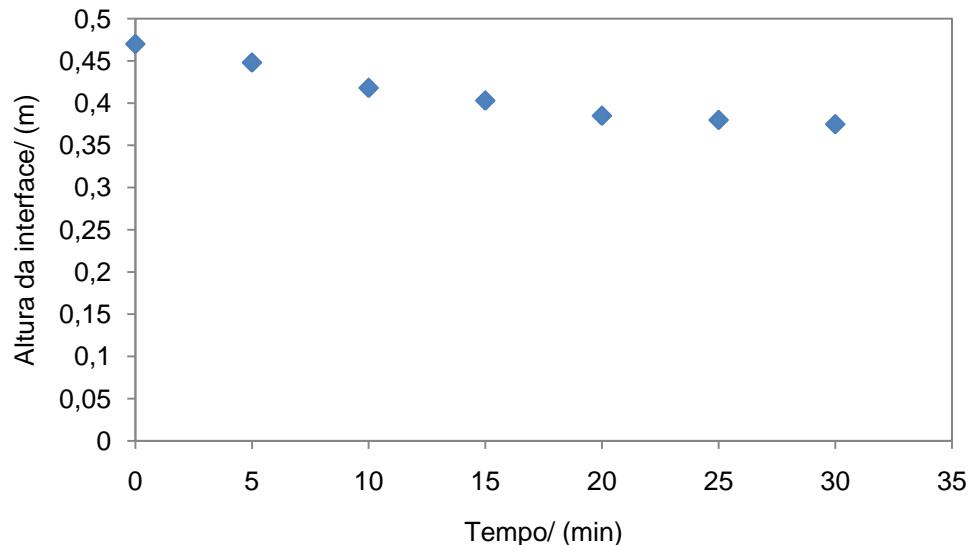


Fonte: Próprio autor.

Depois de definidas as condições de processo ($C = 146,2 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 9,5$; $G_{mr} = 869 \text{ s}^{-1}$; $T_{mr} = 10 \text{ s}$; $G_f = 30 \text{ s}^{-1}$; $T_f = 10 \text{ min}$) que proporcionariam o melhor resultado de remoção de cor verdadeira e turbidez, foi construída uma curva de velocidade de sedimentação do lodo.

A Figura 33 mostra a curva da altura de interface do lodo em função do tempo que foi construída com a adição de $146,2 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ de coagulante sulfato de alumínio ao efluente.

Figura 33 - Curva de sedimentação de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio como coagulante



Fonte: Próprio autor.

Após a obtenção da curva, determinou-se a velocidade de sedimentação da interface através da inclinação do trecho retilíneo do gráfico, correspondente ao intervalo entre os pontos $t = 5$ min e $t = 15$ min. Assim, o valor da velocidade de sedimentação da interface foi igual a $0,18 \text{ m.h}^{-1}$.

Diferentemente do lodo produzido com a adição de quitosana como coagulante, foi possível constatar que o lodo produzido a partir da adição de sulfato de alumínio sedimentava de forma mais lenta, situação que poderia ser corrigida com a adição de algum auxiliar de flocação tais como os polímeros orgânicos, naturais ou não. A Figura 34 mostra o volume de lodo após 30 min de teste (475 ml).

Figura 34 - Volume de lodo produzido no processo de coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio como coagulante



Fonte: Próprio autor.

5.3 Avaliação da eficiência do tratamento físico-químico

Finalizada a etapa de obtenção dos valores das variáveis de controle do processo mais adequados para obter elevadas eficiências de remoção da matéria orgânica recalcitrante, avaliou-se a eficiência do tratamento por meio da caracterização físico-química de parâmetros coletivos específicos e não específicos. Posteriormente, realizaram-se alguns ensaios exploratórios de ecotoxicidade aguda com dois organismos aquáticos, como recomenda a Resolução CONAMA 430/2011.

5.3.1 Caracterização físico-química do lixiviado tratado por coagulação-flocação utilizando a quitosana e o sulfato de alumínio como coagulantes

A Tabela 33 apresenta os valores dos parâmetros coletivos específicos e não específicos determinados pela caracterização do lixiviado tratado por sistema de lodo ativado de fluxo intermitente e pós-tratamento físico-químico por coagulação-flocação. Ressalta-se que esta caracterização foi realizada com os efluentes envolvidos nos cinco ensaios de coagulação-flocação com quitosana ($C = 480 \text{ mg.L}^{-1}$, pH de dosagem = 8,5) e cinco ensaios aplicando o coagulante sulfato de alumínio no tratamento físico-químico ($C = 146,2 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e pH de dosagem = 9,5).

Tabela 33 – Faixa de variação e mediana dos parâmetros analisados durante a caracterização dos efluentes tratados biologicamente e após o tratamento físico-químico

Parâmetro	Efluente					
	Sistema de lodo ativado operado em bateladas		Coagulação-flocação com quitosana		Coagulação-flocação com sulfato de alumínio	
	Faixa	Mediana	Faixa	Mediana	Faixa	Mediana
pH	6,5 – 8,0	7,2	4,5 – 6,8	4,9	3,9 – 6,3	4
DQO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	1 300 – 1 400	1 350	400 – 1 100	400	100 – 400	200
COT/ (mg C.L ⁻¹)	420,2 – 542,1	481,1	353,2 – 453,4	429,1	261 – 299,1	279,9
Alcalinidade/ (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	400 – 2 000	1 200	ND – 625	150	ND – 625	ND
Nitrogênio amoniacal/ (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NTK/ (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	67,2 – 84,0	75,6	47,6 – 67,2	61,6	28 – 44,8	44,8
Nitrito/ (mg N-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	ND – 0,2	0,1	1,03 – 5,9	1,0	ND – 0,8	ND
Nitrito/ (mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	10,8 – 13,7	12,3	7,51 – 16,3	8,3	6,7 – 19,1	15,8
Fósforo solúvel/ (mg P.L ⁻¹)	11,7 – 16,4	14,0	9,39 – 16,3	13,0	ND – 2,3	1,9
Fósforo total/ (mg P.L ⁻¹)	14,2 – 17,9	16,1	23,63 – 37,2	29,6	0,37 – 3,87	2,5
Cor verdadeira/ (mg PtCo.L ⁻¹)	4 200,9 – 4 329,9	4 265,4	1 002,9 – 1 590,1	1 093,2	552,6 – 691,9	564,4
Cor aparente/ (mg PtCo.L ⁻¹)	6 371,6 – 6 693,8	6 532,7	1 213,1 – 1 751,3	1 316,2	590,4 – 1 248,5	653,3
Turbidez/ (UNT)	168 – 190	179	4,4 – 15,8	6,5	2,5 – 33	6,4
Cloreto/ (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	333,2 – 1 999,4	1 166,3	333,2 – 2 665,8	1 999,38	333,2 – 2 332,6	1 999,4
ST/ (mg.L ⁻¹)	10 808 – 12 348	11 578	8 698 – 9 368	9 206	8 702 – 9 584	9 334
SST/ (mg.L ⁻¹)	2 060 – 3 700	2 880	95 – 170	140	75 – 320	180
STF/ (mg.L ⁻¹)	8 272 – 8 610	8 441	7 172 – 7 566	7 494	7 664 – 7 910	7 841,8
SSF/ (mg.L ⁻¹)	920 – 1 760	1 340	20 – 75	47	30 – 105	70
SSV/ (mg.L ⁻¹)	1 140 – 1 940	1 540	75 – 115	95	45 – 215	110
STV/ (mg.L ⁻¹)	2 536 – 3 738	3 137	1 334 – 1 874	1 708	1 038 – 1 674	1 450
Carboidratos/ (mg.L ⁻¹)	153,1 – 216,0	184,5	98,4 – 125,5	109,6	84,3 – 93,1	87,4
Proteínas/ (mg.L ⁻¹)	431,1 – 806,9	619,0	105,1 – 304,1	241,9	162,0 – 398,3	331,1
Substâncias húmidas/ (mg.L ⁻¹)	378,8 – 761,4	570,1	257,4 – 418,3	323,4	112,9 – 191,3	137,7

ND = abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

O pós-tratamento teve participação significativa na melhoria da qualidade do efluente, embora as concentrações finais de DQO ainda tenham sido elevadas, com valores de mediana de 400 mg.L^{-1} quando a quitosana foi utilizada como coagulante e 200 mg.L^{-1} quando o coagulante foi o sulfato de alumínio. Esses valores de concentração remanescente devem-se, principalmente, à presença dos compostos orgânicos recalcitrantes nos lixiviados de aterros sanitários, como comprovado por outros autores (KANG, SHIN e PARK, 2002; ZOUBOULIS, CHAI e KATSOYIANNIS, 2004; AZIZ *et al.*, 2007b; WU *et al.*, 2011).

Com base nos valores das medianas, a remoção de substâncias húmicas foi igual a 76% quando o sulfato de alumínio foi usado como coagulante e 43% com o uso do biopolímero. A remoção de parte dessas substâncias, como esperado, conferiu redução da concentração de cor verdadeira, alcançando eficiência de remoção igual a 87% com o coagulante químico contra 74% para o coagulante orgânico.

Outros autores (AMARAL, 2009; FELICI, 2010) relataram eficiências de remoção de cor verdadeira ou cor aparente maiores que as obtidas nessa pesquisa com o coagulante químico para o tratamento de lixiviado tratado biologicamente, porém tais resultados foram favorecidos, principalmente, pelas dosagens excessivas de coagulante adicionadas ao efluente.

Amaral (2009) alcançou eficiências de remoção de cor aparente superiores a 90% com dosagens de sulfato de alumínio iguais a $400 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e ajuste de valores de pH próximos a 4,0. Enquanto, Felici (2010) obteve eficiências de remoção de cor verdadeira próximas a 97% com dosagens de PAC iguais a $470,7 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e valor de pH igual a 4,9.

Os valores das concentrações de turbidez e SST, também, reduziram significativamente, principalmente com a adição de quitosana ao efluente, como pode ser visualizado na Tabela 33.

Ahmad, Sumathi e Hameed (2006), estudando o desempenho da quitosana comparado a sulfato de alumínio e PAC para o tratamento de efluente de óleo de palma, alcançaram eficiências de remoção de SST iguais a 97% (23 mg.L^{-1}) com 500 mg.L^{-1} de quitosana, 92% (70 mg.L^{-1}) com $6\,000 \text{ mg.L}^{-1}$ de PAC e 89% (107 mg.L^{-1}) com $8\,000 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio.

Rizzo, Lofrano e Belgiorno (2010) alcançaram eficiência de remoção de turbidez e SST iguais a 94% (600 UNT) e 81% (1273 mg.L⁻¹), respectivamente, aplicando 400 mg.L⁻¹ de coagulante quitosana ao efluente de azeite de oliva, sem ajustar o pH do meio líquido (4,4). No tratamento de efluente de vinícola, os autores alcançaram eficiências de remoção de turbidez e SST iguais a 80% (36 UNT) e 92% (60 mg.L⁻¹), respectivamente, com a adição de 20 mg.L⁻¹ de quitosana.

O processo físico-químico também apresentou um melhor percentual de remoção para as frações orgânicas facilmente biodegradadas, sendo que a maior eficiência de remoção apresentada para os carboidratos (53%) foi obtida com o sulfato de alumínio e a maior eficiência de remoção de proteínas (61%) foi alcançada com a quitosana. Percentuais de remoção próximos a esses, 36% para carboidratos e 77% para proteínas, também foram obtidos por Silva *et al.* (2006), porém aplicando o processo Fenton ao lixiviado de aterro sanitário. Entretanto, os autores relatam que os melhores percentuais de remoção de carboidratos (57%) e proteínas (82%) foram alcançados após tratamento do lixiviado bruto pelo processo Foto-Fenton.

Quanto à concentração de COT encontrada no afluente, com o pós-tratamento foram alcançadas eficiências de remoção de 11% utilizando o biopolímero e de 42% com o sal trivalente. Amaral (2009) relatou eficiências de remoção de COT próximas a 64% utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.

Outra vantagem observada com a aplicação da etapa de pós-tratamento por coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio é a redução das concentrações de fósforo total (84%) e fósforo solúvel (86%) do efluente de estudo. Entretanto, isso era esperado, pois a literatura (METCALF e EDDY, 2003; DI BERNARDO e DANTAS, 2005) confirma que esse processo físico-químico apresenta boas remoções de fósforo.

Conclui-se que, mesmo que o sulfato de alumínio tenha proporcionado significativas remoções de cor e poluentes orgânicos, o uso da quitosana como coagulante, também, proporcionou remoções significativas, porém menos expressivas, da matéria orgânica recalcitrante. Além disso, em termos de concentração do sal aplicado, a quitosana foi mais eficaz na remoção dessa fração da matéria orgânica, uma vez que foram dosados 480 mg quitosana.L⁻¹, enquanto para obter valores maiores de remoção de cor foram necessários 1610 mg Al₂(SO₄)₃.L⁻¹, que equivale

a, aproximadamente, três vezes da concentração de solução de quitosana adicionada ao efluente.

5.3.2 *Ensaios exploratórios de toxicidade aguda*

Após a obtenção das melhores condições do processo de coagulação-floculação previstas no planejamento experimental pela função *Response Optimizer* do programa MINITAB® 16, realizou-se um teste de maneira exploratória de toxicidade aguda com amostras dos efluentes tratados com quitosana e sulfato de alumínio, e efluente tratado biologicamente, todos provenientes do mesmo lote. A Tabela 34 mostra as características físico-químicas dos efluentes usados nos ensaios.

Tabela 34 - Caracterização físico-química dos efluentes usados nos testes de toxicidade aguda

Parâmetro	Efluente		
	Sistema de lodo ativado	Coagulação-floculação com quitosana	Coagulação-floculação com sulfato de alumínio
pH	8,0	4,3	4,4
DQO/ (mg O ₂ .L ⁻¹)	1 500	1 200	900
COT/ (mg C.L ⁻¹)	763,4	521,7	291,7
Alcalinidade/ (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	350	ND	ND
Nitrogênio amoniacal/ (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	ND	ND	ND
NTK/ (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	2,8	5,6	2,8
Nitrito/ (mg N-NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	ND	ND	ND
Nitrato/ (mg N-NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	69,9	88,4	76,4
Fósforo solúvel/ (mg P.L ⁻¹)	11,7	10,7	ND
Fósforo total/ (mg P.L ⁻¹)	14,0	14,5	ND
Cor verdadeira/ (mg PtCo.L ⁻¹)	5 001,9	955,9	374,8
Cor aparente/ (mg PtCo.L ⁻¹)	6 983,9	1 671,2	442,0
Turbidez/ (UNT)	169	14,5	3,8
Cloreto/ (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	2 999,9	2 332,6	2 665,8
ST/ (mg.L ⁻¹)	11 110	10 488	10 314
STF/ (mg.L ⁻¹)	8 624	8 028	8 992
STV/ (mg.L ⁻¹)	2 486	2 460	1 322
SST/ (mg.L ⁻¹)	725	260	150
SSF/ (mg.L ⁻¹)	325	65	35
SSV/ (mg.L ⁻¹)	400	195	115
Carboidratos/ (mg.L ⁻¹)	321,8	419,5	378,0
Proteínas/ (mg.L ⁻¹)	750,2	271,7	87,3

ND = abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Observa-se que todos os parâmetros investigados nas amostras de lixiviado tratado, apresentaram valores abaixo dos padrões permitidos pela resolução CONAMA 430/2011 para o lançamento de efluentes em corpo hídrico, com exceção dos valores de pH alcançados ao final do processo físico-químico. Ciente disso, antes da

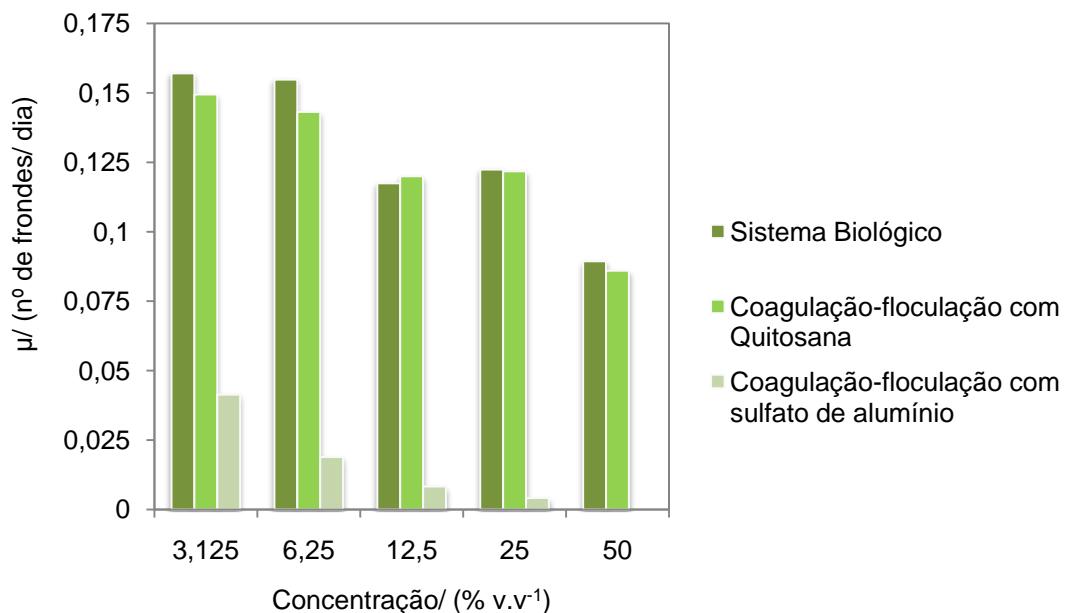
realização dos testes ecotoxicológicos, seus valores foram ajustados para 7,0, satisfazendo às condições de descarte previstas na legislação.

Concomitantemente, para o lançamento de efluentes em um determinado corpo receptor, devem-se observar os padrões estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005 para as águas doces classe 2, classe de água que, geralmente, são lançados os efluentes. Desta forma, todas as amostras apresentaram valores de nitrogênio amoniacal e nitrito abaixo do permitido. Por outro lado, os efluentes apresentaram valores de nitrato e cloreto maiores que os valores legislados, 10 mg.L⁻¹ e 250 mg Cl⁻.L⁻¹, respectivamente. Além disso, constatam-se valores elevados de fósforo total no efluente pré-tratado biologicamente e no efluente tratado por coagulação-flocação utilizando a quitosana.

Todavia, as análises físico-químicas podem quantificar e qualificar as substâncias presentes nos efluentes, mas não respondem sobre os efeitos que a mistura dessas substâncias podem causar aos organismos aquáticos, como fora demonstrado em outras pesquisas (CASTILHOS JÚNIOR, 2006; LAITANO e MATIAS, 2006; COTMAN e GOTVAJN, 2010). Por isso, para completar a caracterização físico-química, as amostras dos efluentes foram submetidas aos ensaios de ecotoxicidade aguda com macrófitas da espécie *Lemna minor* e peixes da espécie *Poecilia reticulata*.

Baseado nos parâmetros taxa média de crescimento (μ), percentual de inibição de μ e percentual de inibição da produção de biomassa, os ensaios com *Lemna minor* mostraram que as cepas foram sensíveis a todos os efluentes. Sendo que, dentre os efluentes, o efluente tratado por coagulação-flocação utilizando sulfato de alumínio foi o que menos impactou os organismos, como pode ser observado a seguir.

Figura 35 - Representação gráfica da taxa de crescimento média específica observada em plantas aquáticas da espécie *Lemna minor* expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pós-tratado



Fonte: Próprio autor.

Conforme visualizado na Figura 35, o aumento da taxa de crescimento foi bastante significativo nos menores percentuais de concentração, principalmente para o efluente do sistema biológico e para o efluente tratado por coagulação-flocação utilizando a quitosana. Por outro lado, observa-se que os valores de μ reduziram consideravelmente com o aumento da concentração do efluente pós-tratado utilizando sulfato de alumínio.

Em concentrações menores, o crescimento das plantas pode ter sido estimulado pelos nutrientes, nitrato e fósforo, e, até mesmo, outros compostos ainda presentes nos efluentes. Por outro lado, o excesso dessas substâncias, decorrente do aumento das concentrações dos efluentes, pode ter sido tóxico às macrófitas, reduzindo a taxa de crescimento.

Estudos semelhantes (CLÉMENT e BOUVET, 1993; MACKENZIE *et al.*, 2003) demonstraram existir uma relação direta entre a diminuição do contaminante e o bom desenvolvimento da planta.

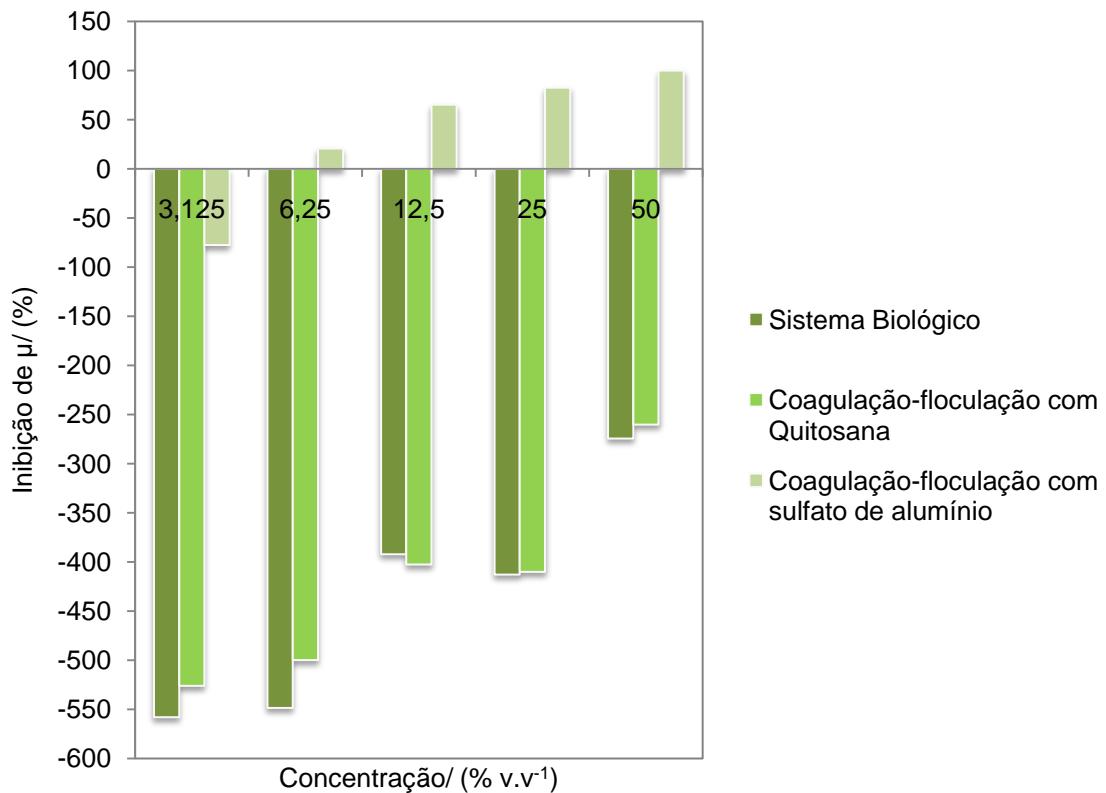
Clément e Bouvet (1993) avaliaram a toxicidade aguda com *L. minor* junto à caracterização físico-química (DQO, pH, alcalinidade, condutividade, sólidos em suspensão, amônia, ferro, zinco e cobre) de diferentes amostras de lixiviado bruto e

tratado coletadas em dez aterros que recebiam resíduos sólidos urbanos ou resíduos industriais. Segundo os autores, os resultados mostraram que todas as amostras foram significativamente tóxicas às macrófitas e a maioria causou 100% de inibição da taxa de crescimento na concentração de 100%. Por outro lado, a inibição da produção de biomassa foi significativamente maior do que a inibição da taxa de crescimento, por causa da quantidade de plantas que apresentaram frondes com tamanho reduzido. Os autores também relataram que os organismos se desenvolveram bem quando expostos às concentrações menores devido aos nutrientes ainda presentes nos efluentes.

Mackenzie *et al.* (2003) avaliaram a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário e a redução da toxicidade com o pré-tratamento por aeração seguido de *Wetland* construído utilizando quatro cepas de *L. minor*. A toxicidade foi determinada pela diferença da quantidade de clorofila e fluorescência das folhas, número de frondes e área total das folhas. Ao final do teste, os resultados mostraram que houve aumento da toxicidade com o aumento das concentrações de efluente bruto que as macrófitas foram expostas. Por outro lado, os autores relatam que os valores da concentração de inibição dos organismos (CI_{50}) reduziram progressivamente a cada etapa de tratamento, alcançando valor de CI_{50} igual a 65,2% na saída do *Wetland* construído.

O outro parâmetro avaliado foi o percentual de inibição da taxa média de crescimento específico, como mostra a Figura 36.

Figura 36 - Representação gráfica do percentual de inibição da taxa de crescimento médio específico observado em plantas aquáticas da espécie *Lemna minor* expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pós-tratado



Fonte: Próprio autor.

Observando o percentual de inibição de μ , Figura 36, constata-se que o valor da concentração efetiva a 50% dos organismos (CE_{50}) do efluente tratado por coagulação-flocação com sulfato de alumínio estaria localizado entre os valores de concentração 6,25 e 12,5%. Por meio da interpolação linear, determinou-se que esse valor seria igual a 10,36%. Adicionalmente, observa-se que na concentração de 50 % ocorreu inibição da taxa de crescimento igual a 100%.

Quanto aos outros efluentes, não foi possível determinar os valores de CE_{50} , pois todos os valores dos percentuais de inibição foram negativos, indicando que, comparado ao controle, houve aumento da taxa de crescimento, como comprovado anteriormente.

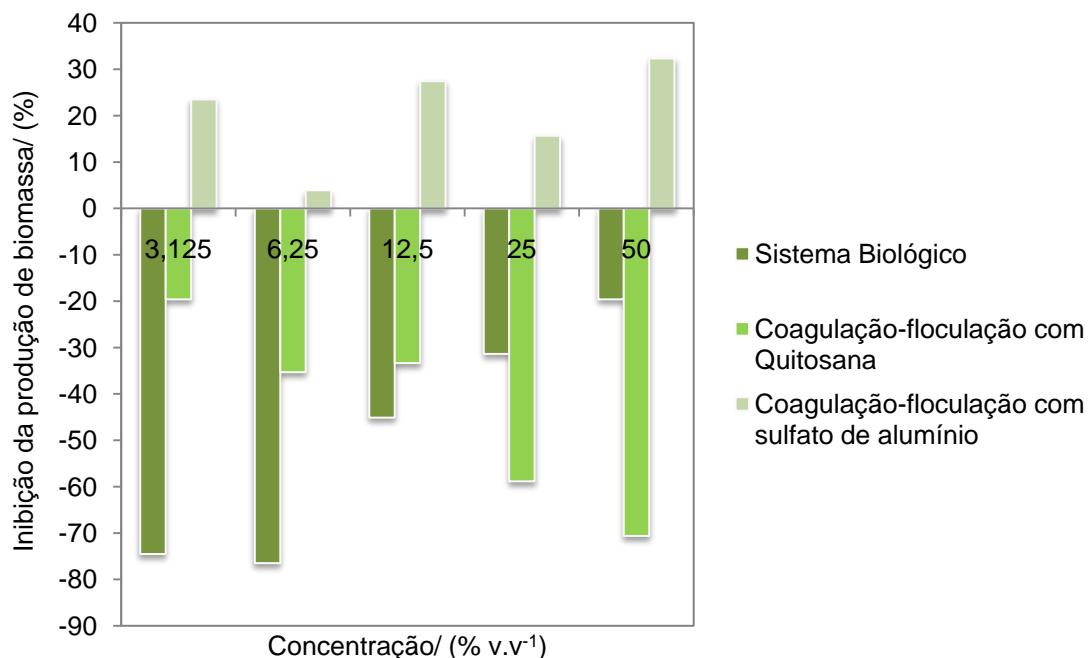
Por fim, na Figura 37, observou-se que com quitosana quanto maior a concentração de efluente na solução teste, maior a produção de biomassa das plantas aquáticas. Isso porque as superfícies das frondes das *Lemnas* desenvolveram-se mais quando

expostas às soluções com efluente tratado com quitosana do que quando estas foram expostas às demais soluções.

Em outra pesquisa, Ohta *et al.* (1999) avaliaram o crescimento da planta e qualidade da flor de sementes de *Eustoma grandiflorum* que foram cultivadas numa mistura quitosana/solo e que foram mergulhadas por 1 hora em solução de quitosana dissolvida em ácido láctico 0,25%, comparado aos cultivos controles (sementes que não receberam tratamento e sementes que foram mergulhadas em solução de ácido láctico 0,25%). Os resultados mostraram que as sementes cultivadas em solo tratado com quitosana floresceram 15 dias mais cedo e produziram flores em número e peso maiores que as plantas tratadas com solução ácida de quitosana e cultivos controles.

Adicionalmente, na Figura 37, visualiza-se que não ocorreu aumento gradual dos valores do percentual de inibição da produção de biomassa com o aumento da concentração do efluente pós-tratado com sulfato de alumínio, consequentemente observa-se uma relação pouco significativa entre o percentual de inibição da taxa de crescimento e este efluente.

Figura 37 - Representação do percentual de inibição da produção de biomassa observado em plantas aquáticas da espécie *Lemna minor* expostas a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário tratado e pos-tratado



Fonte: Próprio autor.

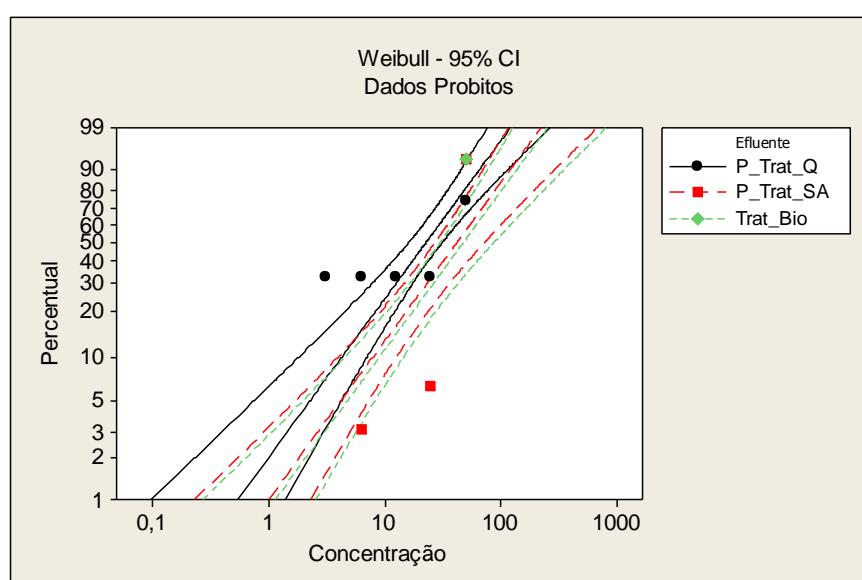
Para a análise dos resultados de toxicidade aguda realizados com peixe, a Tabela 35 mostra o número de peixes mortos presentes por réplica em cada uma das concentrações dos efluentes estudados, ao final de 96 h. Ressalta-se que não foram observados peixes mortos no controle.

Tabela 35 - Número de peixes mortos ao final de 96 h

Concentração/ (% v.v ⁻¹)	Sistema de lodo ativado	Coagulação- floculação com quitosana		Coagulação- floculação com sulfato de alumínio	
		96 h	96 h	96 h	96 h
1^a réplica					
3,125		0	5	0	
6,25		0	3	0	
12,5		0	1	0	
25		0	2	1	
50		8	7	8	
2^a réplica					
3,125		0	2	0	
6,25		0	5	1	
12,50		0	1	0	
25		0	2	0	
50		7	5	7	

Os dados obtidos foram usados na construção do gráfico de probabilidade, Figura 38, utilizando o software estatístico MINITAB® 16 para estimar o valor médio da CL₅₀ no intervalo de confiança de 95%.

Figura 38 - Gráfico de probabilidade da mortalidade de peixes da espécie *Poecilia reticulata* expostos a diferentes concentrações de efluentes distintos (Tratado biologicamente: Trat_Bio; Pós-tratado com quitosana: P_Trat_Q; Pós-tratado com sulfato de alumínio: P_Trat_SA)



Fonte: Próprio autor.

Verifica-se na Figura 38 que as retas obtidas para o efluente tratado biologicamente e o efluente tratado por coagulação-flocação com sulfato de alumínio apresentam declividades bastante próximas, expressando que a toxicidade desses efluentes aos peixes difere pouco. Já a inclinação da reta correspondente ao efluente tratado por processo físico-químico utilizando a quitosana reflete um mecanismo de ação diferente dos outros. Segundo Zagatto e Bertoletti (2008), uma reta com menor inclinação pode representar uma substância que tem absorção deficiente ou rápida desintoxicação, enquanto a reta com maior inclinação pode indicar rápida manifestação dos efeitos tóxicos.

A partir do gráfico da Figura 38, foram obtidos os valores médios percentuais da CL₅₀ mostrados na Tabela 36.

Tabela 36 - Toxicidade expressa em percentual de CL₅₀ dos efluentes

Efluente	CL ₅₀ / (%)
Sistema de lodo ativado	47
Coagulação-flocação com quitosana	23
Coagulação-flocação com sulfato de alumínio	42

Na Tabela 36 é possível visualizar que o efluente tratado biologicamente apresentou-se pouco tóxico, com valor de concentração de CL₅₀ em 96 h igual a 47% (v.v⁻¹), em outras palavras, 50% dos peixes estariam mortos no percentual de concentração (v.v⁻¹) igual a, aproximadamente, 47.

Após o tratamento físico-químico, observa-se que a toxicidade aumentou de forma pouco expressiva para o efluente tratado com o coagulante químico, porém duplicou no efluente tratado com o biopolímero. Apesar desse resultado não ter sido o esperado, considerando que alguns autores (AHMAD, SUMATHI e HAMEED, 2006; RENAULT *et al.*, 2009) mencionam que a quitosana apresenta vantagens, como não ser tóxica, ser biodegradável e formar complexos com íons metálicos, torna-se notório a necessidade de uma investigação mais apurada quanto ao uso da quitosana como coagulante.

Bullock *et al.* (2000) conduziram testes de toxicidade utilizando diferentes concentrações de quitosana (0,75; 0,075; 0,038 e 0,019 ppm), previamente dissolvida em ácido acético a 1%, como auxiliar de flocação para facilitar a remoção dos sólidos nos tanques de 57 L contendo 15 peixes da espécie *Oncorhynchus mykiss* (truta arco-íris). Para o controle, os autores utilizaram dois

tanques, um sem adição do auxiliar de floculação e outro com ácido acético a 1%. Segundo os autores, dentro de 24 horas, 12 dos 15 peixes expostos à concentração de 0,75 ppm e 6 dos peixes expostos a 0,075 ppm morreram. Por outro lado, durante 7 dias de exposição, apenas um peixe morreu na concentração de 0,038 ppm e na de 0,019 ppm, bem como nos tanques controles, não ocorreram mortalidades. Além disso, os autores relatam que mudanças histopatológicas foram observadas no tecido branquial. De forma que a severidade estaria relacionada com a concentração da solução ácida de quitosana, tendo em vista que os controles não apresentaram qualquer alteração.

Dautremepuys *et al.* (2004) investigaram a potencial toxicidade da quitosana em peixes da espécie *Cyprinus carpio* L. expostas a diferentes concentrações (37,5 a 375 mg.L⁻¹). Segundo os autores, o estresse induzido pela quitosana foi demonstrado pelo aumento da atividade das enzimas antioxidantes após quatro dias de exposição e estaria diretamente relacionado com a dosagem. Em doses menores que 300 mg.L⁻¹, a produção dessas enzimas estaria vinculada ao mecanismo de defesa dos organismos. Porém em concentrações maiores, o estresse induzido pela quitosana não pode ser controlado, ocasionando a letalidade.

Rizzo *et al.* (2008) concluíram que a mistura de água superficial com 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico tratado por coagulação utilizando quitosana seguido de cloração foi mais tóxica à *Daphnia magna* que os coagulantes convencionais (sulfato de alumínio e cloreto férrico). Os autores especulam que a toxicidade poderia estar relacionada com as espécies metálicas dissolvidas na água, com a concentração inicial de ácidos húmicos, com o tipo e dosagem de coagulante, com a concentração residual de ácidos húmicos após a coagulação, dose de cloreto e/ou formação de subprodutos da cloração.

5.4 Estimativa de custo do processo de coagulação-floculação utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes

Após a obtenção dos valores de dosagem e pH que proporcionaram as melhores eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez do efluente tratado biologicamente, foi realizada uma estimativa de custos operacionais do processo.

Para o cálculo da estimativa de econômica, levaram-se em consideração as despesas com o consumo de coagulante, hidróxido de sódio e energia elétrica.

A Tabela 37 mostra os dados relativos aos custos do processo de coagulação-flocação utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.

Tabela 37 - Dados relativos aos custos do processo de coagulação-flocação utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes

Parâmetros	Consumo/ (L)	Custo unitário/ (R\$.K ⁻¹)	Custo/ (R\$.m ⁻³)
Quitosana			
Concentração/ (mg.L ⁻¹)	480	80	38,40
Solução de hidróxido de sódio/ (mg.L ⁻¹)	24	32,2	0,77
Energia elétrica/ (KWh)	$2,97 \cdot 10^{-6}$	0,42	0,0012
CUSTO TOTAL/ (R\$.m⁻³)			39,17
Sulfato de alumínio			
Concentração/ (mg.L ⁻¹)	1610	34,6	55,71
Solução de hidróxido de sódio/ (mg.L ⁻¹)	100	32,2	3,22
Energia elétrica/ (KWh)	$4,51 \cdot 10^{-6}$	0,42	0,0019
CUSTO TOTAL/ (R\$.m⁻³)			58,93

Considerando as condições desta pesquisa, pode-se constatar, conforme a Tabela 37, que, ao contrário do sulfato de alumínio, o uso da quitosana como coagulante reduziu significativamente os custos envolvidos no processo.

6 CONCLUSÃO

Ao final da presente pesquisa, pode-se concluir que:

- O tratamento biológico porporciona eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal adequadas à legislação, porém não remove de forma expressiva a matéria orgânica recalcitrante, como as substâncias húmicas, que estão presentes em elevadas concentrações nos lixiviados e são responsáveis por conferir cor ao mesmo.
- O tratamento físico-químico pelo processo de coagulação-flocação, utilizando polímero orgânico e sais de alumínio apresentou resultados satisfatórios para a remoção de compostos recalcitrantes presentes no efluente do reator biológico, tomando como parâmetro principal a cor verdadeira.
- Nas faixas testadas com cada coagulante, os gradiêndes de mistura rápida e gradientes de flocação, e os tempos de mistura rápida e tempos de flocação não foram significativos para o processo quanto às eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez.
- Foram alcançadas eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez iguais a, aproximadamente, 73% e 94%, respectivamente, utilizando 480 mg.L^{-1} de quitosana em valor de pH de dosagem igual a 8,5. Quanto ao coagulante químico, foram alcançados eficiências de remoção de cor verdadeira e turbidez por volta de 87% e 93%, respectivamente, com dosagens de $146 \text{ mg Al}^{+3} \cdot \text{L}^{-1}$ e valor de pH 9,5.
- O lodo produzido com o biopolímero apresentou velocidade de sedimentação maior que o lodo produzido com o coagulante químico, que corresponde respectivamente a $0,234 \text{ m.h}^{-1}$ e $0,18 \text{ m.h}^{-1}$. Adicionalmente, a dosagem de quitosana proporcionou um menor volume de lodo (250 ml).
- A caracterização físico-química comprovou que os dois coagulantes utilizados no processo favoreceram a redução dos parâmetros específicos e não específicos do lixiviado pré-tratado biologicamente. Entretanto, as melhores remoções foram alcançadas empregando o sulfato de alumínio no tratamento.

- Ensaios exploratórios de toxicidade aguda com dois organismos aquáticos de diferentes espécies, *Lemna minor* e *Poecilia reticulata*, demonstraram que o pós-tratamento, principalmente com o coagulante químico, foi significativo para as macrófitas, mas não proporcionou reduções significativas da toxicidade do efluente do tratamento biológico aos peixes, que foi qualificado como “pouco tóxico”. Os resultados também mostraram que o efluente tratado por coagulação-flocação-sedimentação com o coagulante quitosana aumentou a toxicidade do efluente de estudo aos peixes.
- A estimativa econômica do processo de coagulação-flocação mostrou que o uso de quitosana como coagulante apresenta viabilidade econômica superior ao uso do sulfato de alumínio.

Como recomendações para futuras pesquisas, sugere-se:

- Realizar uma investigação mais apurada sobre os fenômenos que ocorrem no tratamento físico-químico utilizando a quitosana como coagulante, medindo o potencial zeta, realizando ensaios com a quitosana como auxiliar de flocação no tratamento com sulfato de alumínio e realizando testes de flotação.
- Realização de ensaios ecotoxicológicos junto às análises físico-químicas para avaliar o uso do biopolímero como coagulante no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

7 REFERÊNCIAS

- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) NBR 12713. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com Daphnia ssp. (Cladocera, Crustacea)**. Rio de Janeiro: ABNT 2003. 17p.
- ABU-RUKAH, Y.; AL-KOFAHI, O. **The assessment of the effect of landfill leachate on ground-water quality – a case study. El-Akader landfill site – north Jordan**. Journal of Arid Environments, 2001, nº 49, 615-630.
- ADLAN, M. N.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H. **Optimization of coagulation and dissolved air flotation (DAF) treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology (RSM)**. Desalination 10670, 2011.
- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. **Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC**. Chemical Engineering Journal 118, pp. 99-105, 2006.
- AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio**. Dissertação (Mestrado). 105 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed., Washington, APHA/AWWA/WEF, 2005.
- ANALYTIK JENA. **Implementation of the Technical Documentation**. Germany, 2010.
- AZIZ, H. A., et al. **The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH**. Waste Management & Research, nº 25, 556-565, 2007a.
- AZIZ, H. A.; et al. **Color removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes**. Bioresource Technology 98, 218-220, 2007b.
- BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, E. R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp. Campinas, SP. 2001.
- BAUN, A; et al. **Toxicity testing of organic chemicals in groundwater polluted with landfill leachate**. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 18, nº 9, 2046-2053, 1999.
- BERNARD, C., et al. **Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates**. Chemosphere, vol. 33, nº 11, 2303-2320, 1996.
- BERTOLETTI, E. **Sensibilidade de algumas espécies de peixes de água doce utilizadas no Brasil**. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 4, nº 1-3, pg. 9-13, 2009.
- BLOOR, M.C; BANKS, C.J.; KRIVTSOV, V. **Acute and sublethal toxicity tests to monitor the impact of leachate on an aquatic environment**. Environment International 31, 269-273, 2005.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. **Organic polyelectrolytes in water treatment**. Water research 42, 2302-2324, 2007.
- BORTOLOTTO, T; et al. **Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays**. Environmental Toxicology and Pharmacology 28, 288-293, 2009.
- BOURBONNIERE, R. A.; HALDEREN, T. V. **Fractional precipitation of humic acid from colored Waters**. Water, Air and Soil Pollution, 46, 187-198, 1989.
- BOZKURT, S.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. **Long-Term Processes in Waste Deposits**. Sci. Total Environ. 250, 101, 2000.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro: IBGE, 2010 a.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**, Lei nº 12.305, 2010 b.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 397 de 3 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, 3 abr. 2008.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 18 mar. 2005.

BRATSKAYA, S.; SCHWARZ, S.; CHERVONETSKY, D. **Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate**. Water Research 38, 2955-2961, 2004.

BULLOCK, G.; et al. **Toxicity of acidified chitosan for cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)**. Aquaculture 185, 273-280, 2000.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006 494 p.: il. Projeto PROSAB.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coordenador). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003 294 p.: il. Projeto PROSAB.

CASTRILLÓN, L.; et al. **Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate**. Waste Management 30, 228-235, 2010.

ÇEÇEN, F.; GÜRSOY, G. **Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal**. J. Environ. Monit. 2, 436-442, 2000.

CHASIN, A; AZEVEDO, F. (Coordenadores). **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Rio de Janeiro: ABES, 2001.: il. Projeto PROSAB.

CHI, F. H.; CHENG, W. P. **Use of chitosan to treat wastewater from milk processing plant**. J. Polym Environ. 14, pp. 411-417, 2006.

CLÉMENT, B.; BOUVET, Y. **Assessment of landfill leachate toxicity using duckweed *Lemna minor***. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993.

COAGULATION AND FLOCCULATION. [S.l.: s.n]. [197-?]. cap. 2.

CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada seqüencial**. 789 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008.

COSTA, C. R. et al. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Quim. Nova, vol. 31, nº 7, 1820-1830, 2008.

COTMAN, M.; GOTVAJN, A. Z. **Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate**. Journal of Hazardous Materials 178, p. 298-305, 2010.

DAUTREMEPUITS, C.; et al. **Modulation in hepatic and head kidney parameters of carp (*Cyprinus carpio L.*) induced by cooper and chitosan**. Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 137, 325-333, 2004.

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

DA SILVA, F. J. A.; et al. **Descolorização de efluente de indústria têxtil utilizando coagulante natural (moringa oleifera e quitosana)**. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa – PB. 2001.

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

- DUBOIS, M.; *et al.* **Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances.** Division of Biochemistry, University of Minnesota, St. Paul, Minn. 1956.
- FELICE, E. M. **Coagulação-flocação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2010.
- FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P. H. **Enzymatic activity in the activated sludge floc matrix.** Applied Microbiology and Biotechnology, v.43, n.4, p.755-61, 1995.
- GEWEHR, A. G. Tratamento por coagulação-flocação de lixiviado bruto de aterro sanitário com e sem pré-tratamento biológico em reator sequencial em batelada. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
- GHAFARI, S; *et al.* **Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum.** Journal of Hazardous Materials 163, 650-656, 2009.
- GIRARDI, F. **Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá. 98 p. 2009.
- GOMES, L. P. (coordenadora). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras.** Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- GONSALVES, A. A. *et al.* **Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana.** Quim. Nova, vol. 34, Nº 7, 1215-1223, 2011.
- GUIBAL, E.; ROUSSY, J. **Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan).** Reactive e Functional Polymers 67, 33-42, 2007.
- HASSAN, A.; LI, T. P; NOOR, Z. Z. **Coagulation and flocculation treatment of wastewater in textile industry using chitosan.** Journal of Chemical and Natural Resources Engineering, 4 (1). pp. 43-53. 2009.
- HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, J. R. **Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles.** Wat. Res. Vol. 34, nº 3, pp. 1057-1062, 2000.
- HUANG, C; CHEN, Y. **Coagulation of colloidal particles in water by chitosan.** J. Chem. Tech. Biotechnol., 66, 227-232, 1996.
- JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C. **O mundo dos colóides.** Química nova na escola, nº 9, maio, 1999.
- KALCÍKOVÁ, G.; ZAGORC-KONCAN, J.; GOTVAJN, A. Z. **Evaluation of landfill leachate quality with battery of biotests.** ACTA Environment Alica Universitatis Comenianae (Bratislava), vol. 19, Suplement: 145-150, 2011.
- KANG, K.; SHIN, H. S.; PARK, H. **Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications.** Water research 36, pp 4023-4032, 2002.
- KJELDSEN, P; *et al.* **Present and long-term composition of MSW landfill leachate:** a review critical reviews in Environmental Science and Technology, periódico, v. 4, n. 32, p. 297-336, 2002.
- KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos:** métodos, aplicações e técnicas. Florianópolis: FATMA/ GTZ, 289 p., 2004.
- KOSHY, L; *et al.* **Bioreactivity of leachate from municipal solid waste landfills – assessment of toxicity.** Science of the Total Environment 384, p. 171-181, 2007.
- KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. **The effect of landfill age on municipal leachate composition.** Bioresource Technology 99, 5981-5985, 2008.
- KUMAR, M. N. V. R. *et al.* **Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives.** Chemical Reviews, 104, 6017–6084, 2004.
- KURNIAWAN, T. A.; *et al.* **Critical review:** Biological processes for treatment of landfill leachate. Journal of Environmental Monitoring, 12, pp. 2032-2047, 2010.

- KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate**. Journal of Hazardous Materials, n. 28, p. 80-100, 2006.
- LAITANO, K. S.; MATIAS, W. G. **Testes de toxicidade com Daphnia magna**: uma ferramenta para avaliação de um reator experimental UASB. J. Braz. Soc. Ecotoxicol. v. 1, n. 1, 43-47, 2006.
- LAPOLLI, F. R.; et al. **Tratamento de águas residuárias através de membranas**. In: XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 1998.
- LEE, A. H.; NIKRAZ, H.; HUNG, Y. T. **Influence of waste age on landfill leachate quality**. International Journal of Environmental Science and Development, vol. 1, nº 4, October 2010.
- LEMNA MINOR. Disponível em: <http://www.azoresbioportal.angra.uac.pt>. Acesso em: 1 de Abril de 2011.
- LIMPEC - Limpeza Pública de Camaçari. Notícias: Limpec completa 33 anos de atividade. Disponível em: www.limpec.com.br/pagina_noticias.asp?cod=239. Acesso em: 1 de Novembro de 2013.
- LO, I. M. C. **Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills**. Enviroment International, v. 22, n. 4, p. 433-442, 1996.
- LOWRY, O.H.; et al. **Protein measurement with the Folin phenol reagent**. Journal of Biological Chemistry, v.193, p.265-275, 1951.
- MACKENZIE, S. M.; et al. **Landfill leachate ecotoxicity experiments**. Water, Air and Soil Pollution: Focus 3: 171-179, 2003.
- MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, ALOYSIO S. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos**. Oecol. Bras., 12(3), 355-381, 2008.
- 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 – revisão bibliográfica**. Cad. Saúde Colet. Rio de Janeiro, 19 (1): 11-9, 2011.
- MARAÑÓN, E; et al. **Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant**. Journal of Hazardous Materials 156, 538-544, 2008.
- METCALF & EDDY, INC. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. McGraw-Hill, New York. 2003.
- MOLLAH, M.Y.A; et al. **Electrocoagulation (EC): science and applications**. Journal of Hazardous Materials. B84, p. 29–41, 2001.
- MONTVYDIENE, D.; MARCIULIONIENE, D. **Assessment of toxic interactions of heavy metals in a multicomponent mixture using Lepidium sativum and Spirodela polyrrhiza**. Environ. Toxicol. 19, 351-358, 2004.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do Tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 237 p.Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2010.
- MOTTA, A. R. P.; et al. **O fouling no tratamento de águas e efluentes através de processos de membranas**: o estado da arte em estudos do fenômeno e tecnologias e estratégias para superação do problema. In.: Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental – I COBESA. 2010.
- NOZAIC, D. J.; FREESE, S. D.; THOMPSON, P. **Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water**. Water science technology: Water supply, vol. 1, nº 1, p.p 43-50, 2001.
- OECD (Organisation for economic Co-operation and Development) – **Guideline for Testing of Chemicals** – Lemna sp. Growth Inhibition Test, nº 221, 2006.
- OECD (Organisation for economic Co-operation and Development) – **Guideline for Testing of Chemicals** – Fish, acute Toxicity Test, nº 203, 1992.
- OHTA, K.; et al. **Chitosan treatment affects plant growth and flower quality in Eustoma grandiflorum**. HortScience 34(2): 233-234, 1999.

- OZTURK, I. *et al. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates.* Waste Management, v. 23, p. 441-446, 2003.
- PABLOS, M. V; *et al. Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity.* Waste Management 31, pp. 1841-1847, 2011.
- PANOUILLÈRES, M.; BOILLOT, C.; PERRODIN, Y. **Study of the combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on Daphnia magna.** Ecotoxicology, 16, 327-340, 2007.
- PATEL, H; VASHI, R. T. **Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants.** Journal of Saudi Chemical Society, 2011.
- PEDROSO, K.; *et al. Avaliação da tratabilidade do lixiviado do aterro de Maringá – PR com a utilização de coagulantes naturais.* Revista de Engenharia e Tecnologia. V.3, nº 2, Agosto, 2011.
- POECILIA RETICULATA. Disponível em: <http://nvdcp.gov.in/UMS.html>. Acesso em: 12 de Maio de 2013.
- POHLAND, F. G.; HARPER, S. R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills.** EPA/600/2-86/073. Hazardous Waste Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, 1985. 165 p. (U. S. EPA Cooperative Agreement CR-809997, Georgia Tech Project nº E-20-G01).
- REINHART, D. R.; AL-YOUSFI, A. B. **The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics.** Waste Management & Research 14, 337-346, 1996.
- RENAULT, F. *et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach.* European Polymer Journal 45, p. 1337-1348, 2009.
- RENOU, S., *et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity.* Journal of Hazardous Materials nº 150, 468-493, 2008.
- RINAUDO, M. **Chitin and chitosan:** properties and applications. Prog. Polym. Sci 31, 603-632, 2006.
- RIZZO, L; *et al. Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts.* Separation and Purification Technology, 62, pp. 79-85, 2008.
- RIZZO, L; LOFRANO, G.; BELGIORNO, V. **Olive Mill and winery wastewaters pré-treatment by coagulation with chitosan.** Separation Science and Technology. 45, pp. 2447-2452, 2010.
- ROBINSON, H. **The composition of leachates from very large landfills:** An international review. CWRM, Vol. 8(1), 19-32, 2007.
- RODRIGUES, M. I. IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos. 2005.
- RONCO, A.; BÁEZ, M. C. D.; GRANADOS, Y. P. In: Morales, G. C. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas** - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, 2004, cap. 1.
- SANG, N.; LI, G. **Genotoxicity of municipal landfill leachate on root tips of Vicia faba.** Mutation Research 560, p. 159-165, 2004.
- SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering.** 3 ed, 1978.
- SCHUELER, A. **Estudo de caso e proposta para a classificação e áreas degradadas por disposição de resíduos sólidos urbanos.** 278p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- SILVA, D. D. **Remoção biológica do nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas sequenciais (SBR).** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- SILVA, F. B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários.** 117p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- SILVA, C. E. DA; *et al. Avaliação da composição orgânica de percolado submetido aos processos fenton e foto-fenton.* XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Punta Del Leste, Uruguay, 2006.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR., G. L. **Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate**. Chemosphere 55, 207-214, 2004.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 126p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SISINNO, C. L. S. **Destino dos resíduos sólidos urbanos e industriais no estado do Rio de Janeiro**: avaliação da toxicidade dos resíduos e suas implicações para o ambiente e para a saúde humana. 102 p. Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2002.

SISINNO, C. L. S.; et al. **Toxicity evaluation of a municipal dump leachate using zebrafish acute tests**. Environ. Contam. Toxicol. N° 64, 107-113. 2000.

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

STUMM, W; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: na introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. New York: Wiley Interscience, 1970.

SZYGULA, A.; et al. **Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation-flocculation using chitosan**. Journal of Environmental Management 90, 2979-2985, 2009.

TATSI, A. A.; et al. **Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates**. Chemosphere 53, pp. 737-744, 2003.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 130 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

THEEPHARAKSAPAN, S.; et al. **Removal of pollutants and reduction of bio-toxicity in a full scale chemical coagulation and reverse osmosis leachate treatment system**. Bioresource Technology 102, 5381-5388, 2011.

UNEP - United Nations Environment Programme. **Solid waste management**. 2005.

VAZ, et al. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia**. Ecl. Quím., São Paulo, Vol. 35, número 4, p. 45-54, 2010.

VAZ, L. G. L. **Performance do processo de coagulação/flocação no tratamento de efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. 83 f. 2009.

WANG, W. **Literature review on Duckweed toxicity testing**. Environmental research 52, 7-22, 1990.

WILLIAMS, P. T. **Waste treatment and disposal**. 2 ed. 380 p. John Wiley & Sons, England, 2005.

WU, Y; et al. **Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter technology**. Process Safety and Environmental Protection 89, p. 112-120, 2011.

YILMAZ, T.; APAYDIN, S.; BERKTAY, A. **Coagulation-flocculation and air stripping as a pretreatment of young landfill leachate**. The Open Environmental Engineering Journal, 3, 43-48, 2010.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Eds.). **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. 2 ed. São Paulo, SP, Brasil. Editora Rima, p.1-13, 2008.

ZAINOL, N. A.; et al. **The use of Polyaluminum Chloride for the treatment of landfill leachate via coagulation and flocculation process**. Research Journal of Chemical Sciences. Vol 1 (3), june, 2011.

ZIYANG, L.; et al. **Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages**. Science of the Total Environment 407, pp. 3385-3391, 2009.

ZOONOZI, M. H.; MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. **Study on the removal of acid dyes chitosan as a natural coagulant/coagulant AID**. Water Science and Technology 63.3, p. 403-409. 2011.

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