

INTRODUÇÃO

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (2012), os resíduos sólidos são todo 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 técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Na pesquisa iniciada, a definição descrita em TCHOBANOGLIOUS (1993), se mostra mais adequada, sendo os resíduos sólidos municipais todos os resíduos gerados pela comunidade, à exceção daqueles de origem industrial ou agrícola.

Atualmente o aterro sanitário é aceito como um dos meios de disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU) mais adequados quando corretamente implementado e monitorado, de modo a minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública causados pela disposição inadequada de tais resíduos e seus rejeitos.

Segundo MDL (2007), os aterros sanitários são caracterizados como uma obra de engenharia, onde o aterramento dos resíduos evita a proliferação de vetores, risco à saúde e degradação ambiental. A área do aterro deve ser delimitada, cercada e o lixo deve ser coberto diariamente. Deve ser realizada a drenagem de água pluvial, o controle de emissão de gases e tratamento do lixiviado, assim como um plano de fechamento de aterro.

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

Ainda que o aterro sanitário seja considerado uma das maneiras mais seguras de se dispor os resíduos, alguns problemas ambientais podem ser observados, entre eles, a formação do lixiviado. A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à

degradação ambiental de áreas localizadas próximas ao local de disposição final, uma vez que o tratamento desses efluentes tem se mostrado um grande desafio, devido à sua complexa composição.

Dentro deste contexto, a coleta e a captação otimizada, em conjunto com o tratamento do lixiviado de RSU, se fazem extremamente necessários, uma vez que se trata de um líquido altamente tóxico para o meio ambiente, sobretudo para os ambientes aquáticos e biodiversidade local.

Outra questão importante é que o lixiviado, mesmo quando adequadamente tratado, pode apresentar níveis residuais de substâncias orgânicas e inorgânicas aos quais podem estar associados a outras substâncias que podem conferir toxicidade às mesmas, e que quando lançadas em corpos receptores podem causar vários danos aos organismos expostos. Assim, a incorporação da avaliação da toxicidade dos lixiviados de RSU é de grande importância na proteção dos ambientes aquáticos.

O tratamento de lixiviados apresenta-se como desafio principalmente para lixiviados de aterros sanitários estabilizados, os quais apresentam alta concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos orgânicos e inorgânicos, além de elevado pH e coloração. As opções disponíveis para o tratamento deste efluente são geralmente aquelas que podem ser usadas para efluentes industriais. Estas incluem tratamento de natureza física, química e biológica. O tipo de tratamento mais difundido, principalmente devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional, é o tratamento de natureza biológica (TATSI *et al.*, 2003).

Sendo assim, tendo em vista a complexidade causada pela interação dos agentes químicos, uma das estratégias eficientes para avaliação dos efeitos biológicos e previsão do risco ambiental que pode ser causado gerado através do escoamento do lixiviado tratado, recomenda-se o uso integrado de análises físicas, químicas e ecotoxicológicas.

OBJETIVO GERAL

Avaliar a composição química, a recalcitrância, e a toxicidade do lixiviado bruto e tratado por processos de tratamento (físico-químico e biológico) oriundos do Aterro Metropolitano de Gramacho.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição química dos lixiviados bruto tratado pelos processos físico-químico e biológico por parâmetros coletivos específicos e não específicos;
- Avaliar as remoções de poluentes em processos de tratamento de lixiviados empregando parâmetros coletivos específicos;
- Avaliar a utilização de testes toxicológicos como parâmetros de controle no tratamento de lixiviados.
- Avaliar a sensibilidade relativa dos organismos ao lixiviado proveniente de aterro sanitário;
- Avaliar a eficácia, em termos de redução de ecotoxicidade, das etapas de tratamento de lixiviado de RSU;
- Avaliar a presença de substâncias húmicas no lixiviado e sua interferência na eficiência dos processos de tratamento;

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Um problema ambiental agregado à disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) em aterros sanitários é a geração do lixiviado, líquido altamente poluente proveniente da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos presente nas camadas de lixo, que apresenta grande variabilidade na sua composição. A produção de lixiviado é inevitável, pois não é possível o controle total sobre todas as fontes de umidade que interagem com o resíduo sólido (IPT/CEMPRE, 2000).

Para vários autores, o termo lixiviado se mostra mais adequado para se denominarem os líquidos drenados em células de aterros sanitários. Este termo engloba o líquido gerado a partir da combinação da umidade inicial dos resíduos, a água gerada durante o processo de decomposição biológica e a água de infiltração na camada de cobertura da célula do aterro.

O lixiviado de aterros de RSU é um dos importantes efluentes que vem ganhando ampla discussão devido à sua alta carga tóxica e recalcitrância. A combinação de processos físicos, químicos e microbiológicos que ocorrem durante a decomposição da massa de lixo contribui efetivamente para a transferência de poluentes dos resíduos sólidos para a água percolada que irá dar origem ao lixiviado (CHRISTENSEN AND KJELDTSEN, 1989).

Segundo Castilhos Jr. *et al.* (2003), o processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos constituintes dos resíduos é um fenômeno constituído essencialmente pela superposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, catalisados pelo fator água, presente nos resíduos pela umidade inicial e pelas águas que infiltram ou são recirculadas. Esses mecanismos são capazes de converterem os resíduos em substâncias mais estáveis, através da atuação de organismos decompositores como: bactérias, arqueias metanogênicas, fungos, protozoários e algas (FIORE, 2004).

Os aterros sanitários recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e industriais, mas excluem quantidades significativas de resíduos químicos específicos. Desta maneira, os lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos

de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (CHRISTENSEN et al., 1994 apud KJELDSEN et al., 2002).

Geralmente, as concentrações dos metais presentes nos lixiviados provenientes de resíduos domésticos são relativamente baixas, aumentando caso haja o despejo de resíduos industriais. As concentrações variam de acordo com a fase de decomposição do resíduo, sendo maiores durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estarão mais solúveis e menores na fase final de estabilização, onde o pH normalmente é mais básico (RAY e CHAN, 1986).

A composição química e microbiológica do lixiviado é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (EL FADEL *et al.*, 2002; KJELDSEN *et al.*, 2002).

O processo de decomposição de resíduos sólidos em aterros dá-se em três fases: a primeira denomina-se fase aeróbica, em seguida, a fase acetogênica e, por último, a fase metanogênica (LO, 1996). Na Figura 1 é apresentado um esquema das fases de decomposição do resíduo em aterros sanitários. As reações bioquímicas que ocorrem no interior da massa de lixo em decomposição modificam as substâncias, tornando-as mais ou menos suscetíveis ao arraste pelo líquido que percola pelo resíduo. Dessa forma, a composição do lixiviado se altera, dependendo bastante da fase em que se encontra o processo.

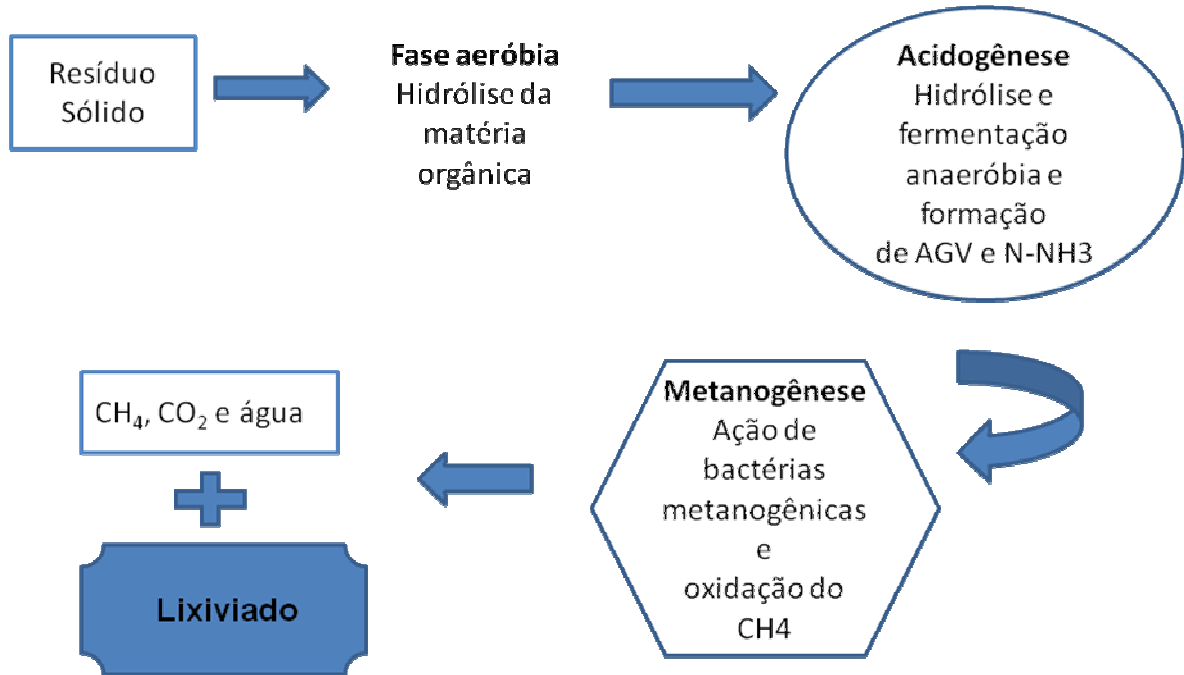


Figura 1. Esquema das fases de decomposição dos resíduos em aterros de RSU.

Quando o RSU é disposto em um aterro sanitário, uma série complexa de reações biológicas e químicas ocorrem no lixo que se decompõe. Geralmente, aceita-se que os aterros submetem-se a, pelo menos, quatro fases de decomposição, (1) uma fase inicial de aeróbia, (2) uma fase ácida anaeróbia, (3) uma fase inicial metanogênica, e (4) um fase metanogênica estável (CHRISTENSEN AND KJELDSSEN, 1995).

Durante a fase inicial aeróbia, o oxigênio presente nos espaços vazios do lixo recentemente disposto é rapidamente consumido, o que resulta na produção de CO₂ e, conseqüentemente em um aumento na temperatura da massa de lixo. A fase aeróbia em um aterro dura apenas alguns dias porque o oxigênio não é reabastecido uma vez que os resíduos são cobertos. (BARLAZ AND HAM, 1993). O lixiviado produzido durante esta fase resulta da produção de umidade durante a compactação do lixo, bem como pela lixiviação de líquidos através da massa de lixo.

Como as fontes de oxigênio se esgotam, na fase ácida o lixo torna-se anaeróbio, e se iniciam as reações de fermentação. Geralmente a celulose e hemicelulose compreendem 45 % a 60% do peso seco de RSU e são seus principais constituintes biodegradáveis (BARLAZ et al., 1989b).

Na fase ácida, as bactérias hidrolíticas fermentativas e bactérias acetogênicas dominam a degradação, o que resulta numa acumulação de ácidos carboxílicos, e uma diminuição do pH. As maiores concentrações de DBO e DQO são mensuradas no lixiviado durante essa fase (BARLAZ AND HAM, 1993; REINHART AND GROSH, 1998). A relação DBO/DQO na fase ácida foi relatada como sendo maior que 0,4 (EHRIG, 1988) ou 0,7 (ROBINSON, 1995). Como o pH é ácido, o lixiviado da fase ácida é quimicamente agressivo e proporciona o aumento da solubilidade de muitos compostos da massa de lixo para a parte líquida. Na fase estável posterior, denominada metanogênica, o valor de pH aumenta (EHRIG, 1988).

A fase inicial metanogênica ocorre quando quantidades mensuráveis de metano são produzidas. O início desta fase está provavelmente associada com o pH do lixo tornando-se suficientemente neutralizado, pelo menos, limitando o crescimento de bactérias metanogênicas. Durante esta fase, os ácidos que se acumularam na fase ácida são convertidos em metano e dióxido de carbono por bactérias metanogênicas, e a taxa de produção de metano aumenta (CHRISTENSEN AND KJELDSSEN, 1989, BARLAZ et al., 1989a). A decomposição da celulose e hemicelulose também se iniciam. As concentrações de DQO e DBO começam a diminuir e o pH aumenta quando os ácidos são consumidos. As taxas de DBO/DQO também diminuem à medida que os ácidos carboxílicos são consumidos.

Na fase metanogênica estável, a taxa de produção de metano irá atingir o seu máximo, e em seguida diminuir como o conjunto de substrato solúvel (ácidos carboxílicos). Nesta fase, a taxa de produção de CH_4 é dependente da taxa de hidrólise de celulose e hemicelulose. O pH continua a aumentar e ainda há DQO remanescente no lixiviado, que por sua vez se apresenta em sua maior parte como compostos recalcitrantes, tais como ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (BARLAZ AND HAM, 1993, CHRISTENSEN et al, 1994). A razão DBO/DQO geralmente cairá abaixo de 0,1 nesta fase porque os ácidos carboxílicos são consumidos tão rapidamente quanto são produzidos.

De modo geral, os lixiviados apresentam alta concentração de nitrogênio amoniacal, salinidade, DQO, DBO, conferindo grande toxicidade aos organismos aquáticos. Os impactos provocados por este tipo de matriz são geralmente ocorrências de uma interação sinérgica entre os vários poluentes presentes (CARNIATO *et al.* 2007).

É difícil definir um lixiviado típico, pois sua composição varia muito de acordo com a idade do aterro, composição e idade dos RSU, o pré- tratamento recebido, grau de compactação dos resíduos, umidade incidente, temperatura, clima local, entre outros aspectos. Além disto, normalmente o lixiviado contém altas concentrações de uma variedade de substâncias que podem causar interferências nas análises, comprometendo a comparação dos resultados. É importante ressaltar também que a composição do lixiviado pode variar consideravelmente de um local para outro dentro de um mesmo aterro, como também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano (Moravia, 2010).

O tempo de aterramento influi sobre a qualidade do lixiviado de aterro sanitário, de forma que o seu potencial poluidor decresce com o tempo de aterramento. A quantidade de substâncias químicas no resíduo é finita e, sendo assim, a qualidade do lixiviado alcança um limite de diversidade de seus componentes depois de aproximadamente dois ou três anos, seguidos pelo declínio gradual nos anos seguintes (PAES, 2003).

Um dos principais desafios no tratamento do lixiviado é a variabilidade da composição deste efluente. Atualmente grande parte do resíduo sólido gerado no Brasil é tratado, tendo tratamento também o lixiviado gerado, sendo que muitas vezes, esse tratamento é ineficiente ou não atinge os padrões e limites exigidos pela legislação vigente.

Dessa maneira, se faz necessária uma estimativa aproximada da quantidade de lixiviado gerado para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em um aterro sanitário. Além disto, um melhor entendimento do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para a avaliação da degradação dos resíduos.

Tendo em vista essa complexidade causada pela interação de substâncias químicas, a estratégia mais eficiente para avaliação dos efeitos biológicos e previsão do risco ambiental, é o uso integrado de análises físicas, químicas e ecotóxicológicas (COSTAN *et al.*, 1993).

1.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A caracterização de efluentes biológicos em geral pode ser realizada em três níveis: a determinação de parâmetros coletivos específicos e não-específicos, a identificação individual dos compostos e a identificação de classes de compostos (BARKER *et al.*, 1999). Os parâmetros coletivos não-específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura usualmente empregados na caracterização de efluentes, enquanto que para os parâmetros coletivos específicos tais como: biodegradabilidade aeróbia, carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas, entendem-se como métodos de caracterização encontrados na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente.

1.2.1 Parâmetros Coletivos Não- Específicos

Os principais parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização coletiva não-específica de lixiviados são: o potencial hidrogeniônico (pH), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), o nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e nitrogênio amoniacal total (N-NH₃), condutividade, fósforo, cloretos, alcalinidade e série sólidos.

Nos processos de biodegradação, o desenvolvimento dos microrganismos está relacionado diretamente às faixas predominantes de pH. Os ácidos orgânicos voláteis são excelentes indicadores do grau de degradabilidade e do andamento dos processos anaeróbios, pois estes são gerados na fase acidogênica (células novas) e consumidos na fase metanogênica (células antigas). O desenvolvimento de bactérias metanogênicas (que atuam na formação de metano) ocorre em faixas de pH entre 6,6 e 7,3 (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993).

Em relação ao material orgânico, a relação DBO/DQO é um indicador do nível de degradação biológica do lixiviado. De acordo com Kjeldsen (2002), aterros novos possuem relação DBO/DQO na ordem de 0,4 - 0,5 valores semelhantes aos característicos de efluentes sanitários, enquanto que em aterros antigos esta relação é menor do que 0,1. Este fato pode ser explicado pela fração considerável da DQO corresponder a ácidos graxos voláteis (AGV) que se degradam com o tempo. Em relação ao descarte, os processos de tratamento biológicos e

físico-químicos convencionais geralmente não reduzem suficientemente a DQO, para permitir a descarga direta no meio ambiente (RIVAS et al., 2004; ZOUBOULIS et al., 2004).

O carbono orgânico total (COT) é um teste instrumental de medida direta da matéria orgânica presente em efluentes, através da quantificação do carbono orgânico liberado na forma de CO_2 após oxidação. Este parâmetro tem sido cada vez mais empregado no monitoramento de águas residuárias para validar outras técnicas de quantificação de matéria orgânica utilizadas, aumentando assim a confiabilidade analítica dos resultados. Além do reduzido tempo de análise, a principal vantagem deste método é que, ao contrário da DBO e DQO, é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica tais como o nitrogênio e hidrogênio, e espécies inorgânicas como Fe (II), Mn (II), sulfeto e cloreto, evitando a interferência destes compostos nas análises aumentando assim a confiabilidade dos resultados (MORAVIA, 2010).

O nitrogênio apresenta-se sob as formas de N amoniacal (com predominância de NH_4^+), N orgânico, NO_2^- (nitrito) e NO_3^- (nitrato). O lixiviado de aterro sanitário se caracteriza por apresentar alta concentração de nitrogênio amoniacal.

A amônia e o nitrito são tóxicos para os peixes, mesmo em baixas concentrações, enquanto o nitrato só se torna tóxico em altas concentrações (BALDISSEROTO, 2002). Os efeitos tóxicos da amônia presente na água para os peixes estão relacionados principalmente à forma não ionizada (NH_3), devido à facilidade com que esta molécula se difunde para dentro do organismo do peixe (HILLABY AND RANDALL, 1979).

1.2.2 Parâmetros Coletivos Específicos

O emprego de parâmetros coletivos específicos na caracterização do lixiviado fornece informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando o aperfeiçoamento das tecnologias, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, conseqüentemente, a concepção de fluxogramas de estações de tratamento de lixiviados mais coerentes para a remoção de carga orgânica (MORAVIA, 2010).

Os principais parâmetros coletivos específicos utilizados nesse trabalho são: proteínas, biodegradabilidade aeróbia, substâncias húmicas, carboidratos e lipídeos.

As proteínas compõem uma fração considerável da matéria orgânica depositada em aterros sanitários, principalmente em resíduos domésticos. Logo, estão presentes nos lixiviados em concentrações variáveis, dependendo da fase de decomposição na qual o aterro se encontra. Durante a decomposição no aterro, as proteínas são biodegradadas e geram compostos amoniacais e ácidos graxos voláteis. Em caso de morte bacteriana, podem ser excretadas substâncias poliméricas extracelulares (SPE) contendo proteínas, polissacarídeos, lipídeos (PAIVA, 2004). Portanto, a quantificação de proteínas em lixiviado de aterro é importante para a escolha do método mais adequado para o tratamento do mesmo.

Há também as SMP (Produtos Microbianos Solúveis), que são substratos liberados da atividade microbológica, constituídos por diversos compostos orgânicos tais como ácidos húmicos e fúlvicos, polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos, aminoácidos, antibióticos, esteróides, enzimas componentes estruturais das células e produtos do metabolismo energético (CHUDOBA et al., 1980, PARKIN e MCCARTY, 1981; SAUNDERS e DICK, 1981; MANKA e REBHUN, 1982 e RITTMANN et al., 1987). Segundo ORHON et al. (1989), geralmente apresentam natureza refratária ou de difícil degradação.

A matéria orgânica particulada não pode ser utilizada por microrganismo sem antes ser convertida em compostos orgânicos solúveis que pode passar pela membrana celular. Sendo assim, a solubilização é o primeiro passo na degradação anaeróbia de compostos orgânicos poliméricos. Em termos de composição química, três grupos de orgânicos são considerados como os maiores componentes de complexos orgânicos: carboidratos, lipídeos e proteína.

A maioria dos estudos sobre hidrólise de carboidratos são baseados na hidrólise de celulose por culturas usualmente encontrada no rumem de herbívoros. NOIKE et al. (1985) realizaram um estudo comparativo na fase ácida da digestão anaeróbia de celulose, amido solúvel e glicose e observaram que a degradação da celulose pode ser considerada a etapa controladora do processo.

Os compostos protéicos são hidrolisados por enzimas extracelulares, chamadas proteases, em polipeptídios e aminoácidos. Os aminoácidos produzidos como resultados da hidrólise de proteínas são posteriormente fermentados a ácidos graxos voláteis, dióxido de carbono amônia, gás hidrogênio e compostos de enxofre reduzido. A hidrólise e fermentação são geralmente realizadas por diferentes grupos de bactérias. A solubilidade, tipo de grupo terminal, estrutura terciária e pH são fatores que influenciam a taxa e extensão da degradação de proteína (McINERNEY, 1988).

A taxa de hidrólise de proteína sob condições anaeróbias é mais lenta do que a taxa de hidrólise de carboidrato (HEUKELEKIAN, 1958). Segundo PAVLOSTATHIS et al. (1991), a fermentação de aminoácidos resultantes da hidrólise de proteínas é rápida, e que a etapa controladora da degradação de proteína é a hidrólise.

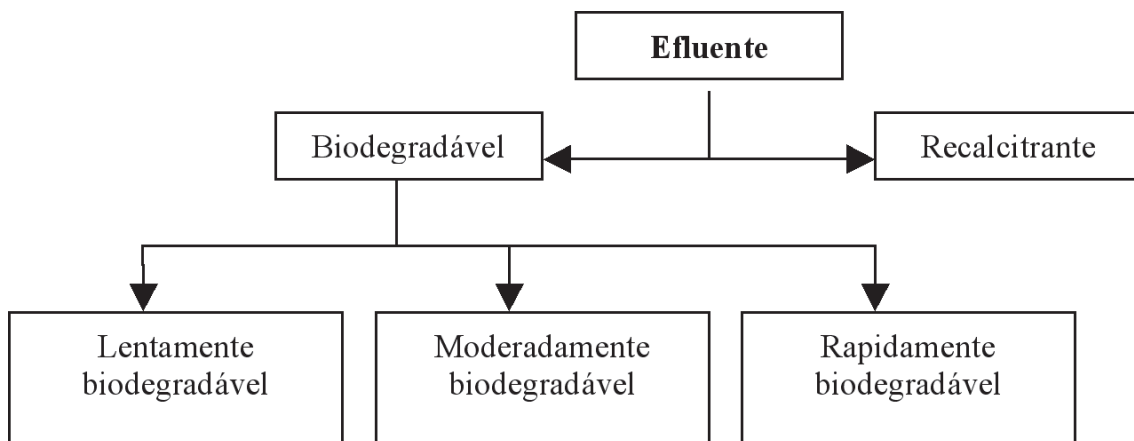
A degradação de lipídeos sob condições anaeróbias inicia-se com a quebra de moléculas de lipídeos em ácidos graxos de cadeia longa, galactose e glicerol, por grupos de estereases, chamadas de lípases (PAVLOSTATHIS et al., 1991).

Segundo MIWA et al. (2008), o conhecimento mais aprofundado sobre o metabolismo da matéria orgânica, através, por exemplo, da determinação de carboidratos e lipídeos pode otimizar o planejamento e a operação de sistemas de tratamento de águas residuárias.

Os compostos biodegradáveis são aqueles susceptíveis à decomposição pela ação dos microrganismos. Estes podem ser classificados em relação à facilidade de degradação e, indiretamente, ao estado físico em rapidamente, moderadamente ou lentamente biodegradáveis. Os compostos rapidamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma solúvel, consistindo de moléculas relativamente simples, que podem ser utilizadas diretamente pelas bactérias heterotróficas, enquanto que os compostos moderadamente e lentamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma particulada, embora possa haver matéria orgânica solúvel de degradação mais lenta, consistindo de moléculas mais complexas, demandando o processo de hidrólise. Já os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem a biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente. Tais materiais não são necessariamente tóxicos aos microrganismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico.

A degradação anaeróbia é promovida principalmente pela ação de bactérias, no entanto alguns outros microrganismos tais como protozoários e fungos, podem apresentar uma importante contribuição no estágio inicial da fermentação. A diversidade morfológica dos microrganismos anaeróbios é influenciada principalmente pelo tipo de substrato, condições ambientais e hidráulicas do reator. As bactérias podem ser classificadas como hidrolíticas, acidogênicas, acetogênicas, metanogênicas.

Na Figura 2, podemos observar a análise de um efluente e sua classificação quanto à biodegradabilidade.



Fonte: Moravia, 2007

Figura 2. Esquema de classificação de efluente quanto à biodegradabilidade.

A avaliação da biodegradabilidade subsidia a determinação da concepção de sistemas de tratamento mais adequados para uma condição específica, podendo evitar problemas futuros, como baixas eficiências e custos elevados de manutenção de operação. No entanto, a biodegradabilidade do efluente é afetada por muitos fatores (PAINTER, 1995). Os fatores mais relevantes são: fonte e quantidade de microrganismos e condições físico-químicas do meio, tais como concentração de oxigênio, temperatura, pH, dentre outros.

Os componentes de produtos orgânicos refratários são principalmente substâncias húmicas (SH), que incluem ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) (Chian, 1977; Kjeldsen et al, 2002.; Nanny e Ratasuk, 2002). SH são formadas pela decomposição dos tecidos de plantas e animais por via química e processos biológicos (Kang et al., 2002), ou seja, são

macromoléculas aniônicas refratárias de moderado (1 kDa PM-AF) a elevado peso (PM de 10 kDa-AH) molecular (PM). Estas SH contêm componentes aromáticos e alifáticos principalmente carboxílicos, fenólicos e os grupos funcionais (Trebouet et al., 2001).

A fração de AF pode conter AF aquáticos, assim como ácidos carboxílicos alifáticos de 5-9 átomos de carbono, com um e dois anéis aromáticos de ácidos carboxílicos e um ou dois anéis fenóis. A fração orgânica de ácidos hidrofílicos pode conter polifuncionais ácidos alifáticos e ácidos com cinco ou menos átomos de carbono (Aiken et al., 1992). A fração de compostos hidrofóbicos neutros pode conter proteínas, polissacarídeos etc.

Artiola-Fortuny e Fuller (1982) descreveram mais de 60% do teor do conteúdo da DQO como material húmico. Investigando lixiviados tratados por processos anaeróbios e aeróbicos e lixiviados que passaram por um aquífero modelo, Frimmel e Weis (1991) descreveram que apenas 6-30% da DQO pode ser descrito como ácidos fúlvicos.

A matéria orgânica dissolvida no lixiviado é um parâmetro que abrange uma variedade de produtos de degradação orgânica e variam de pequenos ácidos voláteis para compostos refratários do tipo fúlvico e húmico (Chian e DeWalle, 1977). A matéria orgânica dissolvida pode afetar a composição dos lixiviados em relação a outros componentes através de propriedades complexantes de componentes de alto peso molecular da matéria orgânica dissolvida, como é o caso das SH.

KANG et al. (2002) fizeram uma caracterização de substâncias húmicas em lixiviados provenientes de aterros com diferentes idades, verificando que a proporção de compostos com peso molecular maior aumenta com a idade de aterramento. Relatam ainda, que em seus estudos, 50 a 60% do conteúdo de DQO do lixiviado na fase metanogênica (estabilizado), descrita em função de pH e da idade do aterro, eram constituídos por substâncias húmicas.

Segundo ZOUBOULIS *et al.* (2004); KANG *et AL.* (2002); EL FADEL e KHOURY, (2000), a recalcitrância pode ser associada com a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas.

A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também estar associada à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis (SCHNITZER e KHAN, 1978 *apud* SANTOS e CAMARGO, 1999).

Em seguida, podemos observar basicamente a figura esquemática do modelo estrutural proposta para os ácidos húmicos, descrito na literatura.

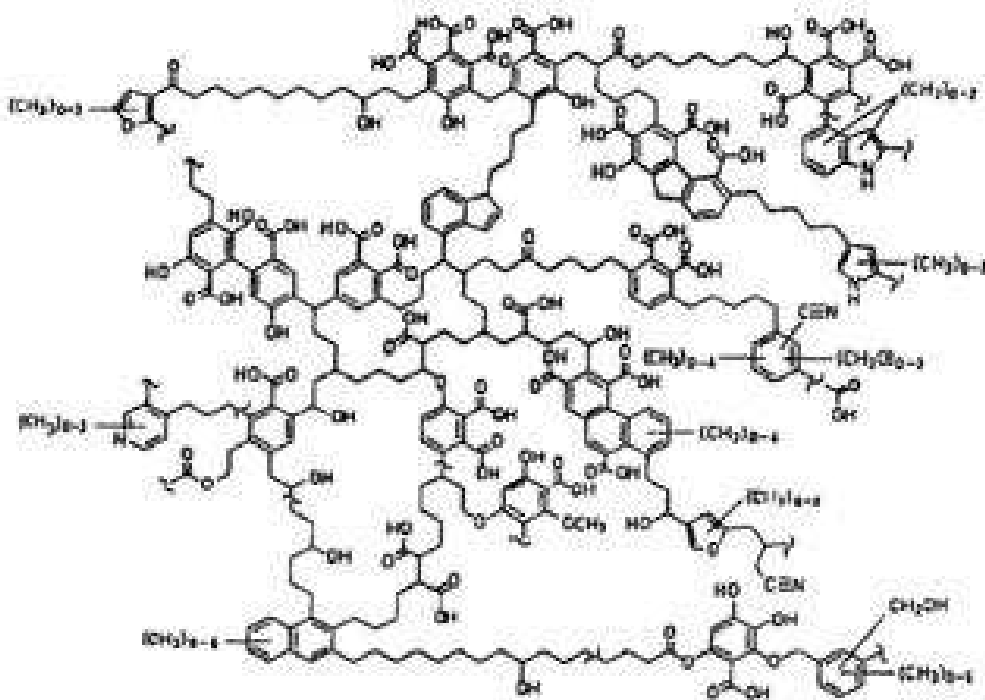


Figura 3. Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.

Fonte: Adaptado de Schulten e Schnitzer (1997)

1.3. SISTEMAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

O sistema de tratamento de efluente ocorre em três fases basicamente: primária, secundária e terciária, podendo ter processos de polimento ou não.

Um dos principais desafios no tratamento de lixiviado é a variabilidade da composição deste efluente. Atualmente, a maioria dos aterros sanitários brasileiros possui algum tipo de

tratamento para o lixiviado gerado, podendo este ser um conjunto de processos físico-químicos, processos biológicos de tratamento e até mesmo processos de polimento do lixiviado tratado.

O processo físico-químico pode ser muito útil quando utilizado como pré-tratamento, especialmente para lixiviados novos antes do tratamento biológico, ou como um processo de pós-tratamento (polimento) para lixiviados parcialmente estabilizados (Tatsi et al., 2003).

Quando a relação DBO/DQO torna-se muito baixa, ou seja, a predominância de matéria orgânica refratária sobre matéria orgânica biodegradável, característica dos lixiviados de aterros mais antigos, a provável concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, tornando mais indicado o tratamento fundamentado em processos físico-químicos (Moravia, 2007).

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

No Brasil, em se tratando de tratamento biológico de lixiviados, além do processo de recirculação realizado no próprio aterro, são mais usuais os sistemas de lodos ativados, variações de lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbios (CASTILHOS JR. *et al.*, 2006).

Quando o lixiviado não apresenta características provenientes de um aterro novo, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que tanto o tratamento biológico aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Este problema pode ser amenizado com associações entre tratamentos biológicos (aeróbio e anaeróbio) e físico-químicos.

Quando aplicada no tratamento de lixiviados, o processo biológico apresenta alguns aspectos negativos como: inibição da degradação devido a presença de substâncias tóxicas, variação da temperatura e do pH e, principalmente, a nitrificação; e no caso de lixiviados estabilizados, a relação C/N pode ser muito baixa para o metabolismo aeróbio. (Moravia, 2010).

De maneira geral, não há tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar efluentes com compostos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica como no lixiviado. As soluções convencionais são baseadas em sistemas combinados, cujas preocupações fundamentais estão associadas principalmente à eficiência e ao custo do tratamento.

Marttinen *et al.* (2002) empregaram a combinação de pré-tratamento biológico com nanofiltração e obtiveram remoção de 90% para DQO total e 27-50% para nitrogênio amoniacal. No entanto, a remoção da condutividade foi baixa, uma vez que a maior parte dos íons solúveis no lixiviado permeou a membrana.

Devido à sua confiabilidade, simplicidade e alta relação custo-benefício, o tratamento biológico é normalmente utilizado para a remoção da maior parte dos componentes biodegradáveis dos lixiviados. Esses compostos são utilizados como substrato pelos microorganismos. Ao tratar lixiviados jovens (biodegradável), as técnicas biológicas podem proporcionar um desempenho de tratamento razoável no que diz respeito à DQO, N-NH₃ e os metais pesados. No entanto, quando se tratam de lixiviados estabilizados (menos biodegradáveis), o tratamento biológico pode não ser capaz de alcançar o nível de DQO permitido para descarga direta ou indireta, devido às características recalcitrantes de carbono orgânico no lixiviado. Como resultado, a busca de outras tecnologias eficazes e eficientes para o tratamento de chorume estabilizado tem se intensificado nos últimos anos (Kurniawan et al, 2006).

Em contrapartida, os tratamentos físico-químicos foram considerados adequados não só para a remoção de substâncias refratárias oriundas de lixiviados estabilizados, mas também como um passo de polimento para o lixiviado tratado biologicamente (Kurniawan et al, 2006).

A adsorção em carvão ativado e nanofiltração são eficazes para a remoção de mais de 95% da DQO, tendo essas concentrações variando de 5.690 a 17.000 mg/L. Cerca de 98% de

remoção de N-NH₃ com uma concentração inicial variando de 3260-5618 mg/L foi alcançada utilizando precipitação. A combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos tem demonstrado a sua eficácia para o tratamento de lixiviados estabilizados (Kurniawan et al, 2006).

Utilizando processos de tratamento combinados, físico, químico e biológico em lixiviado, observou-se a redução total de DQO (98,4%), DBO₅ (99,1%), SS (91,8%), turbidez (99,2%) e de cor (99,6%) no efluente final, o que indica a eficácia do processo (Wu et al, 2011). Portanto, uma combinação de características físico-químicas e métodos biológicos é muitas vezes necessária para a eficiência no tratamento destes efluentes altamente poluídos (Rautenbach e Mellis, 1994).

Estudos realizados mostram que as frações de substâncias húmicas são facilmente biodegradadas e adsorvidas por lodos ativados, provenientes do tratamento biológico (Imai et al., 2001). Assim sendo, sua remoção foi de aproximadamente 90 % nos resultados encontrados em processos de lodos ativados (PLA) (Wu, et al, 2011).

As frações que compõem os ácidos húmicos, foram removidas por processo de coagulação em aproximadamente AH (71,1%) > AF (37,0%), indicando que a coagulação é capaz de remover AH com peso molecular elevado (Yoon et al., 1998).

De acordo com DENG (2007), a remoção de frações de ácidos húmicos por processo oxidativo Fenton foi de 52,1%. É preciso levar em consideração que esse processo remove preferencialmente material orgânico de elevado peso molecular.

1.4 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Guanabara está localizada no sul do Estado do Rio de Janeiro, no Brasil e é vista como uma área intertropical, possuindo um clima quente e chuvoso, tipicamente tropical. Nessas circunstâncias se insere o Aterro Metropolitano de Gramacho, localizado no município de Duque de Caxias, às margens da Baía de Guanabara.

1.4.1 O Aterro Metropolitano de Gramacho

De acordo com dados e pesquisas realizadas pela Companhia Municipal de Limpeza Urbana - COMLURB, o Aterro de Gramacho recebia, até abril de 2011, aproximadamente 9.500 mil toneladas de lixo domiciliar por dia, sendo 75% provenientes do Rio e 25% dos municípios de Duque de Caxias, São João de Meriti, Nilópolis, Queimados e Mesquita.

Para uma melhor visualização, pode-se observar na Tabela 1 a média de lixo municipal disposto diariamente no Aterro Metropolitano de Gramacho até o ano de 2009.

Tabela 1. Média diária de lixo municipal disposto. Município do Rio de Janeiro – 2005 a 2009. Adaptado de Instituto Pereira Passos (2011), Armazém de dados – tabela número 1489.

Ano	Lixo Municipal (t/dia)
	Total
2005	8416
2006	8815
2007	8779
2008	8865
2009	10293

Segundo a COMLURB (Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, 2011), foi iniciado em 1996 o processo de recuperação e manutenção do aterro de Gramacho, ocasionando a construção das novas instalações da Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos. Segundo o PROSAB 5 (2009), a ETE tem a capacidade de tratar, diariamente, 1300m³ de lixiviado/dia, tornando-se uma das maiores unidades de tratamento desse tipo de efluente do mundo.

De acordo com Bila et al (2005), o lixiviado de Gramacho tem características muito peculiares, com um nível alto de salinidade e biodegradabilidade muito baixa (BOD_5/DQO de 0,05). O seu tratamento se inicia com a coleta do mesmo através de um canal de drenagem periférico ao aterro, que o encaminha para uma lagoa de equalização com tempo de retenção superior a 70 dias. Esta tem função de reservatório para absorver as grandes variações de vazão do lixiviado ocasionadas pela precipitação pluviométrica na área do aterro.

O lixiviado estocado na lagoa passa então pela primeira etapa de tratamento, que é o processo físico, onde o lixiviado bruto é bombeado para uma peneira mecânica onde há a retirada da espuma e onde os materiais sólidos grosseiros são removidos, e em seguida, vão para um tanque de homogeneização. A homogeneização é efetuada por um aerador mecânico flutuante de baixa rotação.

Após a equalização e homogeneização, o efluente é bombeado para um tanque de reação no qual recebe o tratamento físico-químico, com a adição de suspensão de hidróxido de cálcio para coagulação da matéria orgânica, que auxilia na clarificação do lixiviado e evaporação da amônia. Depois dessa etapa, a mistura é direcionada para o decantador primário, onde ocorre a sedimentação do lodo. Após a clarificação o efluente passa por um tanque para a retirada de amônia por arraste de ar (*air stripping*). Depois disso, o pH é corrigido para 6 a fim de compatibilizá-lo com o tratamento biológico subsequente.

No tratamento biológico são necessárias as adições de fonte de fósforo como nutriente e fonte de carbono para propiciar a remoção da amônia residual. O processo por lodos ativados reduz a quantidade de matéria orgânica biodegradável, em presença de oxigênio, e de macro e micronutrientes. Em seguida o efluente vai para um decantador secundário, onde os flocos biológicos são separados da fase líquida. A fase líquida é encaminhada para a etapa terciária e o lodo retorna ao tanque de aeração. O processo de lodos ativados pode ter sua eficiência comprometida pela alta concentração de sais no lixiviado, principalmente para concentrações de sólidos totais dissolvidos superiores a 10.000 mg/L (Giordano, 2002).

Quando um tratamento biológico segue o tratamento físico-químico, a redução nos níveis de concentração do fósforo e azoto tem de ser cuidadosamente controlada, porque a eficiência do tratamento (biológico) depois está dependente da DBO_5 estabelecida entre a

razão N: P 100:5, que é necessária para que o crescimento bacteriano realmente aconteça (Tatsi et al., 2003).

O efluente tratado do processo biológico é bombeado e passa através de uma série de cinco filtros de areia para um tanque pulmão, onde o valor do pH é ajustado e é enviado para o sistema de membranas de nanofiltração. O efluente tratado é lançado na a Baía de Guanabara.

1.5. ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA

O ensaio de ecotoxicidade aguda é utilizado como forma de avaliar os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, em um curto período de tempo, geralmente de um a quatro dias. Devido à facilidade de execução, curta duração e baixo custo, os ensaios de ecotoxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos e, portanto, constituem a base de dados ecotoxicológicos (BIRGE *et al.*, 1985). Esses critérios são utilizados porque são facilmente determinados e tem significado biológico e ecológico para o ambiente (VANLEEUVEN, 1988).

Segundo diversos autores, a toxicidade do lixiviado não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem à soma de todas as substâncias presentes, mas sim ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias existentes no lixiviado (SILVA et al., 2004, KOHN et al., 2004).

A composição e a concentração dos contaminantes são influenciadas pelo tipo de disposição dos resíduos, sua qualidade, fatores hidrogeológicos e, principalmente, pela idade de aterro (Ehrig, 1984; Crawford e Smith, 1985).

Outros estudos indicaram que fatores como pH, condutividade, e a concentração de cloreto, zinco ou cobre também podem ser de grande importância para a toxicidade aquática avaliada, sendo portanto relevante na avaliação da toxicidade da bactéria *Vibrio Fischeri*, que possui vida marinha. (Cameron e Koch, 1980; Atwater et al, 1983;. Kross e Cherryholmes, 1993; Assmuth e Penttilae, 1995; Clemente e Merlin, 1995).

Sendo os COX's denominados compostos de difícil degradação, sua importância para a toxicidade dos lixiviados permanece ainda em estudo. Isto pode estar associado talvez ao fato de que a toxicidade causada pela matriz da amostra (por exemplo, amônia, alcalinidade e sais) mascara o efeito tóxico dos COXs (Baun et al., 1999). As bactérias, por serem muito sensíveis à qualquer alteração química e/ou ambiental, possuem sua fluorescência rapidamente diminuída quando expostas à certos componentes denominados xenobióticos.

Segundo Blum & Speece (1991) compostos tais como tolueno, butanol, pentanol, octanol e fenólicos, os quais foram identificados no lixiviado, são tóxicos tanto a microrganismos aeróbios, quanto anaeróbios. Acredita-se também que os compostos orgânicos cíclicos nitrogenados, tais como 1-acetil piperidina, 2-(1-metil-2-piridil) piridina, 3-[metil-2-pyrrolidil] piridina, 2-amino 4(1H)-pteridione, N-etil-2-metil benzenosulfonamida, 2[3H]- Benzotiazolone, N-etil, 4-metil benzeno sulfonamida e N-butil benzenosulfonamida e compostos fenólicos tais como 2,4 dimetil fenol, 3,5-dimetil fenol, 4,4-[1-metil etilidene] bisfenol, 2,4-metilene difenol, 4-tert-butil fenol e 2,3,5-trimetil fenol também atribuem toxicidade aos microrganismos.

No caso da avaliação da toxicidade, são realizados ensaios de ecotoxicidade nos quais os organismos aquáticos representativos das comunidades biológicas de corpos d'água receptores são expostos a várias concentrações do efluente. Verificam-se assim, os efeitos que os efluentes causam aos organismos-teste e que já traduzem o resultado final das ações aditivas, antagônicas e sinérgicas das substâncias biodisponíveis que os compõem. Dessa forma, a ecotoxicidade, característica inerente a uma substância ou à mistura de substâncias químicas, evidenciada pelos efeitos sobre os organismos vivos, torna-se a única variável a ser controlada (USEPA, 1985).

Em relação à toxicidade pela exposição humana ao lixiviado, a maioria dos compostos orgânicos identificados causa danos à saúde humana. Os danos podem ser desde uma simples irritação nos olhos, pele e nariz como distúrbios no sistema nervoso e câncer. Várias substâncias orgânicas identificadas no lixiviado se destacam pelo seu comprovado potencial carcinogênico ou co-carcinogênico. Alguns exemplos destas substâncias são: dodecano, compostos benzênicos, tolueno, xileno, compostos fenólicos, ftalatos (bis [2-metilpropil]

Ester de 1,2-ácido benzeno dicarboxílico, butil 2-etil hexil éster de 1,2-ácido bezenodicarboxílico), dentre outros (Amaral, 2007).

1.5.1. A Toxicidade e a Legislação

Tendo como base a legislação e a toxicidade de efluentes, o artigo 34 da resolução n° 357 do CONAMA (2005) enfatiza que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos.

Dessa maneira, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os critérios de toxicidade previstos devem se basear em resultados de testes ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

Agências ambientais de alguns estados do Brasil já possuíam uma legislação estabelecendo padrões de toxicidade para o lançamento de águas residuárias em corpos d'água. Entre elas, o INEA no Rio de Janeiro (NT-213.R-4), a FATMA em Santa Catarina (PORTARIA N° 017/02 – FATMA de 18/04/2002), a CETESB em São Paulo (RESOLUÇÃO SMA N. 3, de 22.02.2000) e CONSEMA no Rio Grande do Sul (RESOLUÇÃO CONSEMA N° 129/2006).

No estado do Rio de Janeiro a NT 202 R10, Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, publicada em 12/12/86, indica no Item 3.6 que o INEA poderá estabelecer exigências quanto à redução de toxicidade dos efluentes líquidos, ainda que os mesmos estejam dentro dos padrões preconizados por esta Norma Técnica. Na NT 213 R4, publicada em 18/10/90, o órgão ainda estabelece Critérios e Padrões para Controle da Toxicidade em Efluentes Líquidos Industriais, utilizando testes de toxicidade com organismos vivos, de modo a proteger os corpos d'água da ocorrência de toxicidade aguda ou crônica. A NT 213 estabelece um limite máximo de toxicidade para efluentes industriais e considera ainda que esse valor pode ser restrito, conforme o potencial de diluição do efluente no corpo receptor.

De acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Em complementação às definições contidas no art. 2º da Resolução CONAMA no 357, de 2005, o Art. 4º da RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 afirma que os testes de ecotoxicidade são definidos como métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica.

Assim, as análises de toxicidade ampliam as possibilidades de controle ambiental, em conjunto com os parâmetros físico-químicos e biológicos já regulamentados.

É crescente o interesse pela toxicidade como um parâmetro de controle das águas residuárias. Há algum tempo o seu monitoramento foi exigido por pouquíssimas agências ambientais no Brasil, porém, esse quadro tem se modificado nos últimos anos, especialmente com a elaboração da Resolução do CONAMA nº 430 (Brasil, 2011) tornando os testes de toxicidade obrigatórios.

2. METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de lixiviado bruto e tratado pelos processos físico-químico e biológico proveniente da ETE localizada no Aterro Metropolitano de Gramacho, no município de Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro.

2.1 PROCEDIMENTO DE COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras coletadas foram armazenadas em bombonas de plástico e transferidas para o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES-UERJ), onde foram preservadas em temperatura inferior a 4°C, para a realização dos testes de toxicidade com organismos, a caracterização físico-química e a determinação de parâmetros coletivos específicos que serão descritos posteriormente.

A Tabela 2 apresenta o período de coleta e o número de amostras coletadas na ETE do Aterro Metropolitano de Gramacho nas duas etapas de ensaios.

Tabela 2 - Período de coleta e número de amostras coletadas na ETE do Aterro de Gramacho nas 2 etapas.

Etapas	Período de coleta	Nº de Amostras		
		Lixiviado Bruto	Efluente Físico-químico	Efluente PLA
1 ^a	Agosto de 2011 a maio de 2012	10	10	10
2 ^a	Outubro de 2012 a janeiro de 2013	5	5	5

2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

A caracterização das amostras foi realizada com a determinação dos parâmetros físico-químicos. As metodologias usadas estão descritas no Standart Methods (APHA, 2005). A Tabela 3 apresenta os parâmetros físico-químicos utilizados com as respectivas metodologias empregadas.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização das amostras e suas respectivas metodologias descritas no APHA (APHA, 2005).

Parâmetros físico-químicos	Métodos¹
pH	Método 4500 –H ⁺ B
Carbono orgânico dissolvido(mg/L)	Método 5310 B
Condutividade (mS/cm)	Método 2510 B
Alcalinidade (mg/L)	Método 2320 B
Série sólidos ² (mg/L)	Métodos 2540 B, 2540 C, 2540 D, 2540 E, 2540 F, 2540 G,
DQO (mg O ₂ /L)	Método 5220 D
Fósforo Total (mg/L)	Método 4500 – P E
Nitrato (mg/L)	Método 4500 NO ₃ ⁻ - D
Nitrito (mg/L)	Método 4500-NO ₂ ⁻ - B
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	Método 4500-NH ₃ D
Nitrogênio total (mg/L)	Método 4500-N _{org} B
Turbidez	Método 2130 B
Cor verdadeira e aparente	Método 2120 D

^{1.} (APHA, 2005).

- 1 Série sólidos: Sólidos Totais (ST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos voláteis fixos (SVF), sólidos sedimentáveis (SD), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDF).

2.2.1 Testes Estatísticos

2.2.1.a Mann-Whitney

O teste de Wicoxon-Mann-Whitney ou simplesmente teste de Mann-Whitney, é o teste não-paramétrico adequado para comparar as funções de distribuição de uma variável pelo menos ordinal medida em duas amostras independentes.

Este teste pode também ser utilizado como alternativa ao teste t-Student para amostras independentes, nomeadamente quando os pressupostos deste teste não são válidos e não é possível, ou desejável, evocar a robustez do teste à violação dos seus pressupostos (o que acontece quando as amostras são de pequena dimensão ou muito diferentes, as distribuições são muito enviesadas e/ou as variâncias são muito heterogêneas). No caso em que as distribuições são normais, a eficiência assintótica do teste de Mann-Whitney é 95.5% da eficiência do teste t-Student (SPSS, 2002).

2.2.1.b Boxplot

O boxplot é um gráfico que possibilita representar a distribuição de um conjunto de dados com base em alguns de seus parâmetros descritivos, quais sejam: a mediana (q_2), o quartil inferior (q_1), o quartil superior (q_3) e do intervalo interquartil ($IQR = q_3 - q_1$).

Na Figura 4, é possível observar como os dados são organizados de acordo com o teste estatístico apresentado.

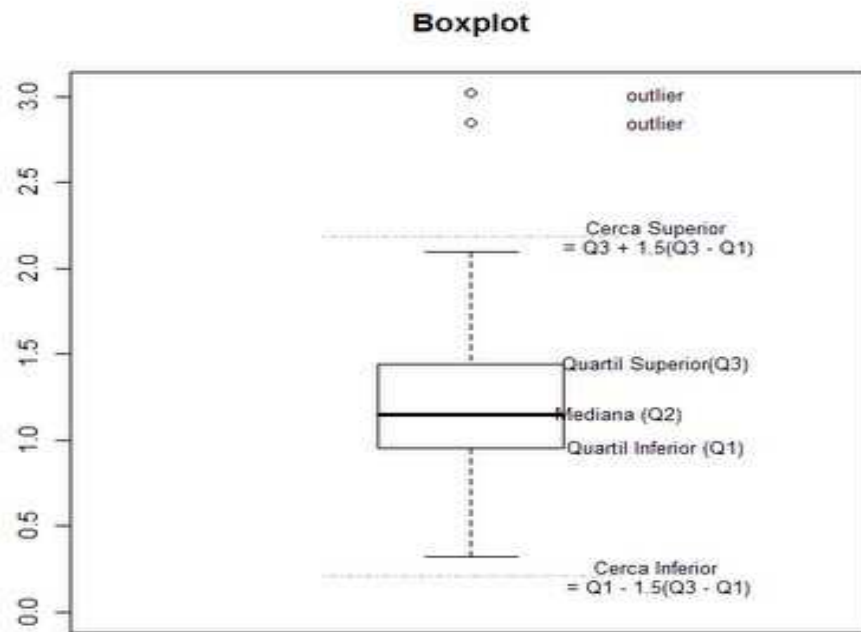


Figura 4. Esquema estrutural de organização de dados do teste estatístico boxplot.

A linha central da caixa marca a mediana do conjunto de dados. A parte inferior da caixa é delimitada pelo quartil inferior (q_1) e a parte superior pelo quartil superior (q_3). As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior a $q_1 - 1.5IQR$ e do quartil superior até o maior valor não superior a $q_3 + 1.5IQR$. Os valores inferiores a $q_1 - 1.5IQR$ e superiores a $q_3 + 1.5IQR$ são representados individualmente no gráfico sendo estes valores caracterizados como *outliers*.

As quantidades $q_1 - 1.5IQR$ e $q_3 + 1.5IQR$ delimitam, respectivamente, as cercas inferior e superior e constituem limites para além dos quais, como visto, os dados passam a ser considerados *outliers*.

O boxplot permite avaliar a simetria dos dados, sua dispersão e a existência ou não de outliers nos mesmos, sendo especialmente adequado para a comparação de dois ou mais conjuntos de dados correspondentes às categorias de uma variável qualitativa.

2.3 PARÂMETROS COLETIVOS ESPECÍFICOS

Os parâmetros coletivos específicos entendem-se como métodos de caracterização reconhecidos na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente. A identificação individual ou em classes de compostos orgânicos identifica especificamente o composto poluente ou a sua classe, permitindo, desta forma, a avaliação detalhada dos contaminantes presentes.

2.3.1 Biodegradabilidade Aeróbia

A biodegradabilidade aeróbia das amostras foi determinada pelo método de Zahn-Wellens (OECD, 1995), que consiste no monitoramento da depleção dos valores de DQO de reatores de 2 litros alimentados com amostra de lixiviado, solução de nutrientes contendo CaCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 , tampão fosfato e inóculo de lodo proveniente de reatores aeróbios, até a sua estabilização. Os valores de DQO são analisados a cada dois dias. Os reatores são incubados a 25 °C e submetidos à aeração. A biodegradabilidade será dada pela Equação 1.

$$\% \text{bio deg.} = \frac{(DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}) \times 100}{f_e \times DQO_{\text{inicial}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde f_e é o coeficiente que corresponde à fração de substrato empregada na produção de energia pelos microrganismos envolvidos na biodegradação, podendo variar de 1,0, para a maior energia, a 0,7, para a situação de menor energia durante a degradação aeróbia.

Para a preparação dos reatores aeróbios, foi utilizado lodo ativado (proveniente da ETE Gramacho com até, no máximo, 6 horas após a coleta), a amostra, solução de nutrientes e bombas difusoras de ar. No laboratório, deixou-se o lodo biológico em repouso, para a sua sedimentação. Em seguida, foi retirado o sobrenadante e a biomassa foi levada a centrífuga modelo NT 810 da marca Novatecnica por 6 minutos e 3500 rpm. Após a centrifugação, foi determinado o SVT da biomassa para o cálculo da quantidade de lodo biológico a ser adicionada nos reatores.

Antes de se iniciar a preparação dos reatores, foi necessário conhecer os valores de DQO das amostras a serem testadas. Foi adicionado nos reatores 500 mL de meio mineral e uma quantidade apropriada de amostra e lodo ativado que atinjam, respectivamente, valores finais entre 100 a 1000 mg.L⁻¹ de DQO e 0,2-1,0g L⁻¹ de SVT. Nesses experimentos utilizou-se um valor de DQO próximo a 1000 mg.L⁻¹ e uma concentração de SVT do lodo ativado de 2,5g.L⁻¹. A solução de nutrientes foi preparada como descrito em OECD (1995).



Figura 5. Reatores Biológicos e aeradores utilizados nos ensaios de biodegradabilidade aeróbica.

O volume de amostra adicionado em cada reator foi variável, dependendo do valor de DQO da amostra, devendo-se alcançar um valor final de 1000 mg de O₂ L⁻¹. O volume das amostras com menos de 1 L foi completado com água. Um volume total igual a 2 L foi satisfatório. Também foi preparado um reator contendo apenas lodo ativado e o meio mineral. Os mesmos foram submetidos às mesmas condições dos testes com as amostras, este reator serviu como um branco. O teste foi executado em um período de 21 dias, em local protegido da luz e em temperatura entre 20-25°C. Foram utilizados aeradores e difusores de bolhas, tal como representado na Figura 5. O pH das amostras foi ajustado, com NaOH ou H₂SO₄, para uma faixa de 6,5 e 8 antes do início de cada ensaio.

A primeira coleta de amostra foi realizada a 3h ± 30 min após a adição da amostra no reator, para avaliar a interferência da adsorção no lodo ativado. Depois, a cada 5 dias, foi

retirado de cada reator uma amostra para a determinação de DQO. Os reatores foram operados até a atividade biológica se apresentar constante.

2.3.2 Carboidratos

A análise de carboidratos foi realizada de acordo com o método de Dubois (1956), foi necessário o preparo de uma curva de calibração com as soluções de glicose (0, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000 mg.L⁻¹). Todo o procedimento foi realizado em triplicata em capela de exaustão. Adicionou-se 0,5 mL da amostra e 0,5 mL da solução de Fenol 5% m/V a um tubo de ensaio, utilizando o pipetador automático. Adicionou-se 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado diretamente à superfície do líquido contido no tubo, de forma a obter uma boa mistura. Homogeneizou-se bem.

Os tubos permaneceram em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras nos tubos foram novamente homogeneizadas e os tubos foram deixados em banho-maria à temperatura de 25 a 30°C por 15 minutos. Homogeneizaram-se vigorosamente os tubos e deixou-se novamente em repouso à temperatura ambiente por mais 30 minutos. Realizou-se a leitura das absorvâncias no espectrofotômetro de marca Hach modelo DR2800 no comprimento de onda de 488 nm.

Na Figura 6, estão apresentados os tubos contendo as diluições necessárias para a preparação da curva de calibração de carboidratos.



Figura 6. Foto dos tubos com as diluições preparadas para a construção da curva de calibração para análises de carboidratos.

2.3.3 Lipídios

Para a determinação do teor de lipídios foi utilizado uma adaptação do método de Postma (1968) e foi necessário a construção de uma curva de calibração. Para as amostras foram necessários um volume de 2,0 mL de amostra que foram transferir para um tubo de ensaio. Os tubos permaneceram na estufa modelo 219 e marca Fabbe-primar a 100 °C até a secagem da amostra. Em cada tubo com as amostras secas, adicionou-se 0,1 mL de água destilada e 2,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os tubos foram aquecidos por 10 minutos em banho-maria à 100°C.

Um branco foi preparado utilizando-se 0,1 mL de água destilada e 2,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Pipetou-se 0,1 mL da solução formada e transferiu-se para um novo tubo de ensaio. Adicionou-se nos tubos 2,0 mL de ácido fosfórico e 0,5 mL de solução de vanilina. Os tubos foram agitados e deixados em repouso por 15 minutos em banho - maria à 37,°C. Realizou-se a leitura das absorbâncias com comprimento de onda ajustado para 537nm logo após o preparo das soluções (máximo 10 minutos). A Figura 7 apresenta os tubos com diferentes diluições para o preparo da curva de calibração.



Figura 7. Foto dos tubos de ensaio com as diluições para preparo da curva padrão utilizada na determinação de lipídios.

2.3.4 Proteínas

Para a determinação do teor de proteínas presentes nas amostras, foi empregado o método de Lowry et al., (1951). O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução ao reagir com as proteínas, em meio alcalino e na presença do catalisador cobre (II), produzindo um composto azul escuro, com absorvância máxima no comprimento de onda de 750 nm.

A principal vantagem do método de Lowry é a sua alta sensibilidade para proteínas e, por isto, tem sido utilizado para a determinação da concentração de proteínas totais em diversas matrizes (ZAIA et al., 1999). O emprego de temperatura ambiente durante toda a análise seria outra vantagem do método. Dentre as desvantagens do método, estão o longo tempo de análise e a absorvância específica variável com o tipo de proteína.

A concentração de proteínas foi determinada pela construção de uma curva padrão com os valores de absorvância x concentração de proteína na forma de soro albumina bovina (BSA), variando-se a concentração de BSA em 0, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 e 1000 mg/L⁻¹.

Foram preparadas cinco soluções para a realização da análise, entre elas a solução A, com carbonato de sódio, hidróxido de sódio e água destilada. A solução B, de sulfato de cobre pentahidratado e água destilada, a solução C com tartarato de sódio e potássio. Já a solução D, possui duas versões, com cobre e sem cobre. A solução D “com cobre” é preparada a partir da junção da solução A, B e C. O preparo das soluções é descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Preparo de soluções para análise do teor de proteínas no lixiviado.

Preparo de Soluções	
Solução A	Pesar 20g de carbonato de sódio e 4g de hidróxido de sódio. Transferir para um béquer de 100 mL. Solubilizar com água destilada ou deionizada e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume e homogeneizar a solução.
Solução B	Pesar 2,0g de sulfato de cobre pentahidratado. Transferir para béquer de 100 mL. Solubilizar com água destilada ou deionizada e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume e homogeneizar a solução.
Solução C	Pesar 2,0g de tartarato de sódio e potássio. Transferir para béquer de 100 mL. Solubilizar com água destilada ou deionizada e transferir para balão volumétrico de 100 mL de água. Completar o volume e homogeneizar a solução.
Solução “D com cobre”	Medir, com uso de micropipeta automática, 1 mL da solução B e 1 mL da solução C. Transferir diretamente para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com 98 mL da solução A e homogeneizar.
Solução Folin 1N	Diluir o reagente Folin-ciocalteau na proporção 1:2 com água deionizada

Para a determinação do teor de proteínas em amostras de lixiviado foi necessário adicionar 0,5 mL de amostra e 5 mL de solução “D com cobre” em um tubo de ensaio. Após a homogeneização do meio, os tubos permaneceram em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente. Acrescentou-se 0,5 ml da solução de Folin, novamente os tubos foram homogeneizados e em seguida deixados em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente. As amostras foram realizadas em duplicata. A leitura das absorbâncias foi realizada no espectrofotômetro marca Hach modelo DR2800 no comprimento de onda de 550 nm.

2.3.5 Substâncias Húmicas

Para a determinação do teor de substâncias húmicas no lixiviado, foi utilizado o método de Lowry modificado, onde a concentração de substâncias húmicas em função da absorbância foi determinada através da construção das curvas padrão para a proteína BSA e substâncias húmicas, variando-se a concentração de proteína (BSA) em 0, 20, 40, 70, 100 e 120 mg.L⁻¹ e empregando padrões previamente preparados de ácido húmico comercial 0, 17, 52 e 101 mg.L⁻¹ como água de diluição.

Posteriormente, foram realizadas as leituras de absorbâncias de cada padrão preparado, com e sem a adição de CuSO₄ e a partir de então, foram confeccionadas duas curvas de calibração para o BSA e os ácidos húmicos, nos comprimentos de onda de 550 nm e de 750 nm. Para a determinação do teor de substâncias húmicas nas amostras de lixiviado, foi necessário diluir 0,5 mL de amostra de lixiviado 10 vezes. Todo o processo foi realizado em duplicata. Foram adicionados 5 mL de solução “D com cobre” em cada tubo de ensaio para os ensaios com cobre e 5 mL de solução “D sem cobre” em cada tubo de ensaio para os ensaios comparativos sem cobre. Todos os tubos foram homogeneizados e permaneceram em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente. Após esse período, acrescentou-se 0,5 ml da solução de Folin e novamente os tubos foram homogeneizados e deixados em repouso por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro marca Hach e modelo DR 2800 nos comprimento de onda 550 nm e 750 nm. Foi determinada a absorbância dissociada de substâncias húmicas para o comprimento de onda $\lambda = 550$ nm e $\lambda = 750$ nm, com base nas curvas de calibração construídas.

A escolha da curva de calibração a ser utilizada, dependeu exclusivamente da concentração de substâncias húmicas no lixiviado estudado. Para valores maiores que 25 mg/L, foi adotada a absorbância no comprimento de onda 550 nm, já nos casos em que a concentração de substâncias húmicas foi menor que 25 mg/L, deveria ser adotado o comprimento de onda 750 nm.

A Figura 8 apresenta uma foto dos tubos de ensaio com as diluições para preparo da curva padrão utilizada na determinação de substâncias húmicas.



Figura 8. Foto dos tubos de ensaio com as diluições para a preparação da curva de calibração para a determinação do teor de substâncias húmicas nas amostras.

2.4 TOXICIDADE

Foram realizados ensaios ecotoxicológicos nas amostras de lixiviado bruto e tratado utilizando-se organismos-teste de dois diferentes níveis tróficos (espécie de peixe *Danio rerio* e bactéria *Vibrio Fischeri*).

A toxicidade aguda foi realizada com o peixe *Danio rerio* conforme norma da ABNT (NBR 15088: 2004). Foram determinados valores de CL_{50} (48h), que é a concentração inicial do agente tóxico que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos-teste, no período de exposição de 48h. Ensaio de toxicidade aguda com a bactéria luminescente, *Vibriofischeri* spp. foram realizados conforme metodologia descrita em ABNT NBR 15411 (2006).

O teste de toxicidade com *Danio rerio* utilizado foi o estático, onde os organismos-teste são expostos a várias concentrações da amostra, sem renovação, por 48 h. Este ensaio é recomendado para amostra que não causa depleção de oxigênio, amostra não-volátil ou estável em meio aquoso.

Na tabela 5 se encontram os requisitos necessários para a realização de ensaios de toxicidade aguda com a espécie de peixe *Danio rerio*.

Tabela 5. Resumo dos requisitos para realização de ensaio de toxicidade aguda.

Espécie	Danio rerio
Tipo de ensaio	Estático: 48 horas
Organismo teste	Organismo adulto com comprimento total de 2,0 a 1,0 cm.
Água de diluição	Água reconstituída
Número de diluições	Cinco, mais controle
Número mínimo de organismos por diluição	10
Alimentação	Nenhuma
Temperatura	23° a 27° C
Efeito Observado	Letalidade
Expressão dos resultados	CL ₅₀ e FT

Atendidos todos os requisitos necessários, iniciaram-se os testes. Na tabela 6, se encontram as condições de realização dos ensaios com *Danio rerio* e os diferentes efluentes da ETE Gramacho.

Tabela 6. Preparo de Soluções teste para o ensaio com efluente.

Solução-teste %	Fator de diluição	Volume de amostra mL	Volume de água de diluição mL	Volume final mL
100	1	1000	-	1000
50	2	500	500	1000
25	4	250	750	1000
12,5	8	125	875	1000
6,2	16	62	938	1000
3,1	32	31	960	1000

A toxicidade também foi avaliada com a utilização de outro nível trófico da cadeia alimentar, a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*.

Para os ensaios com bactérias, foram utilizadas as seguintes concentrações: Controle; 10,125; 20,25; 40,5 e 81% (ajuste de salinidade na maior concentração, o que reduz a maior concentração a 81%), além do controle. Cubetas de vidro neutro com 2000 µL de diluente receberam 1000 µL de amostra, seguida da homogeneização da solução. Algumas amostras necessitaram maior diluição. O cálculo da CE₅₀ foi realizado a partir de regressão linear entre os valores das concentrações e as respectivas reduções de luminescência, induzidas pelos contaminantes da amostra.

A partir da transformação dos valores de toxicidade obtidos, foi calculada a eficiência do tratamento biológico desses efluentes por meio da redução de unidades tóxicas (UT), utilizando a transformação da CE₅₀ em valores diretamente proporcionais, conforme a Equação 2 e 3.

$$UT = \frac{100}{CE_{50}} \quad \text{Equação 2}$$

$$UT = \frac{100}{CL_{50}} \quad \text{Equação 3}$$

A Figura 9 apresenta de maneira didática o procedimento de diluição necessário para a análise da toxicidade do lixiviado.

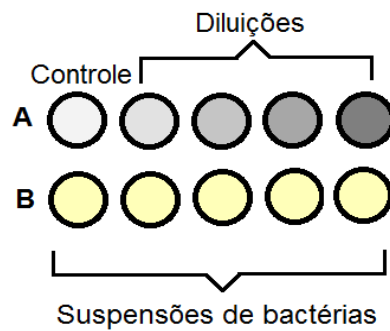
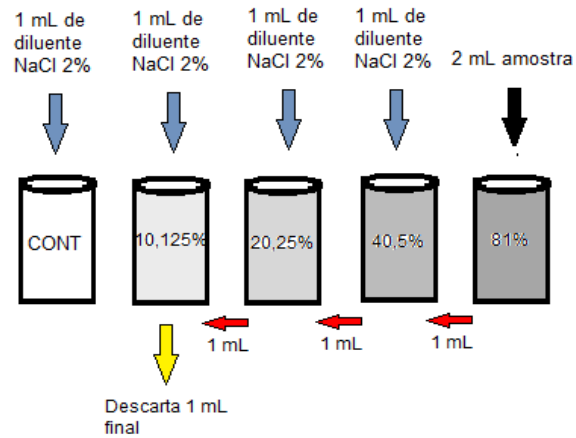


Figura 9. Esquemas de diluições para a realização de ensaio de toxicidade com *Vibrio fischeri*.

Os testes de toxicidade com *Danio rerio* e *Vibrio Fischeri* com as amostras de lixiviado bruto e do efluente físico-químico e efluente do PLA oriundas do Aterro Metropolitano de Gramacho foram realizados na primeira e na segunda etapa de caracterização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO POR PARÂMETROS COLETIVOS NÃO-ESPECÍFICOS

A caracterização de lixiviados tem sido realizada pela determinação dos parâmetros coletivos não-específicos, muito conhecidos como parâmetros físico-químicos. A Tabela 7 apresenta a caracterização físico-química dos lixiviados bruto, após o tratamento primário e após o processo de lodos ativados.

Tabela 7. Caracterização físico-química dos lixiviados bruto, efluente de processo físico-químico e efluente do PLA no período de agosto de 2011 a janeiro de 2013.

Parâmetros	Lixiviado Bruto (N*=15)		Efluente Físico- químico (N*=15)		Efluente PLA (N*=15)	
	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana
DQO (mg L⁻¹)	2248 - 4031	2926	1607 -2646	1820	984 -2115	1553
COT (mg L⁻¹)	544 -1486	1129	399 - 711	551	171 -580	398
DQO/COT	1,5 - 5,0	3	2,8 - 5,8	3,5	2,9 -9,1	3,6
N-NH₃ (mg L⁻¹)	1115 - 2017	1536	257 - 1691	923	38 -457	157
N_{Total}-Orgânico (mg L⁻¹)	958 - 3809	1642	339 -1552	998	62-443	182
DBO₅* (mg L⁻¹)	50 -482	158	123 -224	135	24-118	61
DBO₅*/DQO	0,04-0,14	0,06	0,05 – 0,09	0,06	0,01 –0,06	0,03
Carboidratos (mgL⁻¹)	86 -161	141	34 -72	50	104 - 1795	481
Fósforo (mgL⁻¹)	3 – 15	8	0,1 - 0,3	0,2	0,1 -12	1,6
Lipídeos (mgL⁻¹)	20 – 93	51	11 -46	30	20 -81	30,5
Cloreto (mg L⁻¹)	3622 - 4711	4026	4118 - 5410	4666	3377-4590	4270
Alcalinidade (mg L⁻¹)	5875- 9353	7578	3049 - 8804	5505	26 -7665	265
Condutividade(mS cm⁻²)	9 – 26	18	9 -23	10	9 -21	9,5
Cor Aparente (UC)	4920-13750	7050	100 - 2000	805	1140 - 1980	1730
Cor Verdadeira (UC)	4640 - 9200	6385	120-1100	730	680 -1840	1545
pH	8 - 9,5	9	9 -14	12	5 -8,4	7
Sólidos Suspensos Totais (mg L⁻¹)	73 – 277	152	33 -270	105	57 -170	107

* Para o parâmetro DBO₅ o N foi igual a 5.

Os altos valores de cor verdadeira no lixiviado bruto podem estar relacionados com a presença de altas concentrações de substâncias húmicas. A pequena diferença entre os valores de cor aparente e verdadeira indicam que a cor do lixiviado bruto está associada à substâncias

dissolvidas, afirmação essa reforçada pela relativa baixa concentração de SST e presença significativa de substâncias húmicas.

Observa-se uma alta concentração de matéria orgânica em termo do parâmetro de DQO ao longo de todo período de monitoramento. A baixa relação DBO_5/DQO medida para os três efluentes indica a baixa biodegradabilidade aeróbia desse lixiviado. No caso do lixiviado bruto (0,04 a 0,14), confirma um estado avançado de estabilização. A baixa relação DBO_5/DQO do lixiviado afluente ao processo biológico (0,05-0,09) preocupa pela baixa quantidade de alimento (material orgânico biodegradável) que mantém a biomassa do PLA. Provavelmente, uma fonte de carbono é adicionada para esse fim.

A baixa relação DBO_5/DQO reforça a hipótese de que a parcela da DQO não classificada como proteínas, carboidratos e lipídeos, presente em todas as frações do lixiviado apresenta natureza refratária. Tais resultados sugerem que lixiviados com estas características demandam sistemas de tratamento que conjuguem processos físico-químicos atuando como pré ou pós-tratamento de processos biológicos.

Como a relação DBO/DQO é muito baixa no afluente ao PLA, a atividade microbiológica da biomassa pode estar sendo limitada devido à falta de matéria orgânica facilmente biodegradável ou à presença de compostos tóxicos presentes no lixiviado. Também é necessário observar a limitação da concentração de fósforo quando comparado à relação indicada como favorável ao desenvolvimento dos microrganismos (C: P = 120:1 a 210:1) (Amaral, 2007).

A DQO é um parâmetro que tem sido usado como determinação da quantidade de matéria orgânica, biodegradável ou não, presente em uma amostra. Na verdade, a DQO corresponde ao consumo de oxigênio utilizado por um oxidante forte (dicromato) em oxidar as substâncias contidas em uma amostra (Macêdo, 2002; Von Sperling, 1998). A partir dos resultados e discussão anterior, é possível confirmar que o lixiviado estudado se encontra estabilizado por apresentar DQO com valor de 2000 a 3000. A Figura 10 apresenta os gráficos bloxpot com os resultados das concentrações de DQO encontradas.

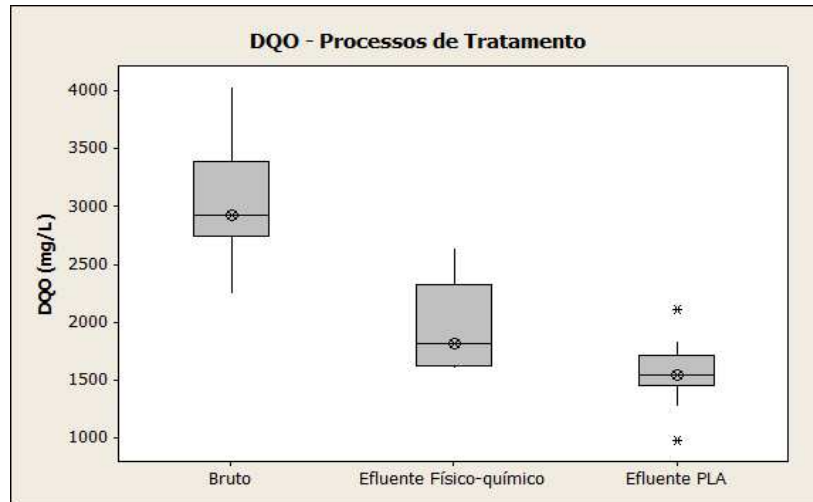


Figura 10. Gráfico Bloxpot de concentração de DQO (mg/L) no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.

A Tabela 8 apresenta a análise estatística desses valores para os processos de tratamento.

Tabela 8. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de DQO das amostras de lixiviado bruto, efluentes do processo físico-químico e efluente do PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses	Valor de p
DQO			
Bruto	Bruto versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0000
Efluente Físico – químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0000
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0037

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

A partir da análise da Figura 10, é possível observar o decaimento das concentrações de DQO ao longo dos processos de tratamento aplicados. O que só se confirma, quando

aplicado o método estatístico Mann-Whitney, deixando claro que houve remoção de DQO ao analisar toda a ETE e seus processos de tratamento.

Ao analisar os dados do COT contido no lixiviado, também é evidente a sua remoção. A Figura 11 apresenta o gráfico bloxpot com as concentrações de COT obtidas durante as análises.

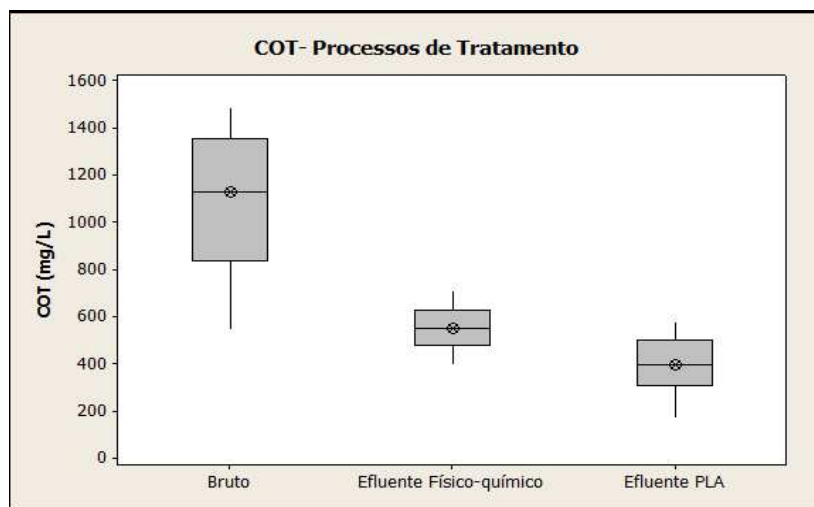


Figura 11. Gráfico Bloxpot de concentração de COT (mg/L) no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de COT das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho

Tabela 9. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de COT das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p^2
COT			
Bruto	Bruto versus PLA	Mann-Whitney	0,0000
Efluente Físico - químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0001
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0043

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

Para lixiviados antigos e biologicamente tratados, a maior parte dos produtos orgânicos refratários está contida na matéria orgânica dissolvida (Trebouet et al., 2001; Wang et al., 2003; Rivas et al., 2004). A matéria orgânica dissolvida, por sua vez, está contida em sua maior parte na DQO. Como a DQO foi removida através da aplicação do processo de tratamento físico-químico de adição de cal, pode-se constatar também uma diminuição significativa dos produtos orgânicos refratários, como por exemplo, substâncias húmicas.

Outro composto que está presente em elevadas concentrações no lixiviado é o nitrogênio amoniacal. No lixiviado bruto, encontra-se na faixa de 1115 a 2017mg/L. Além de estar descrito na literatura que altas concentrações de nitrogênio amoniacal pode ser bastante danosa quando lançada no meio ambiente, causa prejuízos ao funcionamento de alguns processos de tratamento, tal como o processo biológico. Para KUBITZA (1999), o nitrogênio amoniacal tem se mostrado tóxico aos peixes em concentrações maiores de 0,7 mg/L.

Autores como Uygur e Kargi (2004), Park et al (2001) e Chiang et al(2001) constataram que a elevada concentração de nitrogênio amoniacal é a principal razão de uma baixa eficiência no tratamento biológico de lixiviado, sendo necessário um pré-tratamento que diminua essa concentração. No caso da ETE do Aterro Controlado de Gramacho, foi utilizado um sistema de arraste de amônia por ar (stripping) para a diminuição do nitrogênio na corrente de alimentação do PLA no período de monitoramento.

Em novembro de 2011, a ETE passou por problemas operacionais no sistema de arraste de amônia por ar, ocasionando uma grande variabilidade na concentração do nitrogênio amoniacal.

Segundo CASTILHOS JR., et al. 2006, para o bom funcionamento do processo biológico, a relação C/N, que representa a quantidade de matéria orgânica em relação à quantidade do macronutriente nitrogênio, deve ser adequada. Os valores encontrados para esta relação em seus estudos no lixiviado bruto e no afluente ao processo biológico são muito baixos (1/1) em relação à condição ótima, que pode variar de 20/1 a 70/1 de acordo com a maior ou menor biodegradabilidade do substrato presente no lixiviado. No presente estudo, também foi obtida uma baixa relação C/N no lixiviado bruto e efluentes físico-químico e PLA. Para o lixiviado bruto, foram encontrados valores médios dessa relação variando de 3/1; 1/1 e 10/1. Para efluentes do físico-químicos a relação foi um pouco menor, oscilando de 0,6/1; 1/1; 0,7/1 enquanto que para efluente do PLA 1/1; 10/1 e 5/1 o que indica excesso de nitrogênio que se apresenta principalmente na forma de nitrogênio amoniacal, provavelmente gerada pela degradação do material protéico que constitui a maior fração da matéria orgânica biodegradável do lixiviado. A Figura 12 apresenta o gráfico bloxpot contendo as concentrações de nitrogênio amoniacal ao longo da ETE Gramacho.

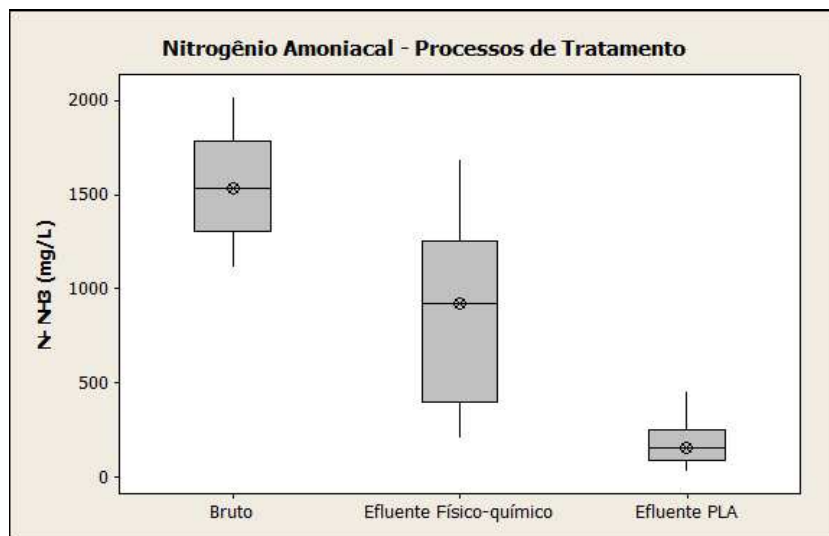


Figura 12. Gráfico Bloxpot de concentração de Nitrogênio amoniacal (mg/L) no lixiviado bruto, do efluente físico-químico e do efluente PLA.

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de N-NH₃ das amostras de lixiviado bruto, efluente do físico-químico e efluente do PLA.

Tabela 10. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de N-NH₃ das amostras de lixiviado bruto, efluente do físico-químico e efluente do PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p ²
N-NH₃			
Lixiviado Bruto	Lixiviado Bruto versus efluente do PLA	Mann-Whitney	0,0000
Efluente Físico – químico	Lixiviado Bruto versus Efluente do Físico-químico	Mann-Whitney	0,0006
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente do PLA	Mann-Whitney	0,0002

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

Segundo Robinson (1995), Burton e Watson-Craik (1998), a amônia é liberada a partir dos resíduos, principalmente através da decomposição de proteínas e não há nenhum mecanismo para a sua degradação sob condições metanogênicas (aterro estabilizado).

No contexto do tratamento do lixiviado de Gramacho, é necessária a remoção do excesso da amônia para mitigar a necessidade de adição de carga orgânica (fonte de carbono) e possibilitar a remoção da amônia por via biológica. A amônia pode ser eficientemente removida por processos físico-químicos e biológicos, mas a definição do processo deve considerar as altas concentrações de amônia normalmente encontradas no lixiviado, inclusive nos aterros de pequeno porte.

Devido ao seu baixo peso molecular a amônia é eficientemente removida por processos físicos, tais como o arraste, empregado na ETE Gramacho, mas não é

eficientemente removida pelo processo de separação por membranas, sendo permeável às membranas de nanofiltração e até de osmose inversa (Gomes, 2009).

Foi possível observar a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto ao passar pelo processo físico-químico e em seguida pelo PLA a partir da análise estatística. A remoção da amônia do lixiviado é importante, pois esta é tóxica aos peixes, aos microrganismos e à vegetação. Dessa maneira, é necessário que para o bom funcionamento da ETE, haja uma diminuição na concentração de amônia, caso contrário, altas concentrações serão prejudiciais aos microrganismos do PLA, o que fará com o processo não seja tão eficiente quanto o esperado. Observando a Tabela 10, é possível afirmar que houve remoção de nitrogênio amoniacal em todos os processos de tratamento.

Segundo Baig *et al.* (1999), o lixiviado de aterro sanitário pode ser considerado estabilizado quando apresentam valores de DQO (mg/L) < 2000 , razão DQO/DBO₅ $< 0,1$ e razão DQO/COT com valores aproximados a 2,5. Os valores encontrados nas diferentes épocas do monitoramento reforçam a condição bem próxima da estagnação da degradação biológica do lixiviado do Aterro Controlado de Gramacho, já que os valores de DQO são baixos quando comparados à outros aterros citados na literatura. A razão DQO/DBO₅ é alta, porém a razão DQO/COT obtida teve como valor de mediana 3.

A Figura 13 mostra as relações DQO/COT obtidas nesse estudo. Este resultado pode servir de base para inferências entre estes dois parâmetros para lixiviados com características refratárias.

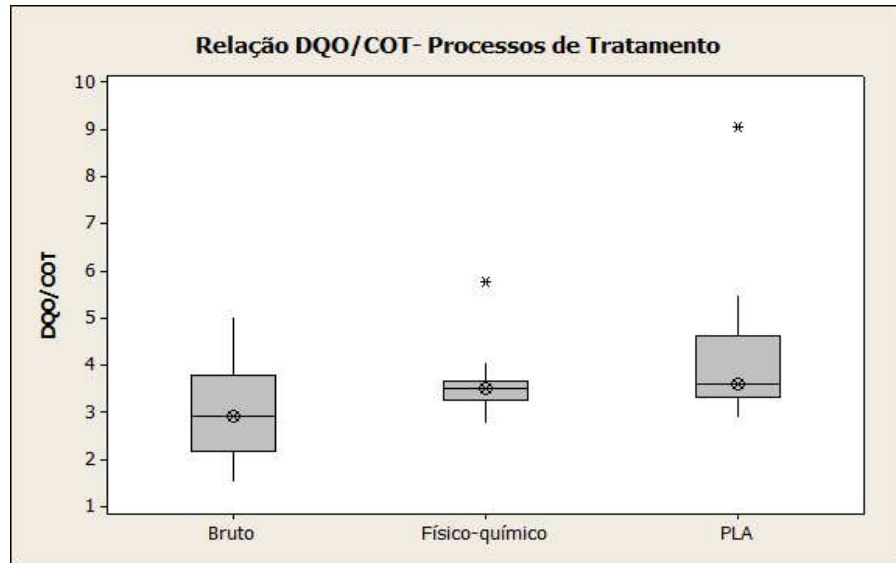


Figura 13. Relação DQO/COT do lixiviado Bruto, efluente do físico-químico e efluente do PLA.

A partir da análise das relações DQO/COT, podemos observar uma maior variação no lixiviado bruto, enquanto que no efluente do físico-químico a faixa de variação é mais restrita. Há alguns pontos fora da faixa de análise, que podem ser descritos como prováveis erros de análises, por isso devem ser desconsiderados.

3.1.1 Segunda Etapa

As coletas da 2ª etapa foram realizadas com o objetivo de complementar os dados obtidos na 1ª etapa.

A Tabela 11 apresenta a caracterização físico-química dos lixiviados bruto, tratado pelo processo físico-químico e pelo PLA realizada na 2ª etapa no período de setembro de 2012 a janeiro de 2013.

Tabela 11. Caracterização do lixiviado bruto e efluentes do processo físico-químico e do PLA no período de setembro de 2012 a janeiro de 2013.

2ª Etapa						
Parâmetros	Lixiviado Bruto (N*=5)		Efluente Físico-químico (N*=5)		Efluente PLA (N*=5)	
	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana
DQO (mg L ⁻¹)	2829 -3009	2930	1614 -1883	1766	1474 -1715	1663
COT (mg L ⁻¹)	1002 -1654	1361	484 -625	556	171- 504	312
DQO/COT	1,8- 2,8	2,2	3 - 3,5	3,2	3,3-9,1	5
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	1115 -1510	1285	210 -455	350	34 -217	90
Alcalinidade (mgL ⁻¹)	6877 - 7507	6998	3990 -6825	4869	118 -703	131
Condutividade(mS cm ⁻²)	23,7 -26,3	25	22,3 - 23,2	23	14,6 -21,4	18
pH	8,4 - 8,7	8,6	12,7 - 13,11	12,8	6,6 -7,2	6,7

Toda caracterização por parâmetros coletivos não-específicos se mostrou equivalente em ambos os períodos avaliados, o lixiviado em estudo apresentou parâmetros de caracterização que indicaram estágio próximo a estabilização da biodegradação de compostos orgânicos. Os parâmetros que embasam esta condição foram a concentração o COT entre 1.002 e 1.654 mg/L, elevada concentração de nitrogênio amoniacal (mediana próxima a 1.285 mg/L) e baixa relação DBO/DQO obtida somente com amostras da 1ª fase.

3.2. BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA

Ao avaliar a biodegradabilidade aeróbia do lixiviado, é necessário levar em consideração a sua composição específica, pois a mesma determina a sua relativa tratabilidade (Trebouet et al, 2001, Marttinen et al, 2002; Wang et al., 2002).

Contaminantes refratários, contidos principalmente nos lixiviados mais estabilizados, não são passíveis de processos biológicos convencionais, ao passo que o elevado teor de amônia pode também ser um fator inibidor para a sobrevivência de microorganismos constituintes do lodo ativado (Li et al., 1999).

O lixiviado bruto em estudo apresentou parâmetros de caracterização que indicaram estágio próximo à estabilização da biodegradação de compostos orgânicos. Os parâmetros que embasam esta condição foram os valores de DQO na faixa entre 2829 e 3009 mg/L, elevada concentração de nitrogênio amoniacal (mediana próxima a 1285 mg/L) e baixa relação DBO/DQO (0,06).

A Tabela 12 apresenta o percentual de biodegradabilidade aeróbia do lixiviado bruto e efluentes do processo físico-químico e do PLA obtidos em 5 ensaios com amostras de diferentes coletas. Considerou-se o valor da biodegradabilidade máxima no 21º dia do ensaio, já que foram realizados ensaios de DQO com o intuito de monitorar o processo de biodegradação do lixiviado até a sua estabilização. Com base na observação dos resultados, pode-se concluir que a partir do 21º dia ocorre a lise celular dos microorganismos contidos no lodo ativado, constatado pelo aumento da DQO a partir desse período.

Tabela 12. Percentual de biodegradabilidade aeróbia no lixiviado bruto e efluentes do processo físico-químico e efluente do PLA no 21º dia de incubação.

Biodegradabilidade (%)			
Ensaio	Bruto	Efluente Físico-químico	Efluente PLA
1	0	0	0
2	0	35	0
3	0	7	19
4	0	31	0
5	0	31	0

Segundo Tatsi et al. (2003), o processo de coagulação/floculação pode ser importante para o aumento subsequente da biodegradabilidade do lixiviado, isto é, quando aplicado antes do tratamento biológico. Esse aumento fica evidente ao se comparar os valores de

biodegradabilidade oriundos dos processos de tratamento investigados. A biodegradabilidade é praticamente nula no lixiviado bruto. Ao passar pelo processo físico-químico, a biodegradabilidade aumenta significativamente, mostrando uma maior disponibilidade de compostos biodegradáveis, que seguirão para o PLA e servirão de substrato para os microorganismos. De acordo com a literatura, podemos atribuir esse aumento da biodegradabilidade no efluente físico-químico à remoção de compostos tóxicos que por sua vez se encontram complexados à substâncias recalcitrantes, como é o caso das SH, utilizados no processo de precipitação.

A grande vantagem é que, na hipótese da alcalinização com cal, ocorre também a clarificação do lixiviado (através da precipitação química de sais orgânicos), reduzindo, portanto, sua concentração de matéria orgânica. A clarificação observada também pode ser relacionada à remoção de SH, já que são essas substâncias, em grande parte, que conferem cor ao lixiviado.

Observa-se uma alta concentração de matéria orgânica em termo de DQO em todos os efluentes investigados. A baixa relação DBO/DQO indica a baixa biodegradabilidade do lixiviado, confirmando a proximidade de um estado avançado de estabilização. A baixa relação DBO_5/DBO_{20} (0,64) encontrada por Amaral (2007) sugere que o lixiviado é constituído em maior parte de compostos orgânicos lentamente biodegradáveis, atingindo DBO máxima por volta do 20º dia de incubação, o que pode ser comprovado pelos valores de DBO a 30 dias, realizados em pesquisas anteriores.

Nota-se em todos os ensaios uma moderada elevação da DQO solúvel a partir de certo tempo de incubação, que pode ser atribuída, principalmente, à produção de Produtos Microbianos Solúveis (SMP) associados ao mecanismo de decaimento endógeno e lise celular. Para o lixiviado bruto, sob condições ótimas em escala de laboratório, a lise celular ocorreu próximo ao 21º dia de incubação. Este fenômeno se inicia quando há baixa relação alimento/microrganismo (A/M), ocasionada pela limitação de substrato devida ao aumento da biomassa ativa na degradação.

Para os cálculos de biodegradabilidade, a fração de substrato oxidada para o catabolismo foi desconsiderada ($f_e = 1,0$). É possível observar a partir da Tabela 12 que foram necessários 21 dias de incubação para quantificar a biodegradabilidade máxima do lixiviado

com características refratárias sob condições operacionais relatadas anteriormente. Isto sugere que o lixiviado é constituído em sua maior parte de compostos orgânicos lentamente biodegradáveis, atingindo DBO máxima por volta do 20º dia de incubação (DBO₂₀). A curto prazo (7 dias) não foi observada nenhuma alteração dos valores de biodegradabilidade. A longo prazo (20 dias) observa-se um incremento na biodegradabilidade (Amaral, 2007).

Segundo Amaral (2007), observa-se que a curto prazo, a elevada concentração de amônia não altera os valores de biodegradabilidade. A longo prazo, observa-se a redução do valor de biodegradabilidade do lixiviado submetido ao arraste com ar, sugerindo que o processo reduz a biodegradabilidade do lixiviado. Uma hipótese pode ser levantada para explicar tais resultados. Durante o arraste com ar, o fornecimento de oxigênio em excesso pode ter favorecido no lixiviado a produção heterotrófica quando tratado pelo processo PLA. Dessa maneira, o lodo ativado, não encontrando substrato biodisponível, ou seja, substrato rapidamente biodegradável foi submetido ao processo de decaimento e lise celular, justificando a redução da concentração de sólidos (biomassa) com respectivo incremento do valor de DQO. Como não houve adição de inóculo, o lixiviado submetido ao arraste com ar, segundo a hipótese levantada, apresentava uma comunidade microbiana mais restrita do que o lixiviado bruto.

Com o intuito de constatar a hipótese afirmada na literatura de que a recalcitrância do lixiviado de aterro sanitário pode estar associada com a presença de compostos com estruturas muito complexas como é o caso das substâncias húmicas (ZOUBOULIS *et al.*, 2004; KANG *et al.*, 2002; EL FADEL e KHOURY, 2000), o parâmetro Biodegradabilidade aeróbia foi avaliado.

Na Figura 14 podemos observar os valores relativos associados à DQO das amostras dos reatores biológicos.

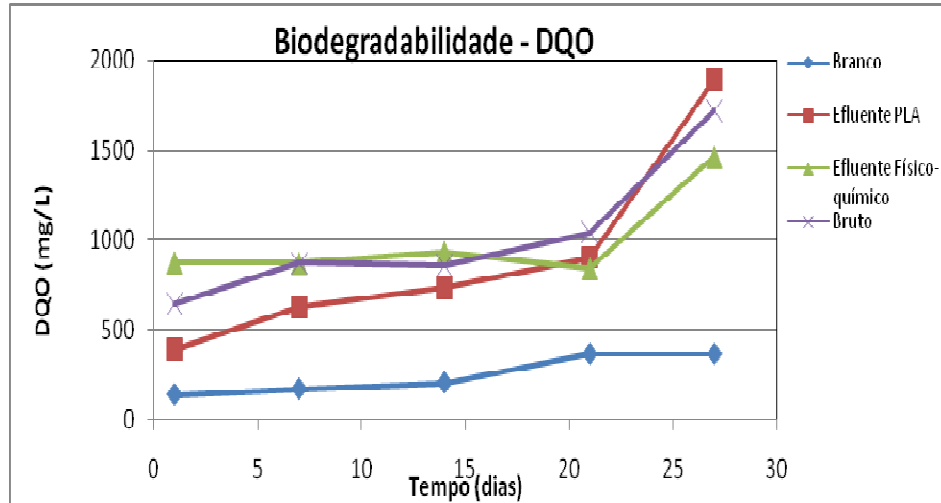


Figura 14. Análise da DQO dos reatores de biodegradabilidade em determinados dias de incubação do lodo.

A Figura 15 mostra o percentual de biodegradabilidade para os reatores montados com 7, 14 e 21 dias de incubação.

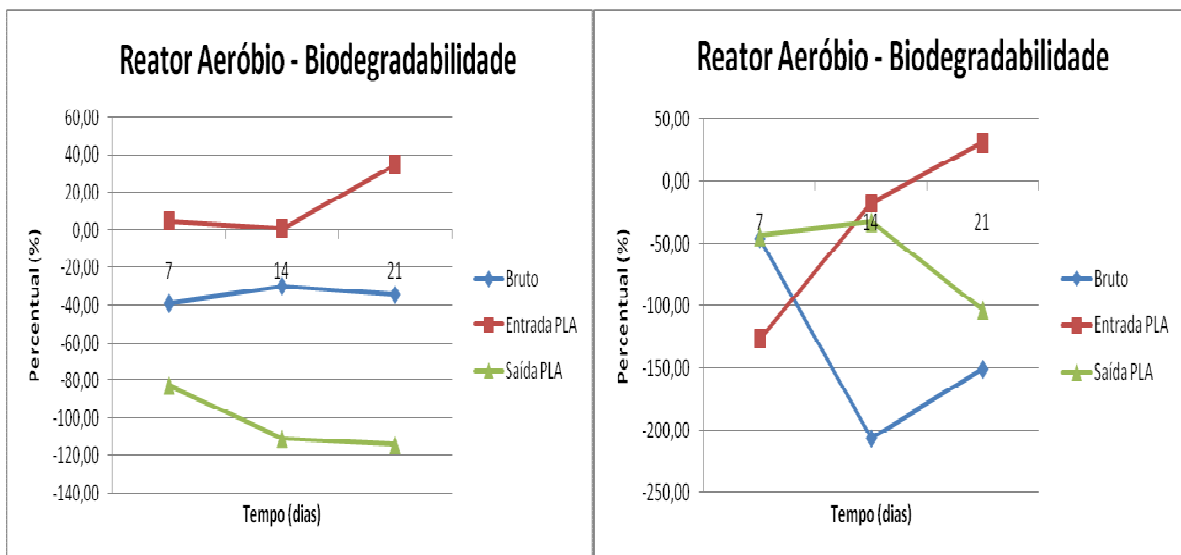


Figura 15. Percentual de biodegradabilidade para os reatores montados com 7, 14 e 21 dias de incubação.

Os valores de biodegradabilidade observados sugerem que lixiviado com características semelhantes a este estudado, considerando ainda os dados de concentração de DQO apresentados, apresentam boa eficiência de remoção da matéria orgânica biodegradável por processos biológicos. No entanto, a baixa biodegradabilidade em relação à concentração

de matéria orgânica total, sugerem que para o tratamento deste lixiviado é necessário a associação de tratamento físico-químico como etapa de pré-tratamento para então conseguir enquadramento dentro do que é exigido pela legislação.

3.3. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS COLETIVOS ESPECÍFICOS

A caracterização empregando parâmetros coletivos específicos fornecem informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem ao longo das etapas e dos processos de tratamento de lixiviados, possibilitando o aprimoramento e o aperfeiçoamento das tecnologias e dos procedimentos operacionais.

Nesse trabalho foram avaliados os seguintes parâmetros específicos : Carboidratos, Lipídeos, Proteínas e Substâncias Húmicas. Pode-se observar seus resultados na Tabela 13.

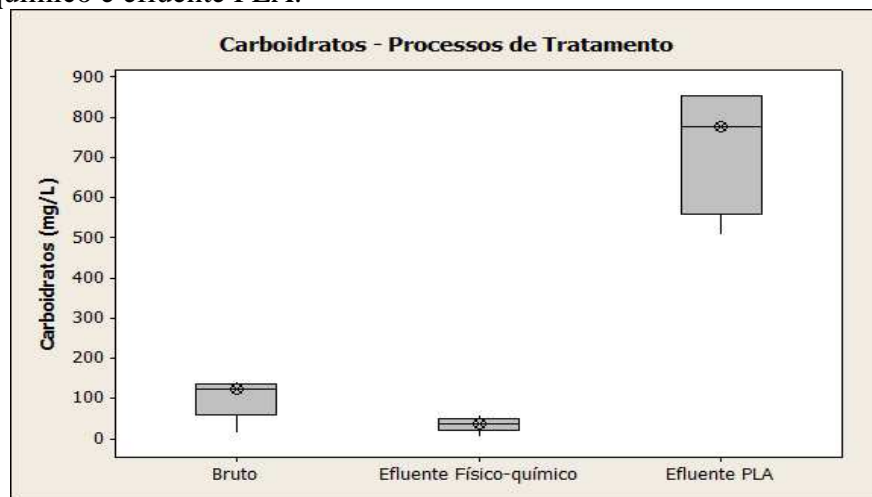
Tabela 13. Tabela de caracterização específica do lixiviado bruto e oriundo dos processos de tratamento físico-químico e PLA.

Parâmetros	Lixiviado Bruto (N*=5)		Efluente Físico-químico (N*=5)		Efluente PLA (N*=5)	
	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana	Intervalo de Variação	Mediana
Carboidratos (mg L⁻¹)	86 - 161	141	34 - 72	50	104 - 1795	481
Lipídeos (mg L⁻¹)	20 - 93	51	11 - 46	30	20 -81	30
Proteínas (mg L⁻¹)	2050 -2506	2291	561 -733	647	363 -456	430
Substâncias Húmicas (mg L⁻¹)	2093 -2522	2287	663 -815	747	423 -583	533

3.3.1 Carboidratos

Os resultados obtidos na Figura 16 mostram que os valores encontrados para carboidratos são baixos no lixiviado bruto e no efluente físico-químico (valores representados na Tabela 13), porém, podemos perceber que no efluente de PLA há um aumento na concentração desse metabólito. A baixa concentração de carboidratos em relação aos demais compostos no lixiviado bruto e efluente físico-químico pode ser explicada pelo fato de que este composto é facilmente biodegradado pela série enzimática dos microrganismos aeróbios e anaeróbios.

Figura 16. Gráfico Bloxpot de concentração de Carboidratos (mg/L) no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.



Em contrapartida, podemos atribuir a alta concentração no efluente PLA como produto da lise celular dos microrganismos que constituem a comunidade bacteriana. Esse processo ocorre provavelmente devido a toxicidade dos compostos refratários e/ou alta concentração de amônia (Amaral, 2007).

A Tabela 14 apresenta a análise das concentrações de carboidratos na ETE Gramacho ao passar pelos processos de tratamento primário e secundário.

Tabela 14. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de Carboidratos das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p ²
Carboidratos			
Bruto	Bruto versus PLA	Mann-Whitney	0,0200
Efluente Físico - químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0947
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0200

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

A alta concentração de carboidratos no efluente PLA está relacionada a produção de SMP, que por sua vez são gerados em resposta a condições de stress ambiental tais como mudanças extremas de cargas orgânicas inesperadas, como acontece no tratamento por PLA. De acordo com a literatura, também está relacionado com a liberação de materiais orgânicos por parte das bactérias contidas no lodo do PLA quando há escassez de alimento, pois precisam obter energia para manutenção celular, seja por respiração endógena ou por metabolismo dos componentes intracelular. Sendo assim, na escassez de nutrientes essenciais, SMP podem ser produzidos para fornecer os nutrientes requeridos. SMP também pode ser produzidos para fornecer elétrons que não poderia ser investidos no crescimento devido a falta de nutrientes essenciais (RITTMANN & McCARTY, 2001; NIES, 1999; EMERY, 1982).

Dessa maneira, a partir da análise estatística dos resultados, é possível afirmar que não houve remoção significativa de carboidratos do lixiviado bruto ao passar pelo processo de tratamento físico-químico, enquanto que o efluente físico-químico, ao passar pelo PLA, teve um aumento significativo em sua concentração de carboidratos.

3.3.2 Lipídios

Os lipídios encontrados no lixiviado de RSU são provenientes da degradação dos ácidos graxos ao longo da cadeia metabólica dos microorganismos.

É possível observar as concentrações de lipídeos na ETE Gramacho a partir da Figura 17. Nota-se a remoção de lipídeos ao passar pelo processo primário e novamente ao passar pelo PLA, demonstrando a eficiência dos processos de tratamento.

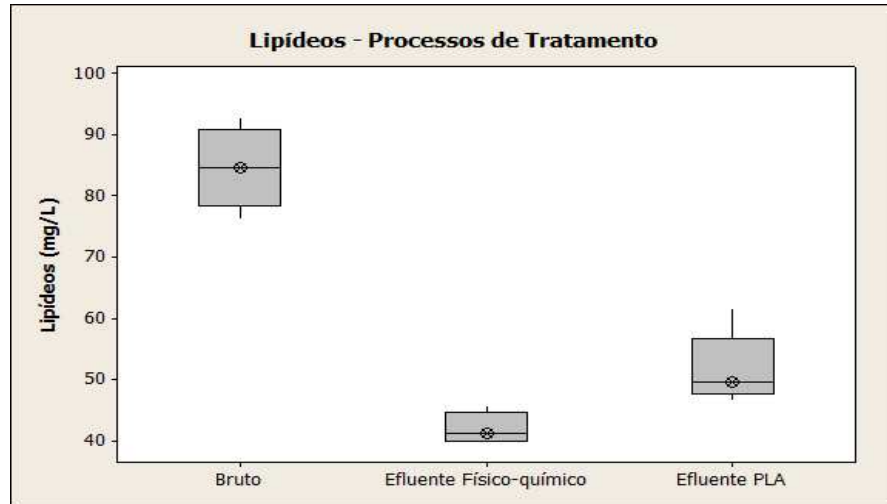


Figura 17. Gráfico Bloxpot de concentração de Lipídios (mg/L) no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.

A Tabela 15 apresenta os resultados da aplicação do método estatístico de análise Mann-Whitney.

Tabela 15. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de Lipídeos das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p ²
Lipídeos			
Bruto	Bruto versus PLA	Mann-Whitney	0,0200
Efluente Físico - químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0304
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0200

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

A partir da análise da Tabela 15, pode-se constatar que há remoção na concentração de lipídeos no processo físico-químico a partir da adição de coagulante, estando esse componente provavelmente complexado à outras substâncias como parte da matéria coloidal.

De acordo com a literatura, os lipídeos ($C_8H_6O_2$): $C_8H_6O_2 + 8,5 O_2 \longrightarrow 8 CO_2 + 3 H_2O$, que por sua vez são compostos poliméricos, são quebrados em moléculas de baixo peso molecular, como aminoácidos e ácidos graxos nos processos de hidrólise ocorridos nos processos aeróbios (PLA) para facilitar a sua degradação pelos microorganismos componentes do lodo ativado. Pode-se notar um pequeno aumento em sua concentração no efluente do PLA, o que pode ser relacionado ao fato de que os lipídeos também fazem parte dos SMP, que são liberados com a ocorrência da lise celular nesse efluente. Fato que é possível observar através da Tabela 15 e Tabela 13, onde apesar de um pequeno aumento, há remoção significativa desse componente no tratamento por PLA.

3.3.3 Proteínas

Sobre a natureza das proteínas, pode-se afirmar que possuem uma multiplicidade de grupos funcionais, densidade de carga, vários graus de hidrofobicidade e complexidade da sua estrutura secundária e terciária que permite que as proteínas interajam com outros componentes do lixiviado (CHEN *et al.*, 2003).

As proteínas, assim como os carboidratos e lipídeos são em geral facilmente biodegradados pelo conjunto enzimático dos microorganismos aeróbios e anaeróbios. Dessa maneira, de acordo com resultados encontrados na literatura, é possível observar que quanto mais antigo o lixiviado, maior a quantidade de matéria orgânica de alto peso molecular, em termos de DQO, lipídeos e proteínas, presente no lixiviado. Tais resultados indicam que o

aumento da idade do lixiviado favorece a hidrólise e degradação do material coloidal e de compostos intermediários.

Na Figura 18, se encontra a análise da concentração de proteínas ao longo do processo de tratamento da ETE Gramacho. É possível observar a partir da figura, que a concentração de proteínas do lixiviado bruto sofre uma grande diminuição ao passar pelo tratamento físico-químico. No processo PLA também há diminuição da concentração de proteínas, porém em menor escala.

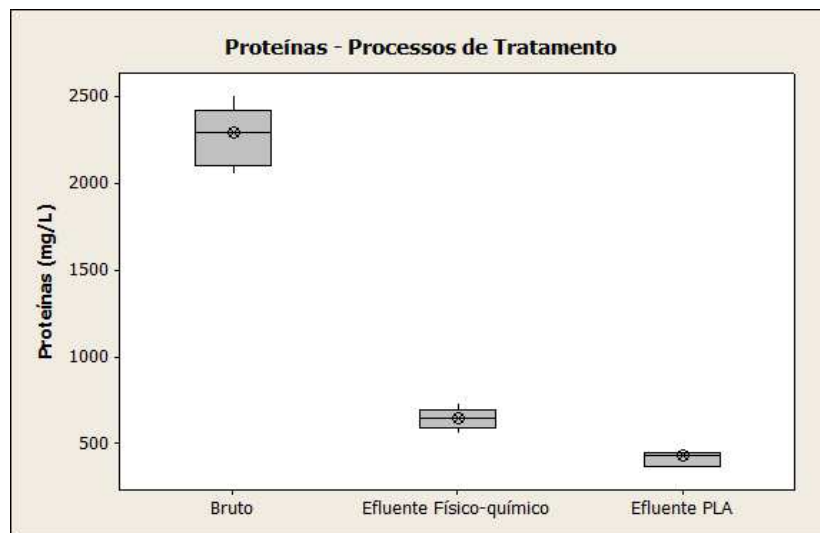


Figura 18. Gráfico Bloxpot de concentração de Proteínas no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.

A Tabela 16 apresenta os resultados estatísticos aplicados aos dados de monitoramento de Proteínas das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA .

Tabela 16. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de Proteínas das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p^2
Proteínas			
Bruto	Bruto versus PLA	Mann-Whitney	0,0122
Efluente Físico - químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0122
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0122

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

Utilizando o método de análise estatística Mann –Whitney, a remoção de proteínas em todos os processos de tratamento da ETE Gramacho é descrita , tornando-se evidente a eficácia do tratamento.

3.3.4 Substâncias Húmicas

Xu (2006) utilizou o procedimento de resina XAD para isolar a matéria orgânica dissolvida e encontrou o valor médio de concentração de substâncias húmicas (SH), de 441 mg/L no lixiviado bruto, enquanto que no presente trabalho, foi utilizado o método de Lowry modificado e o valor médio foi de 2321 mg/L. Pode-se considerar um valor significativo, se tratando provavelmente de um lixiviado estabilizado e de alta recalcitrância, já que as SH são componentes complexos, de alto peso molecular e de difícil degradação.

Altos teores de SH também foram relatados em lixiviados por Park et al (2001) e Trebouet et al (2001). Artiola-Fortuny e Fuller (1982) descreveram que mais de 60% do conteúdo de carbono orgânico dissolvido no lixiviado é composto de material húmico. Nanny

e Ratasuk (2002) relataram a composição de AH e AF a partir de 4% a 44% e 7% a 72% do carbono orgânico dissolvido em lixiviados, respectivamente.

Harmsen (1983) descreveu a análise de dois tipos de lixiviado, um tipo de amostra proveniente da fase ácida e outra proveniente da fase metanogênica, como é o caso do lixiviado da ETE Gramacho. No lixiviado da fase ácida, apenas 1,3% de compostos de alto peso molecular ($PM > 1000$), como por exemplo, as SH foram descritos. No lixiviado da fase metanogênica, no entanto 32% do COD (2100 mg/L) consistiu de compostos de maior peso molecular ($PM > 1000$). Dessa maneira, é possível atribuir à alta concentração de SH encontrada no lixiviado bruto de Gramacho à fase de degradação do mesmo, que se encontra na fase de estabilização (metanogênica).

Klein e Niessner (1998) descreveram que em um aterro alemão, a principal fração dos metais pesados estavam associados à matéria coloidal, principalmente ao material húmico. Levando em consideração a literatura, podemos atribuir à drástica redução observada na concentração de SH no tratamento físico-químico à adição de cal, que por sua vez remove as SH e substâncias complexadas a ela.

Pode-se observar na Figura 19 uma grande remoção de SH quando o lixiviado passa pelo processo físico-químico na ETE, o que se confirma com a análise estatística. A remoção foi significativa ao se analisar a ETE e seus processos de tratamento. Segundo Christensen (2002), a sorção e a precipitação ocorridos no processo físico-químico são acreditados como importantes para a imobilização de metais e a subsequente baixa de concentração de SH coloidais em lixiviados, já que essas substâncias se encontram, muitas vezes, complexadas com metais.

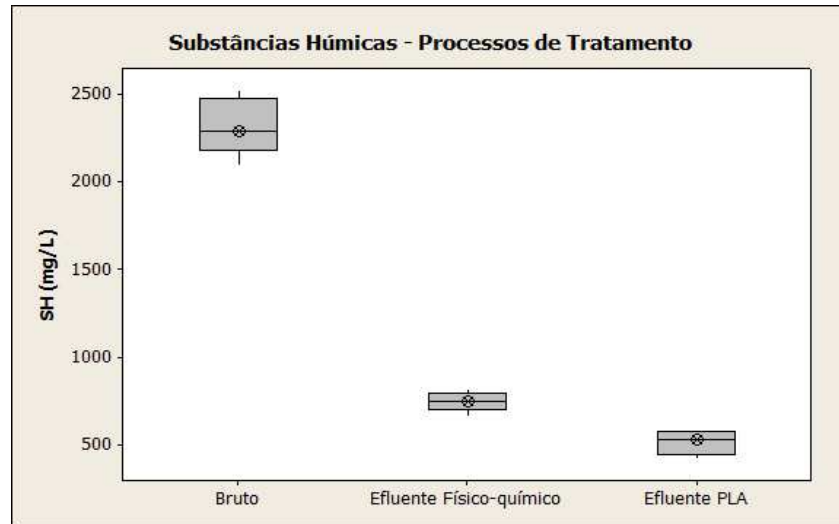


Figura 19. Gráfico Bloxpot de concentração de Substâncias Húmicas (mg/L) no lixiviado bruto, efluente físico-químico e efluente PLA.

Na Tabela 17 é possível observar e afirmar, através do método estatístico, que houve remoção de SH em todos os processos de tratamento na ETE Gramacho.

Tabela 17. Resultados da análise estatística aplicada aos dados de monitoramento de Proteínas das amostras de lixiviado bruto, efluentes físico-químico e efluente PLA na ETE de Gramacho.

AMOSTRA	Dados Amostrais Comparados	Teste de Hipóteses ¹	Valor de p ²
SH			
Bruto	Bruto versus PLA	Mann-Whitney	0,0122
Efluente Físico - químico	Bruto versus Efluente Físico-químico	Mann-Whitney	0,0122
Efluente PLA	Efluente Físico-químico versus Efluente PLA	Mann-Whitney	0,0122

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar duas amostras: Teste de média Mann-Whitney (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² $p < 0,05$ (95 % de significância): Rejeita-se a hipótese nula (de que as médias dos dados amostrais são iguais); $p > 0,05$: Não há evidência estatística para se afirmar que as médias dos dados amostrais são diferentes.

3.4 TOXICIDADE

A composição dos lixiviados também pode ser caracterizada por diferentes testes toxicológicos, que fornecem informações indiretas sobre o teor de poluentes que podem ser nocivos a uma classe de organismos.

Os valores do fator de toxicidade (FT) e CL_{50} (Concentração letal a 50% dos organismos) obtidos nos ensaios com *Danio rerio* atribuídos às amostras coletadas oriundas da ETE Gramacho podem ser comparadas na Tabela 18.

Tabela 18. Valores da CL_{50} e FT encontrados nos ensaios com *Danio rerio*.

<i>Danio rerio</i>					
Lixiviado Bruto		Efluente Físico-químico		Efluente PLA	
CL_{50}	FT	CL_{50}	FT	CL_{50}	FT
2,19	62,5	1,13	125	17,52	8
2,23	62,5	4,38	32	17,68	8
2,08	62,5	6,25	125	14,40	8

Na Tabela 18, é possível observar os resultados do Fator de Toxicidade do lixiviado Bruto, que se apresentaram com altos valores de toxicidade, assim como os valores do efluente de entrada da unidade do PLA. O que mostra a Tabela 18 é que no período, após o processo de coagulação/floculação e o arraste com ar, o efluente não diminuiu a toxicidade. Observando a Tabela 7 e a Tabela 11, pode-se observar que houve redução dos valores de concentração de amônia e DQO. De acordo com Silva (2002) não se pode atribuir à amônia, isoladamente, a causa da toxicidade do efluente. A toxicidade do lixiviado tem sido pouco correlacionada com a concentração de amônia e DQO, no entanto, a remoção conjunta destes dois parâmetros parece reduzir a toxicidade do mesmo. Segundo Clemént et al. (1995), o lixiviado pode conter substâncias de alta massa molecular, como por exemplo as SH que poderiam interagir com íons presentes no lixiviado (inclusive o íon amônio), alterando o equilíbrio iônico da fase líquida, com consequente efeito na toxicidade.

Observou-se uma diminuição significativa ao passar pelo processo PLA, tendo o seu valor de FT igual a 8, o que se enquadra no limite da Legislação do Estado do RJ - NT 213 R. 04 (INEA, 1990), igual a 8 para *Danio rerio*. Apesar dos valores de FT serem mais baixos quando comparados com os outros processos da ETE Gramacho, o efluente do PLA ainda se apresenta tóxico para peixes.

A Tabela 19 apresenta o teste estatístico de correlação de Spearman da CL₅₀ com a DQO, o COT e N-NH₃.

Tabela 19. Análise da CL₅₀ e sua relação com a DQO, COT e N- NH₃ no lixiviado bruto e efluentes físico-químico e PLA aos testes realizados com *Danio rerio*.

Dados Amostrais Comparados	Teste de Correlação ¹	Valor de r ²
Lixiviado Bruto		
CL ₅₀ versus DQO	Spearman	-0,5
CL ₅₀ versus COT	Spearman	-1,0
CL ₅₀ versus N-NH ₃	Spearman	-1,0
Efluente Físico-químico		
CL ₅₀ versus DQO	Spearman	-1,0
CL ₅₀ versus COT	Spearman	-1,0
CL ₅₀ versus N-NH ₃	Spearman	0,5
Efluente PLA		
CL ₅₀ versus DQO	Spearman	0,5
CL ₅₀ versus COT	Spearman	-0,5
CL ₅₀ versus N-NH ₃	Spearman	-0,5

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar quatro amostras: Teste de correlação Spearman (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² Coeficiente de correlação de Spearman: nível de significância $\alpha=0,05$.

Outra possível influência descrita em Sprang et al. (1996), refere-se ao efeito de consecutivas alterações do pH das amostras, o que pode provocar alterações na matriz dos componentes do efluente. A variação do pH prévia ao teste de toxicidade pode alterar o efeito

da amônia e, conseqüentemente, o efeito tóxico do lixiviado para os organismos teste, como citado na literatura.

A partir da análise da Tabela 19, a relação da toxicidade das CL_{50} do efluente final tratado pela ETE Gramacho e do efluente físico-químico avaliadas pelo método estatístico Spearman, está mais associada à amônia do que à DQO e ao COT.

A amônia na forma não-ionizada (NH_3) e em concentração elevada pode prejudicar a transformação da energia dos alimentos em ATP, com isso inibindo o crescimento dos peixes e provocando a desaminação dos aminoácidos, o que, por sua vez, impede a formação de proteínas, elemento essencial no crescimento dos animais (Parker e Davis, 1981, apud CAVERO et al., 2004).

De acordo com KUBITZA (1999), valores de amônia não ionizada acima de 0,20 mg/L já são suficientes para induzir toxicidade crônica e levar à diminuição do crescimento e da tolerância dos peixes a doenças. Níveis de amônia entre 0,70 e 2,40 mg/L podem ser letais para os peixes, quando expostos por curto período. Exposição contínua ou freqüente a concentrações de amônia tóxica acima de 0,02 mg/L pode causar intensa irritação e inflamação nas brânquias. Na ETE Gramacho os valores do intervalo de variação são 34 a 217, enquanto que a concentração no efluente final é de 90 mg/L

Ernst et al. (1994) concluiu que a amônia foi a principal causa de toxicidade aguda de lixiviados de RSU para *Danio rerio*. Clement et al. (1997) concluíram que a amônia e alcalinidade foram os fatores mais prováveis que contribuíram para a toxicidade observada. Nos estudos realizados por Cheung et al. (1993) e Clement e Merlin (1995), foi também concluído que a amônia foi a principal causa da toxicidade, quando medida nos bioensaios com *Danio rerio*.

Observando a Tabela 19, percebemos que os testes de correlação aplicados à CL_{50} com os parâmetros DQO, COT e N- NH_3 para o lixiviado bruto e efluente PLA mostram que a toxicidade está mais relacionada à DQO nessas amostras.

A toxicidade causada por metais pesados e parte da matéria orgânica podem ser removidas parcialmente de lixiviados novos com a incorporação de um adequado método físico-químico, tais como a precipitação química, antes do processo biológico, reduzindo

assim a carga inicial de poluentes, permitindo a aplicação do tratamento secundário biológico (Tatsi et al, 2003).

A Tabela 20 mostra os valores da CE_{50} encontrados nos ensaios com *Vibrio fischeri*.

Tabela 20. Valores da CE_{50} e FT encontrados nos ensaios com *Vibrio fischeri*

<i>Vibrio fischeri</i>					
Lixiviado Bruto		Efluente Físico-químico		Efluente PLA	
CE_{50}	FT	CE_{50}	FT	CE_{50}	FT
11,74	8	21,93	4	46,86	2
14,83	7	7,26	14	53,62	1
12,45	8	18,68	5	46,23	2

A Tabela 21 apresenta a análise da CE_{50} e sua relação com a DQO, COT e N- NH_3 no lixiviado bruto e efluentes físico-químico e PLA.

Tabela 21. Análise da CE_{50} e sua relação com a DQO, COT e N- NH_3 no lixiviado bruto e efluentes físico-químico e PLA.

ETE Gramacho		
Dados Amostrais Comparados	Teste de Correlação ¹	Valor de r^2
Lixiviado Bruto		
CE_{50} versus DQO	Spearman	-1,0
CE_{50} versus COT	Spearman	-0,5
CE_{50} versus N- NH_3	Spearman	-0,5
Efluente Físico-químico		
CE_{50} versus DQO	Spearman	0,5
CE_{50} versus COT	Spearman	1,0
CE_{50} versus N- NH_3	Spearman	0,5
Efluente PLA		
CE_{50} versus DQO	Spearman	-0,5
CE_{50} versus COT	Spearman	-1,0
CE_{50} versus N- NH_3	Spearman	-1,0

¹ Teste de hipótese utilizado para comparar quatro amostras: Teste de correlação Spearman (Não-paramétrico), com nível de confiança de 95%.

² Coeficiente de correlação de Spearman: nível de significância $\alpha=0,05$.

O teste estatístico apresentado na Tabela 21 mostra que no lixiviado bruto e no efluente do PLA não há correlação com os parâmetros apresentados: DQO, COT e N-NH₃. Porém, no efluente físico-químico há correlação da toxicidade diretamente com o COT, onde ambos aumentam na mesma proporção.

4. CONCLUSÕES

O lixiviado da ETE Gramacho apresentou uma maior biodegradabilidade no 21º dia e ao passar pelo processo físico-químico, o que pode ser atribuído à retirada de substâncias recalcitrantes e tóxicas, que por sua vez, formam complexos de difícil degradação bacteriana.

A caracterização através de parâmetros convencionais, principalmente em relação à matéria orgânica, não fornece todos os subsídios necessários para o projeto de sistemas ideais de tratamento, pois não provê nenhuma informação sobre a natureza da matéria orgânica quantificada. Esses resultados evidenciam a importância da caracterização empregando-se parâmetros coletivos como, biodegradabilidade aeróbia, e identificação de compostos específicos como proteínas, carboidratos, lipídeos e substâncias húmicas.

A partir dos dados, pode se constatar que os sistemas de tratamento avaliados são eficientes quanto à remoção de proteínas, lipídeos, por serem reconhecidos pelo conjunto enzimático celular e teriam, em tese, cinética de degradação favorecida. Já os carboidratos tiveram um aumento significativo, devido à produção de SMP e lise celular dos microorganismos provenientes do PLA. As SH do lixiviado tiveram remoção significativa, principalmente ao passar pelo tratamento primário de coagulação/floculação (físico-químico), o que pode ser atribuído à remoção de materiais coloidais que estariam às SH complexadas.

Em relação à toxicidade, o lixiviado bruto se apresentou tóxico para os dois níveis tróficos estudados, a bactéria *Vibrio fischeri* e peixe *Danio rerio*. O efluente do processo físico-químico, assim como o bruto, também apresentou toxicidade, enquanto que o efluente PLA teve a toxicidade diminuída, porém ainda se apresentou tóxico.

Foi de grande importância a correlação estatística dos resultados ecotoxicológicos com os resultados das análises físico-químicas, mostrando a interferência de possíveis poluentes que causam danos aos organismos. A maior parte dos efluentes tratados das estações de tratamento não apresentaram correlações pelo teste não paramétrico de Spearman.

4.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Empregar como parte da caracterização do lixiviado o fracionamento por membranas, e conseqüente distribuição do peso molecular dos componentes existentes, para uma melhor avaliação da matéria orgânica e toxicidade do efluente.
- Aplicar um método de fracionamento para as substâncias húmicas, a fim de se obter a quantificação dos ácidos húmicos e fúlvicos contidos no lixiviado analisado.
- Comparar a quantificação das SH pelo método de Lowry modificado à outro método de extração de SH descrito pela literatura, para uma quantificação mais precisa.
- Avaliação da DQO inerte de lixiviados oriundos da ETE como complemento ao ensaio de biodegradabilidade aeróbia, já que a quantificação da DQO inerte é de fundamental importância para a escolha do tratamento mais adequado para o devido efluente.
- Caracterização do lixiviado com o complemento da quantificação, descrição e avaliação de metais pesados, para que se possa correlacionar com a concentração de substâncias húmicas e suas interações específicas.
- Avaliação das COX's , sua quantificação no lixiviado e possivelmente a utilização de cromatografia e determinação de metais, para uma melhor análise da toxicidade em diferentes níveis tróficos.

REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21 st Ed. American Public Health Association, Washington, D. C. 2005
- AIKEN, G.R., Mcknight, D.M., Thurman, E.M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Org. Geochem.* 18, 567–573.
- AMOKRANE, A., Comel, C., Veron, J., 1997. Landfill leachates pre-treatment by coagulation flocculation. *Wat. Res.* 31 (11), 2775–2782.
- ANDRADE, S.M.A. Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação floculação dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia. 182 p, MG, 2002.
- ARTIOLA-FORTUNY, J., Fuller, W.H., 1982. Humic substances in landfill leachates. 1. Humic acid extraction and identification. *J. Environ. Qual.* 11, 663–668.
- ASSMUTH, T. and Penttilae, S., Characteristics, determinants and interpretations of acute lethality in daphnids exposed to complex waste leachates. *Aquat. Toxicol.*, 31, 125, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 10004 Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 2004. 71 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 12713. *Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda: Método de ensaio com Daphnia sp (Cladocera, Crustácea)*. Rio de Janeiro. 2009. 23p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 15088 *Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda: Método de ensaio com peixes*. Rio de Janeiro. 2006. 19p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 12648 *Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)* Rio de Janeiro. 2005. 24p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 15411 *Ecotoxicologia aquática – Método de ensaio com bactéria luminescente (Vibrio fischeri)*. Rio de Janeiro. 2006. 18p.
- ATWATER, J.W., Jasper, S., Mavinic, D.S., and Koch, F.A., Experiments using daphnia to measure landfill leachate toxicity, *Water Res.*, 17, 1855, 1983.
- BAKER, J. R.; MILKE, M. W.; MIHELICIC, J. R. Relationship Between Chemical and Theoretical Oxygen Demand for Specific Classes of Organic Chemicals. *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 327-334, 1999.

BARKER D. J.; MANNUCCHI G. A.; SALVI S. M. L. e STUCKEY D. C. Characterisation of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents. *Water Research.*, v. 33, n.11, p.2499-2510, 1999.

BARKER, D.J. e STUCKEY, D.C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research.*, vol. 33, n. 14, pp. 3063-3082, 1999.

BARLAZ, M. A., Ham, R. K., and Schaefer D.M., Mass balance analysis of decomposed refuse in laboratory scale lysimeters, *ASCE.J. Environ. Eng.*, 115, 1088, 1989b.

BARLAZ, M.A., Schaefer, D.M., and Ham, R.K., Bacterial Population Development and Chemical Characteristics of Refuse Decomposition in a Simulated Sanitary Landfill, *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 55, 1989a.

BARLAZ, M. A., Ham, R. K., and Schaefer, D. M., Methane Production from Municipal Refuse: A Review of Enhancement Techniques and Microbial Dynamics, *CRC Crit. Rev. Environ. Conti.*, **19**, 6, 557, 1990.

BARLAZ, M. A. and Ham R. K., Leachate and gas generation, in *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, D. E. Daniel, Ed., Chapman and Hall, London, 1993, 113.

BAUN, A., Klöft, L., Bjerg, P.L., and Nyholm, N., Toxicity testing of organic chemicals in groundwater polluted with landfill leachate, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 2046, 1999.

BILA M. D., Montalvão F.A., Silva, C.C., Dezzoti M. 2005. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*. B117 235–242.

BIRGE, W. J.; BLACK, J. A. WESTERMAN, A. G. Short-term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early life stages and estimating chronic vales for single compounds and complex effluents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 49:807-821. 1985.

BLUNDI, C.E., GADÊLHA, R.F. (2001) Metodologia para determinação de matéria orgânica específica em águas residuárias. In. CHERNICHARO, C.A.L. de. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: metodologias. Belo Horizonte: Polytécnica Ltda, v. 2, p.9-17, 2001.

BOOKTER, T.J. and Ham, R.K., Stabilization of solid waste in landfills, *ASCE J. Environ. Eng.*, 108, 1089, 1982

BOZKURT, S., Moreno, L., and Neretnieks, I., Long-Term Processes in Waste Deposits, *Sci. Total Environ.*, 250, 101, 2000.

BRAGA, B. et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*, 2ª Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BURATINI, S. V.; BERTOLETTI, E.; ZAGGATO, P.A. Evaluation of *Daphnia similis* as tests species in ecotoxicological assays. *Bull. Environ. Contam. Tóxicol.*, vol. 73: 878 -882. 2004.

BURTON, S.Q. and Watson-Craik, I.A., Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling, *Waste Manag. Res.*, **16**, 41, 1998.

CAMERON, R.D. and Koch, F.A., Toxicity of landfill leachates. / *WPCF*, 52, 760, 1980.

CARNIATO, J, G; GERALDO, S, M; PELEGRINI, N, N, B; PATERNIANI, J, E, S; PELEGRINI, R, T. Revista Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, v. 4, n.2, p. 092-101. Jul/Dez 2007.

CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003.

CAVERO, B.A.S.; PEREIRA-FILHO, M.; BORDINHON, A.M.; FONSECA, F.A.L.; ITUASSÚ, D.R.; ROUBACH, R.; ONO, E.A. 2004. Tolerância de juvenis de pirarucu ao aumento da concentração de amônia em ambiente confinado. *Pesq. Agropec. bras.*, 39(5): 513-516. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2004000500015&Ing=pt&nrm=isso

CHEN, J.; KIM, S.L.; TING, Y.P. Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach. *Journal of Membrane Science*, v.219, n.1-2, p.27-45, 2003.

CHIAN, E.S.K., and DeWalle, F.B., Characterization of soluble organic matter in leachate. *Environ. Sci. Technol.*, 11, 158, 1977.

CHIANG, L., Chang, J., Chung, C., 2001. Electrochemical oxidation combined with physical–chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environmental Engineering Science* 18, 369–378.

CHEUNG, K.C., Chu, L.M., and Wong, M.H., Toxic effect of landfill leachate on microalgae, *Water Air Soil Pollut.*, 69, 337, 1993.

CHRISTENSEN, T.H. and Kjeldsen, P., Basic biochemical processes in landfills. Chapter 2.1 in *Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact*, Christensen, T.H., Cossu, R., and Stegmann, R., Eds., Academic Press, London, UK, 1989, 29.

CHRISTENSEN, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., and Holm, P.E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 24, 119, 1994.

CHUDOBA J., TUCEK F., LISCHKE P. e SAMES F. Residual organic matter in activated sludge process effluents. Isolation and identification of a high molecular fraction of polypeptide character. *Technology War. Environmental*, v.23, p.79-94, 1980.

CLEMENT, B. and Merlin, G., The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed, *Sci. Total Environ.*, 70, 71, 1995.

- CLEMENT, B., Janssen, C.R., and Le DO-Delepierre, A., Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. II. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests, *Chemosphere*, 35, 2783, 1997.
- COSTAN, G.; BERMINGHAM, N.; BLAISE, G.; FERARD, J. F. Potencial Exotoxic Effects Prob (PEEP): a novel index to assess and compare the toxic potencial of industrial effluents. *Environmental Toxicology and Water Quality: an International Journal*, vol. 8. 1993.
- CRAWFORD, J.F., Smith, P.G., 1985. *Landfill Technology*. Butterworths, London.
- DENG, Y., 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 146, 334–340.
- EHRIG, H.J., 1984. Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment. *Waste Manage. Res.* 2, 131–152.
- EHRIG, H.-J., Water and element balances of Landfills, in *The landfill*, Baccini, P., Ed., Springer Verlag, Berlin, Germany, 1988. 83. (Lecture Notes in Earth Sciences, Vol. 20).
- EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, v.22, p.269-282, 2002.
- EL FADEL, M.; KHOURY, R. Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review. *Environmental Science and Technology*, v.30, n.3, p.327-361, 2000.
- EMERY T. Iron metabolism in humans and plants. *American Science*, v.70, p. 626-632, 1982.
- ERNST, W.R., Hennigar, P., Doe, K., Wade, S., and Julien, G., Characterization of the chemical constituents and toxicity to aquatic organisms of a municipal landfill leachate, *Water Poll. Res. J. Canada*, 29, 89, 1994.
- IORE, F.A. Avaliação de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume, com ênfase na fase metanogênica. 2004. 133p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2004.
- FRIMMEL, F.H. and Weis, M., Ageing effects of high molecular weight organic acids which can be isolated from landfill leachates, *Water Sci. Technol.*, 23, 419, 1991.
- GIORDANO, G., et all. TRATAMENTO DO CHORUME DO ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO – RIO DE JANEIRO – BRASIL. XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- GIORDANO, G. Análise e formulação de processos para tratamento dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos. 257 pg. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Rio de Janeiro, 2003.

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

GRAHAM, N.J.D., 1999. Removal of humic substances by oxidation/ biofiltration process – a review. *Water Sci. Technol.* 40, 141–148.

HARMSSEN, J., Identification of organic compounds in leachate from a waste tip, *Water Res.*, 17, 699, 1983.

HEUKELEKIAN, H. Basic Principles of Sludge Digestion. Biological treatment of Sewage and Industrial Wastes. J. Mncabe and W.W.Eckenfelder, Jr. (Eds) Reinhold, New York, pp 25-43, 1958.

IMAI, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Res.* 35, 4019–4028.

IPT/CEMPRE. Lixo Municipal. Manual de Gerenciamento Integrado. 2. ed. São Paulo. ISBN 85-09-00113-8, 370p., 2000.

JENSEN, D.L., Christensen, T.H., 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Res.* 33, 2139–2147.

JENSEN, D.L., Ledin, A., Christensen, T.H., 1999. Speciation of heavy metals in landfill leachate polluted groundwater. *Water Res.* 33, 2642– 2650.

JUCÁ, J.F.T.J, MELO, V.L.A, MONTEIRO, V.E.D. Ensaio de Penetração Dinâmica em Aterros de Resíduos Sólidos. IX Simpósio Luso- Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro, BA.

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v.36, n.16, p.4023-4032, 2002.

KJELDSEN P.I.; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.32, p.297-336, 2002.

KLEIN, T. and Niessner, R., Characterization of heavy-metal-containing seepage water colloids by flow FFF, ultrafiltration, ELISA and AAS, *Mikrochim Acta*, 129(1-2), 47, 1998.

KROSS, B.C. and Cherryholmes, K., Toxicity screening of sanitary landfill leachates: a comparative evaluation with Microtox analyses, chemical, and other toxicity screening methods, in *Ecotoxicology Monitoring*, Richardson, M.L., Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1993, 225.

KUBITZA, F. 1999 Qualidade da água na produção de peixes. 3. ed. Jundiaí: Degaspari. 97p.

- KURNIAWAN T. A., Lo W., Gilbert YS Chan G. YS, 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* B129 (2006) 80–100
- LANGE, L.C.; Alves, J.F.; Amaral, M.C.S.; Júnior, W.R.M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. V. 11, Nº 2, 2006
- LI, X.Z., Zhao, Q.L., Hao, X.D., 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Manage.* 19, 409–415.
- LO, I.M.C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environment International*, N.4, v.22, pp.433-442, 1996.
- LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.
- MACÊDO, Jorge Antônio Barros de. *Introdução à Química Ambiental (Química & Meio Ambiente & Sociedade)*. Juiz de Fora: Editado por Jorge Macedo, 2002.
- MANNARINO, C.F.; Ferreira, J.A.; Moreira, J.C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública. *Cadernos de Saúde Coletiva*, Nº 19. Rio de Janeiro, 11-19. 2011.
- MANKA J. AND REBHUN M. (1982) Organic groups and molecular weight distribution in tertiary effluents and renovated waters. *Wat. Res.* 16, 399-403.
- MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v.46, n.6, p.851-858, 2002.
- McINERNEY, M.J. (1988). Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. *Biology of anaerobic microorganism*. A.J.B.Zehnder (ed). John Wiley & Sons, Inc., New York, pp 3737-415.
- MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. Redução de emissões na disposição final. Ministério do Meio Ambiente e Ministério das Cidades. 2007.
- MIWA, A. C. P., FALCO, P. B.; CALIJURI, M. C. Avaliação de métodos espectrofotométricos para determinação de proteína em amostras de lagoas de estabilização. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.13, n.2, 236-242, 2008.
- MORAVIA, W.G. *Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas*. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. 265 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

NANNY, M.A., Ratasuk, N., 2002. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. *Water Res.* 36, 1572– 1584.

OECD. Guideline for Testing of Chemicals, 302 B. Adopted by the Council on 17th July 1992. Zahn-Wellens/EMPA Test.

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

PAINTER, H. A. Detailed review paper on biodegradability testing, OECD Guidelines for the testing of chemicals. Paris: OECD; 1995.

PAIVA, M. M. Bactérias redutoras de sulfato: estudo de substâncias poliméricas extracelulares e enzimas nos processos de adesão a substratos metálicos e de biocorrosão. Rio de Janeiro, 2004.

PARK, S., Choi, K.S., Joe, K.S., Kim, W.H., Kim, H.S., 2001. Variations of landfill leachate's properties in conjunction with the treatment process. *Environ. Technol.* 22, 639–645.

PARKIN G. F. and McCARTY P. L. (1981b) Production of soluble organic nitrogen during activated sludge treatment. *J. WPCF* 53(1), 99±112.

PAVLOSTATHIS, S.G., GIRALDO-GOMEZ, E. (1991). Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, v.24, n.8, p.35-59.

POHLAND, F. G. and Harper S.R., Critical review and summary of leachate and gas production from landfills, EPA/600/2-86/073, PB86-240181, 1986.

POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Brasil. [Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010]. Política nacional de resíduos sólidos [recurso eletrônico]. – 2. ed. – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012. 73 p. – (Série legislação ; n. 81).

POSTMA, T. & STROES, J. A. P. (1968) Lipid screening in clinical chemistry. *Clin. Chim. Acta*, v.22, 569-578, 1968.

PROSAB 5. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. 3-Resíduos sólidos. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

RAUTENBACH, R., Mellis, R., 1994. Waste water treatment by a combination of bioreactor and nanofiltration. *Desalination* 95, 171–188.

RAY, C; CHAN, P.C. Heavy metals in landfill leachate. *International Journal of Environmental Studies*, v.27, p.225-237, 1986.

Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011- *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.*

REINHART, D.R. and Grosh, C.J., Analysis of Florida MSW landfill leachate quality, Florida Center for Solid and Hazardous Management, Gainesville, FL, 1998.

RITTMANN B. E., BAE W., NAMKUNG E. AND LU C. J. (1987) A critical evaluation of microbial product formation in biological processes. *Wat. Sci. Technol.* 19, 517-528.

RIVAS, F.J., Beltran, F., Carvalho, F., Acedo, B., Gimeno, O., 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation _ flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard. Mater. B* 116, 95–102.

ROBINSON, H.D., The technical aspects of controlled waste management. A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill sites. Report for the UK Department of the Environment. Waste Science and Research, Aspinwall & Company, Ltd., London, UK, 1995.

SAUNDERS F. M. AND DICK R. I. (1981) Effect of mean-cell residence time on organic composition of activated sludge effluents. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 53, 201-215.

SCHULTEN, H.R. e SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. *Soil Science*, Baltimore, v.162, p.115-130. 1997.

SILVA,A.C., TRATAMENTO DO PERCOLADO DE ATERRO SANITARIO E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO EFLUENTE BRUTO E TRATADO.Rio de Janeiro. COPPE/UFR, 2002.

SPRANG,P.;JANSSEN,C.; SABAYASACHI,M.; BENIJTS,F.;PERSONE,G.;“Assessment of ammonia toxicity in contaminated sediments of the upper scheldt(belgium): tre development and application of toxicity identification evaluationprocedures”, *Chemosphere*, vol. 33, pp. 1967–1974, 1996

STEVENSON, J.F. Humus chemistry - Genesis, composition, reactions. 2. ed. John Wiley & Sons, 496p. New York, 1994.

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

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL S.A. *Integrated solid waste management - engineering principles and management issues*. McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-063237-5, 978p., 1993.

TREBOUET, D., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., Quemeneur, F., 2001. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. *Water Res.* 35, 2935–2942.

TRUSSEL, R.P. 1972 The percent un-ionized ammonia in aqueous ammonia solutions at different pH level and temperatures. *J. Fish. Res. Board Can.*, 29:10

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Technical Support Document for Water Quality-Based Toxic Control. Washington D.C., EPA, 1985, 74p.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. Washington, DC: USEPA, 2002. 266p (EPA/821-R-02-012).

UYGUR, A., Kargı, F., 2004. Biological nutrient removal from pretreated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management* 71, 9–14.

VAN LEEWEN, C. J. Short-term toxicity testing. In: KRUIF, H. A. M; ZWART, D.; VISWANATHAN, P. N. RAY, P.K. Eds. *Manual on Aquatic Ecotoxicology*. 332 p. 1988.

VON SPERLING, Marcos. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Volume 1: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996.

WANG, F., El-Din, M.G., Smith, D.W., 2003. Oxidation of aged raw landfill leachate with O₃ only and O₃/H₂O₂: treatment efficiency and molecular size – a review. *J. Environ. Sci.* 2, 413–427.

WEISHAAR, J., Aiken, G.R., Bergamaschi, B., Fram, M., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4702–4708.

WU Y., Zhou s., Ye X., Chen D., Zheng K, Qin F, 2011. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. *Process Saf. Environ. Prot.* 89. 112 120

YOON, J., Cho, S., Cho, Y., Kim, S., 1998. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Sci. Technol.* 38, 209–214.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V.; LICHTIG, J. *Química Nova*, v. 21, n.6, São Paulo, 1999.

ZEHNDER, A. J. B., Ingvorsen K., and Marti, T., *Microbiology of methane bacteria*, in *Anaerobic Digestion*, D. E. Hughes, D. A., et al., Eds., Elsevier Biomedical Press B.V., Amsterdam, The Netherlands, 45, 1982.

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

Endereços Eletrônicos consultados

<http://www.rio.rj.gov.br/web/comlurb/exibeconteudo?article-id=2408276>

<http://www.armazemdedados.rio.rj.gov.br/>

ANEXO A

Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto nas 2 etapas de monitoramento.

Lixiviado Bruto									
pH	Condutividade	Alcalinidade	DQO	COT	N-NH3	SH	Lipídeos	PTNS	Carboidratos
8,4	23,7	6904	3009,00	1375	1370	2093,33	84,6	2155,8	105,54
8,6	26,3	7507	2882,00	1486	1200	2268,33	84,67	2291,4	133,83
8,6	19,5	6877	2978,60	1347	1510	2436,67	76,4	2327,4	124,2
8,7	18,8	7093	2829,3	1002	1115	2521,67	92,93	2049,6	140,99
9,0	18,7	9353,0	2922,3	829,1	2017,2	2286,67	50,8	2504,8	142,37
9,0	18,9	9276,0	3387,0	1237,0	2012,2		60,2		126,2
9,0	17,7	8848,0	3401,5	1134,0	1749,0		50,7		154,7
9,0	9,4	8575,0	4031,0	1125,0	1788,4		60,5		161,4
9,0	10,3	7650,0	3810,5	843,6	1561,3		50,9		139,7
9,0	17,0	5875,0	3271,5	913,4	1320,4		20,8		156,3
8,0	10,9	6903,8	2487,0	1150,0	1270,7		50,3		85,9
8,5	16,8	8085,0	2926,0	660,0	1742,9		20,8		141,5
9,5		7271,3	2745,0	544,3	1428,2		30,1		144,6
9,0		8074,5	2248,0	1467,0	1777,7		20,3		145,7
			2569,6						128,5

ANEXO B

Parâmetros físico-químicos do efluente do processo primário (físico-químico) nas 2 etapas de monitoramento.

Efluente Físico-químico									
Alcalinidade	Condutividade	pH	DQO	COT	N-NH3	SH	Lipídeos	PTNS	Carboidratos
6825	22,3	12,7	1820,00	560,9	350	815	45,7	733,53	38,47
5696	23,2	13,11	1766,00	550,9	210,4	663,33	39,7	561,04	38,9
4042	9,8	12,8	1697,30	484,2	455	746,67	41,6	627,58	34,88
3990	14,6	12,83	1883	532,4	939,3	733,33	40,93	653,96	50,44
4638,0	10,0	10,0	1614	581,7	923,0	773,33	30,8	647,03	60,83
4996,0	9,9	9,0	2416,0	647,3	831,0		30,0		49,9
5314,0	9,3	10,0	2415,0	711,3	806,8		30,4		56,0
4818,0	9,0	10,0	2322,5	672,7	256,6		30,1		52,9
3049,0	15,7	10,0	2646,0	456,9	1189,0		30,4		72,1
6075,0	9,5	12,0	2160,0	614,3	1125,5		20,5		48,0
6300,0	10,2	12,0	1613,0	486,1	1482,1		30,1		40,5
8804,3	10,0	12,5	1622,5	398,6	1320,7		20,5		49,6
7271,3		14,0	1720,0	478,0	1690,8		10,7		55,2
7297,5		13,0	1607,5				10,8		34,3
			1980,0						35,0

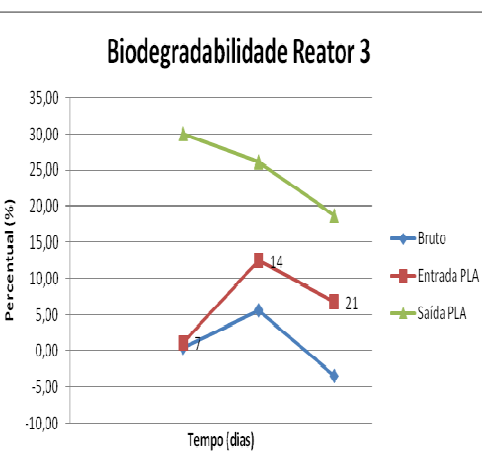
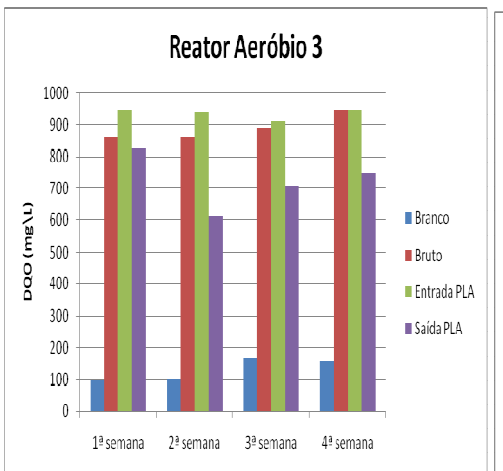
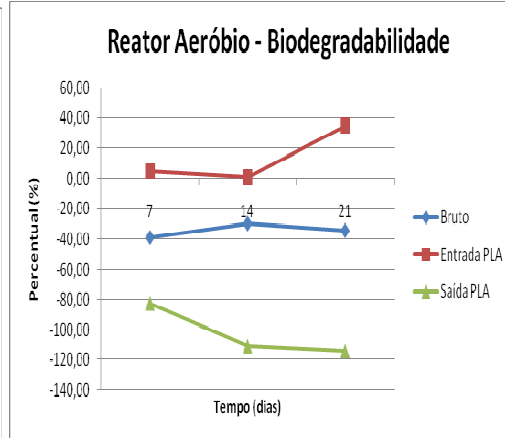
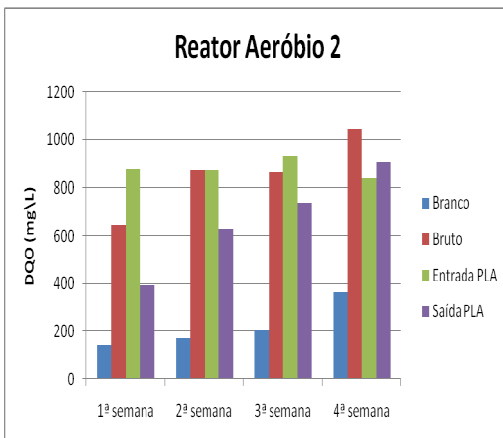
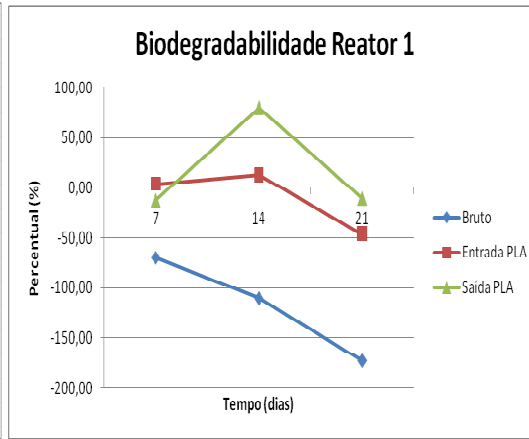
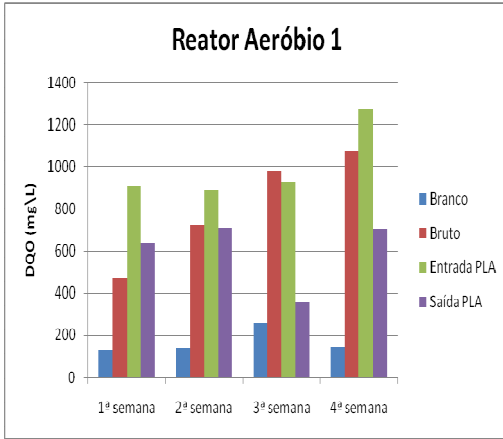
ANEXO C

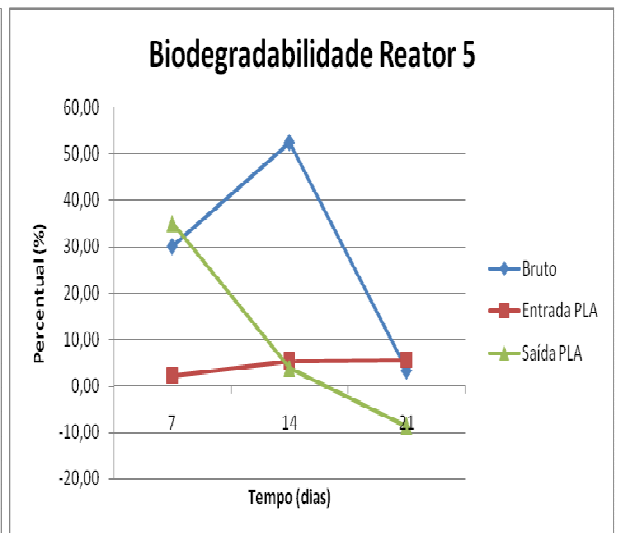
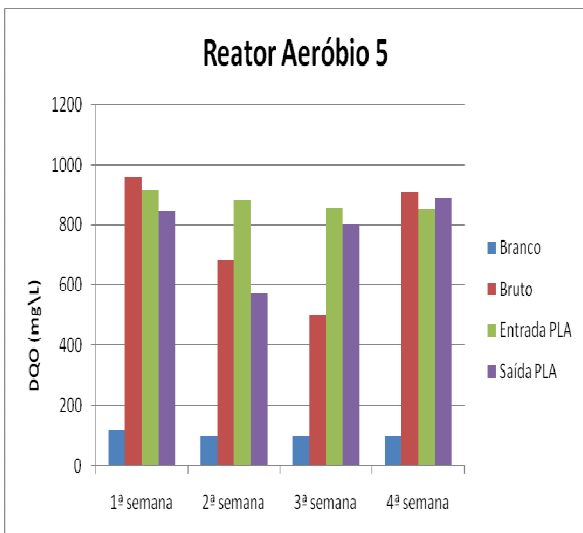
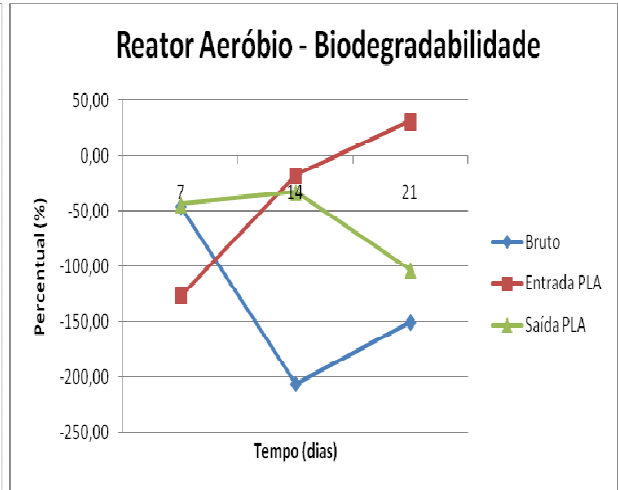
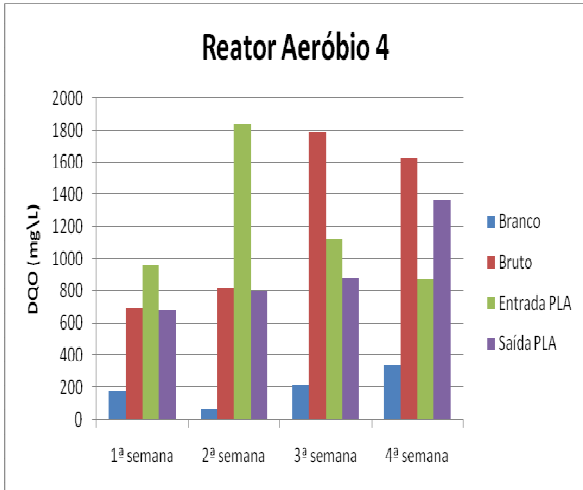
Parâmetros físico-químicos do efluente do processo secundário (PLA) nas 2 etapas de monitoramento.

Efluente PLA										
Condu	Alcali	pH	DQO		COT	N-NH3	SH	Lipídeos	PTNS	Carboidratos
14,6	200	6,7	1553,00	14,67	171,3	217,52	583,33	51,9	435,8	506,1
21,4	703	6,6	1715,00	2,89	311,6	34,3	468,33	46,6	362,8	857,76
9,7	131	7,23	1663,00	2,02	504	115	568,33	48,93	456,39	833,87
9,6	118	6,7	1666,5	11,50	484,8	65,5	533,33	49,73	383,75	718,05
9,6	131	7,09	1474	8,67	293,1	153,2	423,33	20,2	429,98	456,7
9,3	446,0	7,0	1844,0	23,68	554,5	156,7		80,6		457,0
9,2	1170,0	8,0	1785,0	26,09	494,6	118,6		40,5		451,7
8,8	265,0	7,0	2115,0	8,93	580,3	37,7		30,6		255,1
8,9	136,0	7,0	1546,0	41,57	531,8	457,2		30,3		104,0
15,0	1361,0	8,0	1285,5	40,49	398,4	239,0		20,5		359,8
9,8	175,0	7,0	1454,0	9,86	376,1	208,9		30,5		146,7
9,6	26,3	5,0	984,5	39,32	280,8	383,2		30,5		1027,0
	315,0	7,0	1633,0	5,06	353,5	271,8		30,5		1534,4
	7665,0	7,9	1275,0	20,68	341,0			20,5		1794,6
	504,0	8,4	1508,6	23,81	450,6					

ANEXO D

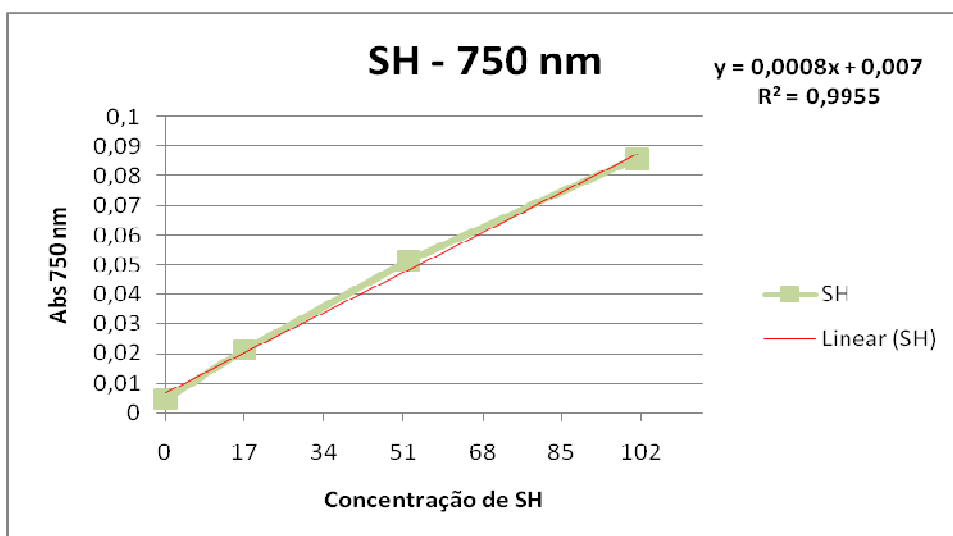
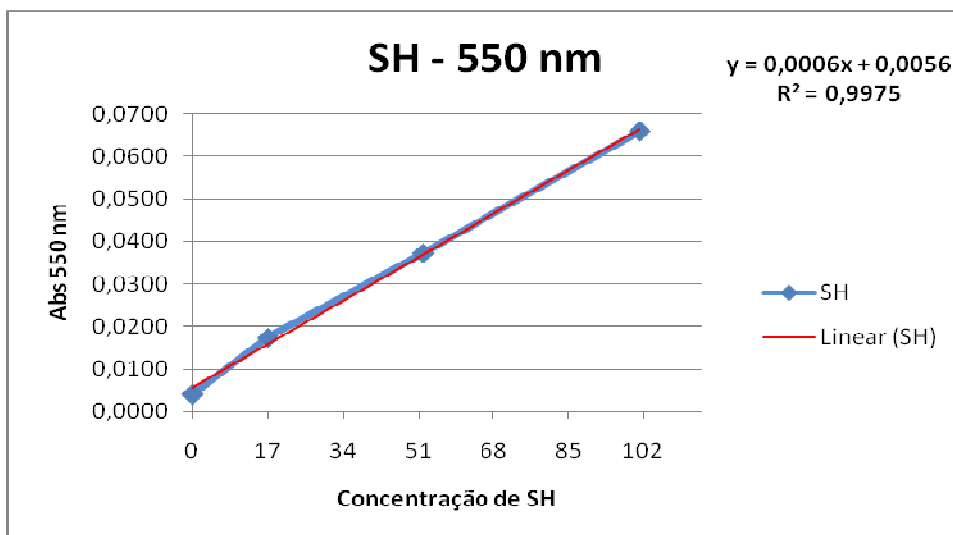
Gráficos referentes aos valores de DQO nos reatores aeróbios e seus respectivos percentuais de biodegradabilidade.





ANEXO E

Curvas de Calibração construídas para a absorvância de SH.



ANEXO F

Curvas de Calibração construídas para a absorbância de proteínas.

