

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS
AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE TOXICIDADE
DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Beatriz Gasparini Reis

Belo Horizonte

2014

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS
AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE TOXICIDADE DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Beatriz Gasparini Reis

Beatriz Gasparini Reis

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS
AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE TOXICIDADE DE
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Profa. Dra. Miriam Cristina dos Santos Amaral

Co-Orientador: Profa. Dra. Liséte Celina Lange

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

R375a Reis, Beatriz Gasparini
Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção
de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário [manuscrito] / Beatriz
Gasparini Reis. — 2014. ix, 152 f., enc.: il.

Orientadora: Miriam Cristina dos Santos Amaral.
Coorientadora: Liséte Celina Lange.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas
Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 129-152.

Bibliografia: f. 118-128.

1. Meio ambiente - Teses. 2. Aterro sanitário - Teses. I.
Amaral, Miriam Cristina dos Santos. II. Lange, Liséte Celina. III.
Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV.
Título.

CDU: 628

(043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me conduzido até aqui, por me guiar e iluminar os meus dias.

Às minhas orientadoras, profas. Miriam e Liséte, por acreditarem no meu potencial e ter estado ao meu lado durante toda essa caminhada. Por todos os ensinamentos, conselhos, confiança, amizade e por serem grandes exemplos tanto de pessoas como profissionais.

Às profas. Camila, Mônica e Sílvia, por também estarem sempre presente, pela colaboração, apoio, incentivo e também por serem grandes exemplos para mim.

À banca examinadora, pela prontidão com que aceitaram o convite e por terem se disponibilizado a avaliar essa dissertação.

Às queridas Luiza e Amanda, que foram essenciais para a conclusão desse trabalho. Por toda a dedicação, boa vontade, perseverança, paciência, compreensão, esforço e amizade.

A todos os amigos do laboratório, por toda a ajuda, apoio, treinamentos, colaboração e amizade. Não tenho palavras para agradecer a presença de vocês ao longo de toda essa caminhada, todo o companheirismo e cumplicidade. Sem vocês certamente essa caminhada não teria sido tão prazerosa. Agradeço especialmente à Mari, que acompanhou esse trabalho de perto, procurando sempre ajudar mesmo quando o tempo era impossível.

Às queridas amigas da pós, por toda a amizade e companheirismo. Em especial à Laura, pelos vários momentos em que estive presente, pelos conselhos e orientações; à Danusa, por toda sua solicitude e conselhos; à Raquel por compartilhar comigo todos os êxitos e anseios das análises de toxicidade; à Deborah pelos inúmeros socorros e discussões sobre estatística.

À profa. Adriana Okuma, pela colaboração, apoio e por nos permitir realizar as análises em seu laboratório.

À profa. Daniele Bila, por ter nos recebido com muito carinho e colaboração em seu laboratório. E às suas alunas Iara e Juliana, pelo treinamento, paciência e amizade.

Aos professores do Programa, que contribuíram para minha formação, com tantos conselhos e por serem exemplos para mim, e a todos os funcionários do Departamento pelo auxílio e apoio.

Ao prof. João Crespo, por ter me proporcionado a oportunidade de conhecer seu grupo de pesquisa e ter me recebido com tanto carinho e boa vontade; à toda a equipe da FCT da Universidade Nova de Lisboa, pelo carinho, colaboração, apoio, ensinamentos e amizade.

À profa. Teresa Crespo, por também ter me recebido com tanto carinho, e à sua equipe, por todos os ensinamentos e amizade.

Aos meus pais, por todo o apoio, pelo amor incondicional, por acreditarem na minha capacidade e me incentivarem sempre a seguir os meus sonhos. Por serem companheiros e grandes exemplos para mim, sempre. À minha irmã Luiza, por estar sempre ao meu lado, por ser uma grande amiga e sempre me dar forças. Às nossas meninas Jude, Pipa, Marie, Filó e Amora por encherem meus dias de amor e alegria. Ao Chico, por ser meu grande companheiro, amigo, exemplo de pessoa e profissional, por todo o incentivo, apoio, pelos conselhos e por todo o amor dedicado à mim.

A todos os familiares e amigos, que são essenciais em todos os dias da minha vida.

RESUMO

A complexa composição e natureza recalcitrante do lixiviado, intensificada com o envelhecimento dos aterros e ainda somado ao aumento da rigidez dos padrões de lançamento, representam um enorme obstáculo para o tratamento convencional, que não são mais eficazes no seu tratamento. BRM surgiram como uma alternativa promissora por serem sistemas compactos e modulares e representarem um sistema mais eficiente de degradação. Mas, devido às limitações do lodo bacteriano em degradar compostos refratários de lixiviado, leveduras e fungos podem ser utilizados em detrimento das bactérias. POA é também uma técnica promissora, uma vez que são capazes de oxidar compostos que os processos biológicos não são. A NF é uma técnica muito eficaz, geralmente usada no polimento do efluente e pode melhorar drasticamente a qualidade deste. A toxicidade é uma ferramenta importante, pois é consequência da interação de diferentes poluentes presentes no lixiviado, seus efeitos sinérgicos e antagonistas e diferentes propriedades físico-químicas, fornecendo então muito mais informações sobre a qualidade do lixiviado do que análises físico-químicas isoladamente. Neste estudo, o lixiviado de um aterro sanitário de Minas Gerais (Brasil) foi submetido a três rotas diferentes usando BRM, BRML e FMF. Ambos os biorreatores são precedidos de uma etapa de *air stripping* e todas as rotas têm uma fase de polimento final com membrana de NF. Performances foram avaliadas utilizando análises físico-químicas e testes de toxicidade. Todas as rotas mostraram altas taxas de remoção. Quando comparados individualmente, a rota do BRML mostrou maiores eficiências de remoção do que a rota de BRM para a maioria dos parâmetros de análise, mas desempenho semelhante à rota de FMF. Ambas as rotas de biorreatores apresentaram um aumento de nitritos e nitratos. Para a toxicidade, apenas as rotas de BRM e FMF foram capazes de alcançar a completa remoção de toxicidade. A rota do BRML mostrou um efluente final com alta toxicidade e as análises físico-químicas não explicam esses resultados. A identificação de compostos mostra que há uma ampla gama de compostos no lixiviado bruto e que outros são ainda produzidos nas etapas de tratamento secundário. A toxicidade desses compostos, isoladamente, não explica os resultados encontrados, mas os efeitos resultantes das interações entre eles podem elucidar melhor as verdadeiras causas da toxicidade. Dessa forma, ressalta-se a importância dos ensaios de toxicidade na avaliação de tratamentos de efluentes. A toxicidade nem sempre segue o mesmo padrão de remoção dos parâmetros físico-químicos. As estratégias de tratamento não devem ser eficazes apenas em alcançar os padrões físico-químicos necessários, mas a remoção de toxicidade também.

ABSTRACT

The complex composition and recalcitrant nature of the leachate, enhanced with aging landfills and also added to stricter standards for its disposal, represents a huge obstacle to barrier for the conventional treatment, that are no more effective on leachate treatment. MBR came as a promising alternative as they are compact and modular systems and represent a more efficient system of degradation. But due to limitations of bacteria sludge on degrading leachate's refractory compounds, yeasts and fungi has been used instead of bacteria. AOP are also a promising technique as it is capable of oxidizing compounds that biological treatment are not. NF is a very effective technique generally used on effluent polishing and it can drastically improve effluent quality. Toxicity is an important tool as it's consequence of the interaction of different pollutants presents on the leachate, its synergic and antagonist effects and different physicochemical properties, providing then much more information on the quality of leachate than physicochemical analyses alone. In this study, leachate of a 5 years old landfill of Minas Gerais (Brazil) was submitted to three different routes using MBR, yeast MBR (YMBR) and Fenton-microfiltration (FMF). Both MBR routes have an air-stripping stage before the MBR and all routes have a final polishing stage using NF membrane. Performances were evaluated, using physicochemical analyses and toxicity tests. All routes showed high removal rates. When compared individually, YMBR route has shown high removal efficiency than the MBR route for most of the parameters analyzes, but similar performance to FMF route. Both bioreactors routes showed an increase of nitrites and nitrates. For toxicity, only MBR and FMF routes were capable of achieving complete removal of toxicity. The YMBR route showed a final effluent with high toxicity and physicochemical analyzes do not explain these results. The identification of compounds shows that there is a wide range of compounds in the raw leachate and still others are produced in the secondary treatment steps. The toxicity of these compounds alone do not explain the results, but the resulting effects of the interactions between them may further elucidate the true causes of toxicity. Thus, we emphasize the importance of toxicity testing in the evaluation of effluent treatment. Toxicity does not always follow the same pattern of removal of physical and chemical parameters. Treatment strategies should not only be effective in achieving the physico-chemical standards required but removal of toxicity as well.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO E DESAFIOS DE TRATAMENTO ASSOCIADOS	7
3.2 ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO	12
3.2.1 <i>Biorreatores com membranas (BRM)</i>	12
3.2.2 <i>Processos Oxidativos Avançados</i>	16
3.2.3 <i>Polimento por nanofiltração</i>	19
3.2.4 <i>Toxicidade</i>	19
3.2.5 <i>Identificação de compostos</i>	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 AMOSTRAGEM	32
4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	34
4.2.1 <i>Air stripping</i>	34
4.2.2 <i>Biorreatores com membranas</i>	34
4.2.3 <i>Sistema Fenton-Microfiltração</i>	36
4.2.4 <i>Nanofiltração</i>	37
4.2.5 <i>Limpeza das membranas</i>	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	38
4.3.1 <i>Análises físico-químicas</i>	38
4.3.2 <i>Toxicidade aguda</i>	39
4.3.3 <i>Identificação de compostos</i>	41
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	43
4.5 ESTIMATIVA PRELIMINAR DE CUSTOS	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO.....	48
5.2 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS ROTAS ANALISADAS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO	50
5.2.1 <i>Parâmetros físico-químicos</i>	50
5.2.2 <i>Remoção de toxicidade</i>	82
5.2.3 <i>Adequação à legislação</i>	88
5.2.4 <i>Identificação de compostos</i>	91
5.3 ESTIMATIVA PRELIMINAR DE CUSTOS	108
5.4 COMPARATIVO ENTRE ROTAS	111
6 CONCLUSÕES.....	115
RECOMENDAÇÕES	117
REFERÊNCIAS	118
APÊNDICE I	130
APÊNDICE II.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Principais fatores associados à composição do lixiviado de aterro sanitário.....	1
Figura 4.1 - Fotos aéreas do Aterro Sanitário de Macaúbas: a) células de aterramento e b) demais instalações do aterro sanitário. Fonte: Google Earth	32
Figura 4.2 - Etapas das três rotas analisadas para o tratamento do lixiviado	33
Figura 4.3 - Fotografia da planta-piloto instalada no aterro sanitário: a) tanque de <i>air stripping</i> ; b) tanque biológico; c) BRM; d) tanque de permeado; e) módulos de membranas de nanofiltração.	33
Figura 4.4 - Fotografia do BRM levedura: a) tanque de alimentação; b) BRM; c) tanque de permeado	35
Figura 4.5 – Sistema de Nanofiltração: a) módulo espiral de membrana de Nanofiltração NF90 DowFilmtech, e b) sistema de nanofiltração, vista frontal.	37
Figura 4.6 - Etapas da análise estatística realizadas nesse trabalho.	44
Figura 5.1 - Gráficos box-plot e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas a um nível de significância de 0,05 das etapas de tratamento secundário para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto alcalinidade, nitrito e nitrato.	53
Figura 5.2 - Gráficos box-plot e resultados do teste U de Mann-Whitney a um nível de significância de 0,05 das etapas de tratamento BRM e BRML para nitrito e nitrato, e das etapas de BRM e FMF para alcalinidade.....	54
Figura 5.3 - Cor do efluente de cada etapa das três rotas de tratamento estudadas, LB: Lixiviado bruto; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.	56
Figura 5.4 - Perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>stripping</i> ; BRM: BRM; BRM-NF: nanofiltração após BRM.....	58
Figura 5.5 - Perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRML: BRM levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.....	63
Figura 5.6 - Gráficos box-plot e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas a um nível de significância de 0,05 das etapas de nanofiltração após BRM, BRM inoculado com levedura e sistema Fenton-microfiltração para os parâmetros físico-químicos	

estudados, exceto nitrito e nitrato. BRM: BRM de lodo bacteriano; BRML: BRM inoculado com levedura; FMF: sistema Fenton-microfiltração.	69
Figura 5.7 - Gráficos box-plot e resultados do teste U de Mann-Whitney a um nível de significância de 0,05 das etapas de nanofiltração após BRM e BRML para nitrito e nitrato...	70
Figura 5.8 – Gráficos dos valores de gama (a) e inibição de luz (b) para a bactéria <i>Aliivibrio fischeri</i> plotados a partir dos resultados dos testes de sensibilidade com ZnSO ₄ .7H ₂ O. Os limites inferior e superior estipulados pela NBR 15411-3 (BRASIL, 2006) são representados pelas linhas tracejadas vermelhas.	83
Figura 5.9 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: nanofiltração após BRM.	85
Figura 5.10 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRML. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.	86
Figura 5.11 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do sistema FMF. LB: lixiviado bruto; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.	87
Figura 5.12 – Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto, permeado do BRM, BRML e FMF.	101
Figura 5.13 – Espectro da análise de infravermelho do permeado do BRM, BRML e FMF.	102
Figura 5.14 - Espectro da análise de infravermelho do permeado da nanofiltração após o BRM (BRM-NF) e o BRML (BRML-NF).	103
Figura 5.15 – Relação de classes de compostos presente nos efluentes: LB: Lixiviado bruto; BRM: BRM com lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após FMF. Ác. Carbox.: Ácido carboxílico; Hidroc.: Hidrocarboneto; Hidroc. Arom.: Hidrocarboneto aromático.	105
Figura 5.16 - Relação da categoria de gastos anuais e sua respectiva participação (em %) nos gastos anuais totais.	109
Figura I.0.1 - Perfil das formas de nitrogênio (valores médios) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>stripping</i> ; BRM: BRM; BRM-NF: nanofiltração após BRM, utilizando dados médios.	131

Figura I.0.2 - Perfil das formas de nitrogênio (valores médios) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRML: BRM levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML, utilizando dados médios.....	132
Figura I.0.3 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: nanofiltração após BRM.....	132
Figura I.0.4 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRML. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós- <i>air stripping</i> ; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.....	133
Figura I.0.5 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do sistema FMF. LB: lixiviado bruto; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.....	133
Figura II.0.1 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=3,0.....	142
Figura II.0.2 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=7,0.....	142
Figura II.0.3 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=10,0.....	143
Figura II.0.4 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=3,0.....	143
Figura II.0.5 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=7,0.....	144
Figura II.0.6 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=10,0.....	144
Figura II.0.7 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=3,0.....	145
Figura II.0.8 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=7,0.....	145
Figura II.0.9 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=10,0.....	146
Figura II.0.10 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=3,0.....	146
Figura II.0.11 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=7,0.....	147
Figura II.0.12 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=10,0.....	147
Figura II.0.13 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=3,0.....	148
Figura II.0.14 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=7,0.....	148
Figura II.0.15 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=10,0.....	149
Figura II.0.16 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=3,0.....	149
Figura II.0.17 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=7,0.....	150
Figura II.0.18 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=10,0.....	150
Figura II.0.19 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=3,0.....	151
Figura II.0.20 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=7,0.....	151

Figura II.0.21 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=10,0. 152

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características de lixiviados novos, intermediários e antigos.	8
Tabela 3.2 - Variação das características de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros	9
Tabela 3.3 - Exemplos de organismos utilizados nos testes de toxicidade	21
Tabela 3.4 - Valores de limites de toxicidade aguda (expressos em FT) para os organismos <i>Aliivibrio fischeri</i> e <i>Daphnia magna</i> , relativos a diferentes tipos de efluentes.....	29
Tabela 4.1 - Condições operacionais dos biorreatores avaliados nesse estudo.	36
Tabela 4.2 - Condições operacionais do sistema Fenton-Microfiltração.	36
Tabela 4.3 - Métodos padronizados utilizados para caracterização físico-química das amostras	39
Tabela 4.4 - Condições operacionais de análise do equipamento GC-MS.....	43
Tabela 4.5 – Itens considerados na estimativa preliminar de custos e seus respectivos valores.	47
Tabela 5.1 – Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e toxicidade (para <i>A.</i> <i>fischeri</i>) do lixiviado bruto coletado no período de Agosto a Outubro de 2012 e Julho a Agosto de 2013.....	48
Tabela 5.2 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico- químicos no lixiviado bruto e lixiviado pós- <i>air stripping</i> , eficiência de remoção do <i>air</i> <i>stripping</i> e resultado do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.....	51
Tabela 5.3 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico- químicos no lixiviado pós- <i>air stripping</i> e permeado do BRM, eficiência de remoção do BRM e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.	55
Tabela 5.4 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico- químicos no lixiviado pós- <i>air stripping</i> e permeado do BRML, eficiência de remoção do BRML e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.	61
Tabela 5.5 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico- químicos no lixiviado bruto e permeado do sistema FMF, eficiência de remoção do sistema de FMF e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.	66
Tabela 5.6 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico- químicos no permeado do BRM e permeado na nanofiltração após BRM, eficiência de remoção da nanofiltração e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.	71

Tabela 5.7 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após BRM e eficiência de remoção global da rota de tratamento.	72
Tabela 5.8 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico-químicos no permeado do BRML e da nanofiltração após BRML, eficiência de remoção da nanofiltração e resultados do teste de Wilcoxon com um nível de significância de 0,05.	75
Tabela 5.9 – Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após BRML e eficiência de remoção global da rota de tratamento.	76
Tabela 5.10 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado do sistema FMF eficiência de remoção do sistema de FMF e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.	79
Tabela 5.11 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após sistema FMF e eficiência de remoção global da rota de tratamento.....	80
Tabela 5.12 - Concentrações e eficiências de tratamento observadas nas rotas estudadas para os parâmetros DQO e nitrogênio amoniacal e limites permitidos e requeridos pela Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG 01/ 2008 (MINAS GERAIS, 2008).	89
Tabela 5.13 - Toxicidade aguda para <i>A. fischeri</i> observada nos efluentes após cada etapa de tratamento e limite de toxicidade aguda permitido (FATMA,2002).....	90
Tabela 5.14 - Parâmetros básicos para água de reuso Classe 2 (FIESP, 2005).....	91
Tabela 5.15 - Resultados do teste de extração para cada solvente estudado, considerando a ocorrência de separação de fases e formação de emulsão.	91
Tabela 5.16 – Comparativo da estimativa preliminar de custos das três rotas de tratamento estudadas considerando investimentos iniciais, custos anuais e custo do tratamento.	108
Tabela 5.17 – Tabela comparativa de rotas de tratamento com valores de média e mediana da concentração dos parâmetros físico-químicos e valores de pH e toxicidade para todos os efluentes estudados, eficiência de cada etapa de tratamento e eficiência global das rotas de tratamento.	112
Tabela I.0.1 – Teste de Normalidade Shapiro-Wilk a um nível de significância de 0,05, para todos os parâmetros analisados, de todas as etapas de tratamento estudadas.....	131

Tabela II.0.1 - Relação dos compostos orgânicos identificados pela análise de GC-MS para as etapas das três rotas de tratamentos estudadas.....	135
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR	Association Française de Normalisation
ANOVA	Análise de Variância
APHA	American Public Health Association
AST	Lixiviado pós- <i>air stripping</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Work Association
BRM	Biorreator com membranas
BRM-NF	Nanofiltração após biorreator com membranas de lodo bacteriano
BRML	BRM inoculado com levedura
BRML-NF	Nanofiltração após biorreator com membranas inoculado com levedura
CE50	Concentração efetiva mediana
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CL50	Concentração letal mediana
Co	Cobalto
Cr (VI)	Cromo VI (hexavalente)
Cu	Cobre
Da	Dalton
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DIN	Deutsches Institute for Normung
DQO	Demanda química de oxigênio
EG	Eficiência global
ETE	Estação de tratamento de esgoto
eV	Elétron-volt
Fe	Ferro
FeSO ₄	Sulfato de ferro II
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
FMF	Fenton- microfiltração
FT	Fator de toxicidade

GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
g/L	Gramas por litro
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
Hidroc. Arom.	Hidrocarboneto Aromático
ISO	International Organization of Standardization
IV	Infravermelho
kg	Quilograma
kg/m	Quilograma por metro
kgO ₂ /kgDQO	Quilograma de oxigênio por quilograma de demanda química de oxigênio
kgO ₂ /kWh	Quilograma de oxigênio por quilowatt-hora
kW	Quilowatt
kWh	Quilowatt-hora
kWh/m ³ ar	Quilowatt-hora por metro cúbico de ar
LB	Lixiviado bruto
L/h.m ²	Litro por hora metro quadrado
LPM	Litros por minuto
µm	Micrometro
µS/cm ²	Microsiemens por centímetro quadrado
m ²	Metro quadrado
m ³ /h	Metro cúbico por hora
MF	Microfiltração
mg/L	Miligrama por litro
min	Minuto
mL	Mililitro
Mo	Molibdênio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira

NF	Nanofiltração
NH ₄ ⁺	Íons amônio
Ni	Níquel
OECD	Organization for Economic Co-Operation and Development
OH	Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processo oxidativo avançado
PROSAB	Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
PSM	Processos de separação por membranas;
rpm	Rotações por minuto
RSU	Resíduos sólidos urbanos;
R\$/m ³	Reais por metro cúbico
s	Segundo
Sr	Estrôncio
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TIE	Toxicity Investigation and Evaluation
UT	Unidade tóxica
UT(a)	Unidade tóxica aguda
V	Volt
Zn	Zinco
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de zinco heptahidratado

1 INTRODUÇÃO

Os aterros sanitários representam a principal solução para a destinação final dos resíduos sólidos urbanos na maioria dos países em desenvolvimento (CASTILHOS JR *et al.*, 2003). Porém, essa prática leva à geração de grandes volumes de poluentes como o lixiviado, de grande potencial poluidor e que, quando não tratados, podem contaminar solos e corpos d'água.

Além de conter compostos recalcitrantes, tóxicos e alta carga orgânica, a composição do lixiviado é também bastante diversificada. Ela pode variar de acordo com diversos fatores, como clima, sazonalidade, tipo de resíduo aterrado, características do solo, idade do aterro, entre outros, o que dificulta ainda mais seu processo de tratamento (DERCO *et al.*, 2010) (**Figura 1.1**). Dessa forma, a adoção de técnicas combinadas, qualificadas para o tratamento de efluentes que variam sua composição ao longo do tempo vem sendo a opção mais procurada (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006).



Figura 1.1 – Principais fatores associados à composição do lixiviado de aterro sanitário

O envelhecimento dos aterros, aliado ao aumento da rigidez dos parâmetros de lançamento de efluentes, faz com que os tratamentos convencionais não sejam mais suficientes para alcançar o nível de remoção necessário (RENOU *et al.*, 2008), principalmente no caso de lixiviados com características refratárias. Uma alternativa para este tipo de efluente são os tratamentos baseados em técnicas avançadas, tanto por processos biológicos conjugados com processos de separação por membranas (PSM), tais como os biorreatores com membranas (BRM), quanto por processos físico-químicos, tais como os processos oxidativos avançados (POA) conjugados ou não com PSM, ou PSM como polimento. O emprego destas técnicas apresenta-

se como um processo promissor no campo de tratamento de lixiviados, visando não só o enquadramento do efluente, mas também o reúso da água.

Os biorreatores com membranas (BRM) são associações de reatores biológicos com micro ou ultrafiltração. São sistemas compactos e modulares que podem operar com elevada concentração de biomassa e idade do lodo bacteriano, resultando em um sistema de degradação biológica mais eficaz (JUDD, 2006; RENOUE *et al.*, 2008; AHMED e LAN, 2012). Os BRM proporcionam assim um efluente de melhor qualidade, se comparado aos biorreatores convencionais, além de eliminarem flutuações drásticas percebidas na concentração de sólidos suspensos dos efluentes tratados por biorreatores sem membranas (LAITINEN *et al.*, 2006). BRM já foram utilizados no tratamento de lixiviado, alcançando cerca de 90% de remoção de matéria orgânica (RENOUE *et al.*, 2008).

Contudo, o lodo bacteriano apresenta limitações com relação à degradação dos compostos recalcitrantes do lixiviado. Uma alternativa é o BRM com inoculação de leveduras. Os fungos e leveduras apresentam alta capacidade de quebra e assimilação de poluentes de difícil degradação (HARMS *et al.*, 2011) e podem ser promissores no tratamento de lixiviado (WICHITSATHIAN *et al.*, 2004). Vários gêneros de leveduras, como *Candida*, *Rhodotorula*, *Yarrowia*, *Hansenula* e *Saccharomyces*, têm sido descritos como capazes de degradar compostos orgânicos complexos (HARMS *et al.*, 2011), fazendo com que estes organismos se mostrem ainda mais promissores no tratamento de lixiviado.

Os POA são processos de oxidação rápida e não seletiva via radicais livres, principalmente radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e também representam uma técnica promissora no tratamento de lixiviado. Esses sistemas têm a capacidade de oxidação de compostos que outros processos, como por exemplo, processos biológicos, não são capazes (MECOZZI *et al.*, 2006). O tratamento de lixiviado por POA se justifica pela presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e baixa biodegradabilidade desse efluente, o que dificulta e muitas vezes impossibilita o tratamento biológico.

O POA empregando reagente de Fenton utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons de ferro, sendo considerado o POA de melhor custo-benefício (DENG e ENGLEHARDT, 2006). Esse processo tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de lixiviado, tanto na remoção de cor quanto de compostos orgânicos e tóxicos (DENG e ENGLEHARDT, 2006; CASSANO *et al.*, 2011).

No POA a oxidação dos compostos orgânicos pode ser completa, produzindo gás carbônico e água, ou parcial. Essa última leva à formação de produtos intermediários ou subprodutos da reação, podendo aumentar a biodegradabilidade dos poluentes (BILA *et al.*, 2005), mas também levar à formação de espécies tóxicas. Um dos principais entraves da utilização de POA no tratamento de efluentes é a possível formação de compostos indesejáveis, que podem apresentar toxicidade maior que os compostos originais. Além disso, oxidantes residuais, como o peróxido de hidrogênio, também podem ser causadores de toxicidade (GOTVAJN *et al.*, 2011).

Os POA podem ser conjugados com PSM a fim de otimizar o sistema. Moravia *et al.* (2013) utilizaram Fenton conjugado com microfiltração (MF) no tratamento de lixiviado e observaram que essa conjugação apresenta diversas vantagens. Uma vez que dispensa a etapa de decantação utilizada na separação do lodo, diminui drasticamente o tempo de tratamento, além de apresentar maior eficiência de remoção de poluentes, por oferecer tratamento complementar. Isso melhora a qualidade do efluente e permite economia de área para a implementação da planta de tratamento. Mesmo assim, o tratamento de lixiviado apenas pelo sistema Fenton-MF não foi suficiente para enquadrar o efluente aos padrões de lançamento vigente, sugerindo a necessidade de um pós-tratamento.

A tecnologia de nanofiltração (NF) oferece uma abordagem versátil que permite alcançar diferentes objetivos de tratamento, como controle de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos. De acordo com Marttinen *et al.* (2002), a nanofiltração é um método eficaz para a remoção de matéria orgânica de lixiviados, especialmente depois que passam por tratamento biológico.

A toxicidade é um parâmetro importante na avaliação da eficiência de processos de tratamento, uma vez que nem sempre acompanha o padrão de remoção dos parâmetros físico-químicos. É consequência da presença de inúmeros poluentes, sua biodisponibilidade, efeitos sinérgicos ou antagônicos e diferentes propriedades físico-químicas, dispensando a necessidade de se fazer suposições ou extrapolações. Os testes de toxicidade são, dessa forma, capazes de fornecer mais informação a respeito da qualidade do lixiviado do que testes físico-químicos isoladamente (MARTINNEN *et al.*, 2002; PIVATO e GASPARI, 2006).

Nas últimas décadas, as metodologias de avaliação de risco ecotoxicológico têm se tornando cada vez mais importante. Em particular, a avaliação de risco de poluentes provenientes do

lixiviado, devido ao elevado número de contaminantes e a falta de conhecimento acerca dos efeitos desses no meio ambiente (BADERNA *et al.*, 2011).

Testes de toxicidade são feitos com base na resposta de organismos aquáticos à exposição a contaminantes, comparado com um grupo controle (RIZZO, 2011). Diversos são os grupos de organismos utilizados para esses testes. A escolha do organismo a ser estudado depende de vários fatores, dentre eles a simplicidade do teste, as características dos organismos (*habitat*, sensibilidade, ciclo de vida, etc.), possível exigência legal e o objetivo do teste.

A *Aliivibrio fischeri* é uma bactéria marinha luminescente que tem sido usada como organismo indicador em testes de toxicidade desde 1979, com contínuos aperfeiçoamentos do procedimento (ARAÚJO *et al.*, 2005). Entre as vantagens desse teste pode-se citar o curto tempo de duração (minutos), baixo requerimento de volume de amostra (cerca de alguns mililitros) e de espaço físico e consumíveis. A sensibilidade da bactéria pode ser comparada à de peixes e do microcrustáceo *Daphnia magna* (PIVATO e GASPARI, 2006).

Uma vez que a toxicidade é dada por uma resposta biológica, não existe um sistema de monitoramento universal. Portanto, a fim de aumentar a confiabilidade dos bioensaios deve-se utilizar diferentes organismos representativos de diferentes grupos taxonômicos (OLLER *et al.*, 2010), preferencialmente do ambiente típico local.

Os testes de toxicidade são previstos pela legislação federal por meio da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece que o efluente não deve possuir potencial para causar efeito tóxico aos organismos do corpo receptor, exceto para corpos d'água em que as condições e padrões de qualidade previstos na CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos. E também pela legislação estadual, por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008), esclarece que possíveis interações entre substâncias e presença de contaminantes deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, entre outros, não podendo conferir às águas características capazes de causar alterações nos organismos presentes no corpo d'água nem restringir os usos preponderantes previstos para estes.

A identificação de compostos é uma importante ferramenta no estudo de tratamento de efluentes uma vez que pode auxiliar na escolha de processos de tratamento. Isso porque

possibilita focar na remoção de determinadas substâncias que apresentam toxicidade ou sejam refratárias, bem como evitar a disposição “in natura” de substâncias potencialmente tóxicas no ambiente (AMARAL, 2007).

O lançamento de efluentes tóxicos no meio ambiente acarreta, além de problemas ambientais severos, punição para os responsáveis. Dessa forma, a presença de toxicidade no efluente pode restringir e/ou impossibilitar tanto seu lançamento nos corpos d’água quanto seu reuso, e essa inconformidade é indesejada. Mesmo frente a esse cenário e com diversas ferramentas disponíveis, a análise da toxicidade nem sempre é contemplada nos estudos de tratamento de efluentes.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é analisar a eficiência de três diferentes rotas de tratamento contendo processos considerados avançados (BRM convencional, BRM inoculado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, e Fenton-Microfiltração, todos associados com Nanofiltração para polimento final) na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro. A toxicidade é um importante parâmetro a ser conjugado com os parâmetros físico-químicos tradicionais, uma vez que esses, isoladamente, não são suficientes para avaliar a qualidade dos efluentes.

Este trabalho traz grande contribuição para entendimento da remoção de toxicidade em sistemas de tratamento que empregam técnicas avançadas. A maior parte dos estudos que envolvem BRM e associação de Fenton com PSM focam nos parâmetros físico-químicos e condições operacionais (RENOU *et al.*, 2008), fazendo com que a remoção de toxicidade careça de análises. Geralmente, quando esse assunto é abordado, é tratado de maneira superficial, dando enfoque na toxicidade atribuída à amônia (AHMED e LAN, 2012). Dessa forma, esse estudo justifica-se por avaliar comparativamente a eficiência de diferentes técnicas avançadas promissoras no tratamento de lixiviado, envolvendo tanto PSM como POA, e utilizar a toxicidade como principal ferramenta de análise, além dos parâmetros físico-químicos convencionais.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Esse trabalho tem como principal objetivo avaliar a eficiência de três diferentes rotas de tratamento contendo processos considerados avançados (BRM, BRM inoculado com levedura e sistema Fenton-Microfiltração, associados com a Nanofiltração para polimento final) na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário.

2.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Avaliar a qualidade do lixiviado bruto e lixiviado após cada etapa das três rotas de tratamento em relação aos parâmetros físico-químicos e dados de toxicidade.
- Identificar os compostos presentes no lixiviado bruto e lixiviado após cada etapa das três rotas de tratamento e verificar se esses explicam a toxicidade apresentada pelas amostras tóxicas.
- Realizar uma estimativa preliminar de custos das três rotas estudadas e comparar os custos de tratamento e gastos associados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Considerações sobre as características do lixiviado e desafios de tratamento associados*

Os aterros sanitários consistem na principal solução para a destinação final dos resíduos sólidos urbanos. Sua simplicidade operacional e vantagens econômicas apresentadas justificam sua adoção na maioria dos países em desenvolvimento (CASTILHOS JR *et al.*, 2003). Porém, essa prática leva à geração de grandes volumes de poluentes como o lixiviado, de grande potencial poluidor e que, quando não tratado, pode contaminar solos e corpos d'água.

O lixiviado é um líquido escuro, mal cheiroso, com elevada carga orgânica, e conseqüentemente elevadas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), e muitas substâncias inorgânicas. Possuem ainda altas concentrações de nitrogênio amoniacal, compostos em solução e em estado coloidal, diversos tipos de poluentes, muitos recalcitrantes, diversas espécies de microrganismos e alta toxicidade. (ANDRADE, 2002; LANGE e AMARAL, 2009).

Por ser produto da degradação de uma ampla gama de resíduos (domésticos, comerciais e resíduos industriais mistos), o lixiviado consiste basicamente em uma mistura aquosa de quatro grupos distintos de poluentes: (a) material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários), (b) macro componentes inorgânicos (íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-), (c) metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), e (d) compostos orgânicos xenobióticos (como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas), presentes em concentrações relativamente baixas (CHRISTENSEN *et al.*, 1994 *apud* KJELDSEN *et al.*, 2002).

Além de conter compostos recalcitrantes, tóxicos e alta carga orgânica, a composição do lixiviado é também bastante diversificada. Ela pode variar de acordo com diversos fatores, como clima, sazonalidade, tipo de resíduo aterrado, características do solo, idade do aterro, entre outros, o que dificulta ainda mais seu processo de tratamento (DERCO *et al.*, 2010). A alta variabilidade da composição do lixiviado de acordo com o aterro e oscilações de vazão, que são influenciadas pelo regime de chuvas, são alguns dos desafios para o tratamento do lixiviado (LANGE e AMARAL, 2009).

A composição do lixiviado depende de todos os processos que ocorrem no aterro sanitário, químicos, físicos e biológicos. Esses exercem grande influência nas características do lixiviado e são, por sua vez, influenciados por diversos fatores. Qasim e Chiang (1994) dividem esses fatores em três grandes grupos:

- Fatores climatológicos e correlatos: regime de chuvas e precipitação pluviométrica anual, escoamento superficial, percolação da água da chuva, infiltração, evapotranspiração e temperatura;
- Fatores relativos aos resíduos: composição, densidade, tamanho e teor de umidade inicial;
- Fatores relativos ao tipo de operação: tratamento prévio dos resíduos (quando aplicável), processos de compactação, características do solo e características de permeabilidade, idade e profundidade do aterro.

Sendo assim, a composição do lixiviado não varia apenas de acordo com o local, mas em um mesmo local, tanto a composição quanto a vazão do lixiviado podem variar ao longo do ano (REINHART e GROSH , 1998). Esses dois parâmetros são essenciais para a definição dos sistemas de drenagem, coleta, e tratamento dos lixiviados (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003).

A forte correlação existente entre a idade de um aterro e algumas características de sua composição fornece uma importante ferramenta que auxilia na escolha de processos de tratamento (RENOU *et al.*, 2008). Lixiviados são frequentemente classificados como novos, intermediários ou antigos, de acordo com a idade do aterro que os originou. A **Tabela 3.1** mostra algumas características dessas categorias de lixiviados.

Tabela 3.1 - Características de lixiviados novos, intermediários e antigos.

Parâmetros	Novos	Intermediários	Antigos
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DQO (mg/L)	> 10.000	4.000 – 10.000	≤ 4.000
Compostos orgânicos	80% ácidos voláteis	5 – 30% ácidos voláteis + ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	Baixo - médio		Baixo
Biodegradabilidade	Alta	Intermediária	Baixa

Fonte: Adaptado de Renou *et al.* (2008)

Porém, essa classificação não é sistemática, visto que as diferentes condições, climáticas principalmente, em que os aterros se encontram determina a velocidade de sua degradação. Chian e DeWalle (1976) *apud* Renou *et al.* (2008) classificaram como lixiviados novos aqueles provenientes de aterros com menos de 5 anos de operação, intermediários provenientes de aterro com 5 a 10 anos de operação e antigos aqueles provenientes de aterro com mais de 10 anos de operação. Já Alvarez-Vasquez *et al.* (2004) classificam como novos aqueles com 3 a 12 meses (1 ano), intermediários com 1 a 5 anos e lixiviados antigos aqueles com idade superior a 5 anos. Independente da idade do aterro/lixiviado, são as suas características que realmente definem se um lixiviado é novo, intermediário ou antigo.

Souto e Povinelli (2007) apontam que aterros sanitários localizados em regiões de clima tropical apresentam transição das fases de degradação muito rápida. A **Tabela 3.2** apresenta alguns valores de parâmetros físico-químicos, indicativos das possíveis variações encontradas, para lixiviados brasileiros.

Tabela 3.2 - Variação das características de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros

Parâmetros	Faixa máxima	Faixa mais provável	FVMP (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade total (mg/L)	750 – 11.400	750 – 7.100	69
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	2.950 – 25.000	2.950 – 17.660	77
DQO (mg/L)	190 – 80.000	190 – 22.300	83
Nitrogênio total (mg/L)	80 – 3.100	-	-
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800	72
Nitrito (mg/L)	0 - 50	0 - 15	69
Nitrato (mg/L)	0 - 11	0 – 3,5	69
Fósforo total (mg/L)	0,1 - 40	0,1 - 15	63
Cloretos (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000	72

Legenda: FVMP: Frequência de ocorrências dos valores mais prováveis

Fonte: Adaptado de Souto e Povinelli (2007)

Jardim (2006) destaca que o tratamento do lixiviado é apontado atualmente como o principal problema associado aos aterros sanitários. De acordo com Povinelli e Sobrinho (2009), é assunto relativo novo se comparado ao tratamento de esgotos e possivelmente devido a essa tradição no tratamento de esgotos domésticos, os engenheiros sanitaristas, tanto no Brasil

como no mundo, tenham optado pelo uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto para tratar um e outro, muito embora se saiba que esses efluentes apresentam características distintas. Como consequência, tem-se um cenário de estações de tratamento com capacidade subestimada e de baixa eficiência (GOMES *et al.*, 2009).

No Brasil, os principais sistemas convencionais de tratamento de lixiviados são baseados em processos biológicos. Essa escolha se justifica pela facilidade operacional e baixo custo apresentados por esses sistemas. No Edital 5 do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), diversas universidades realizam estudos sobre o tratamento de lixiviados brasileiros por diferentes sistemas, incluindo sistema de lagoas, tratamento biológico anaeróbio e aeróbio (lodos ativados) e tratamento combinado de lixiviado e esgotos sanitários, práticas largamente utilizadas em municípios brasileiros.

Apesar do requerimento de grandes áreas para sua implantação, os sistemas de lagoas em série (anaeróbias, facultativas e de maturação) são empregados com grande frequência para remoção de matéria orgânica do lixiviado. Os dois grandes entraves na aplicação desses sistemas consistem nas baixas eficiências de tratamento observadas (QASIM e CHIANG, 1994 *apud* CASTILHOS *et al.*, 2009) e o mau dimensionamento das lagoas, resultante de projetos baseados em parâmetros utilizados para o tratamento de esgotos.

Castilhos *et al.* (2009) mostraram que esses sistemas ainda consistem em uma alternativa interessante para lixiviados novos, porém para lixiviados antigos os resultados não são satisfatórios. A eficiência reduzida é explicada pela alta recalcitrância observada nesses efluentes, bem como pelos baixos teores de oxigênio dissolvido, também característicos. Além disso, a remoção de nutrientes não foi suficiente para atender à legislação.

O tratamento biológico anaeróbio, realizado em diversas configurações, também consiste em uma prática altamente utilizada no Brasil. Além de sua facilidade operacional e baixo custo, os sistemas anaeróbios também apresentam como vantagem principal a produção de biogás, fonte alternativa de energia. Ainda apresentam baixa produção de lodo, que implica na diminuição dos custos de gerenciamento (GOMES *et al.*, 2009). Os sistemas de tratamento biológico aeróbios, por sua vez, apresentam eficiências de remoção geralmente superiores aos sistemas anaeróbios e permitem a remoção de nitrogênio, presente em altas concentrações no lixiviado, via rota metabólica de microrganismos nitrificantes, justificando sua utilização para o tratamento desse efluente.

Porém, ao se analisar o tratamento de lixo tanto em processos biológicos anaeróbios quanto aeróbios, constatou-se que representam uma alternativa promissora para lixiviados novos, mas não apresentam eficiência satisfatória para lixiviados antigos. A aplicação desses sistemas no tratamento do lixo fica comprometida tanto pela alta recalcitrância desse efluente, com pequena fração biodegradável, quanto pela composição complexa e elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (GOMES *et al.*, 2009; JUÁ *et al.*, 2009).

O tratamento conjunto de lixo com esgotos domésticos é bastante utilizado visando diminuir os custos de implantação dos aterros sanitários, aproveitando as instalações de estações de tratamento de esgoto (ETE). Porém, essa prática necessita de avaliação de viabilidade técnica e econômica uma vez que a mistura desses dois efluentes pode causar impactos ao sistema de degradação convencionalmente observado nas ETE (JUÁ *et al.*, 2009). Essas interferências consistem no principal motivo pelo qual o tratamento conjunto vem sendo questionado.

JUÁ *et al.* (2009) realizaram estudo de tratamento conjunto de lixo e esgotos sanitários, tanto físico-químicos quanto biológicos, e concluíram que essa prática pode ser uma alternativa viável, uma vez respeitados limites estipulados. Uma grande limitação para a adoção do tratamento combinado reside na dificuldade em se estabelecer com segurança os limites da relação volume de lixo/volume de esgoto, apontando a relação de 1% como uma estimativa ideal. Porém, a presença de compostos inibitórios com baixa biodegradabilidade, bem como a presença de metais pesados podem diminuir a eficiência dos processos de tratamentos utilizados com sucesso em ETE e ainda aumentar a concentração do efluente final e/ou aumentar a toxicidade, fazendo com que a legislação não seja atendida (CEÇEN e AKTAS, 2004).

O baixo desempenho apresentado pelos processos convencionais pode ser justificado pela pouca adequação destes sistemas às características do lixo, principalmente os antigos, e pelo mau dimensionamento das unidades (FERNANDES *et al.*, 2006). Os insucessos obtidos, tanto no Brasil como no mundo, fazem com que seja necessário repensar as estratégias adotadas e buscar novas alternativas (POVINELLI e SOBRINHO, 2009).

3.2 Alternativas de tratamento

O tratamento biológico convencional e as técnicas físico-químicas clássicas foram considerados por muitos anos como a tecnologia mais apropriada para tratar lixiviados (RENOU *et al.*, 2008). Porém, o envelhecimento dos aterros aliado ao aumento da rigidez dos parâmetros de lançamento de efluentes faz com que os tratamentos convencionais não sejam mais suficientes para alcançar o nível de remoção necessário (RENOU *et al.*, 2008), principalmente no caso de lixiviados com características refratárias.

Dessa forma, a adoção de técnicas combinadas, qualificadas para o tratamento de efluentes que variam sua composição ao longo do tempo vem sendo a opção mais procurada (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). Uma alternativa para este tipo de efluente são os tratamentos baseados em técnicas avançadas, tanto por processos biológicos conjugados com processos de separação por membranas (PSM), tais como os biorreatores com membranas (BRM), quanto por processos físico-químicos, tais como os processos oxidativos avançados (POA) conjugados ou não com PSM, ou PSM como polimento. O emprego destas técnicas apresenta-se como um processo promissor no campo de tratamento de lixiviados visando não só o enquadramento do efluente, mas também o reuso da água.

3.2.1 Biorreatores com membranas (BRM)

Os biorreatores com membranas (BRM) são associações de processos biológicos de lodos ativados com processos de separação por membranas. São utilizadas membranas de baixa pressão, micro ou ultrafiltração, que separam o efluente da biomassa presente no reator.

Esses sistemas funcionam analogamente aos sistemas de lodos ativados convencionais, mas dispensam a utilização de decantadores secundários, o que já reduz significativamente a área da planta. A filtração que ocorre nas membranas não só separa o efluente dos lodos ativados, mas retém a biomassa no sistema. Essa retenção, além de resultar em baixa produção de lodo, faz com que BRM operem com elevada concentração de biomassa e idade do lodo bacteriano e resulta em um sistema de degradação biológica mais eficaz que os sistemas biológicos convencionais (JUDD, 2006; RENOU *et al.*, 2008; AHMED e LAN, 2012).

Por apresentarem maiores taxas de degradação, elevadas taxas de remoção de matéria orgânica podem ser alcançadas com baixo tempo de detenção hidráulica (TDH) e alta taxa de

carga orgânica, fazendo com que esses sistemas sejam muito compactos e também modulares (JUDD, 2006).

A elevada idade do lodo também permite o aumento do tempo de contato da biomassa com classes críticas de substrato, o que permite o desenvolvimento de microrganismos especializados e de crescimento lento, como os nitrificantes e outros, responsáveis pela degradação de poluentes complexos (MELIN *et al.*, 2006; LE-CLECH, 2010). Dessa forma, os BRM têm demonstrado elevadas eficiências de remoção de micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes e material recalcitrante (AHMED e LAN, 2012).

Sendo assim, destacam-se como principais vantagens dos sistemas de BRM com relação aos sistemas de lodos ativados convencionais (MELIN *et al.*, 2006; JUDD, 2010):

- Menor volume do reator e menor área requerida para a instalação do sistema;
- Baixa produção de lodo, aproximadamente duas vezes menor que os sistemas convencionais, levando à minimização nas taxas de descarte do lodo;
- Desenvolvimento de microrganismos especializados, de crescimento lento;
- Efluente com qualidade mais elevada e consistente, resultante tanto do sistema de degradação quanto da filtração pela membrana, o que possibilita a reuso do efluente final;
- Baixa sensibilidade a variações de carga e picos de contaminantes;
- Alta capacidade de desinfecção.

Sendo assim, além de proporcionarem um efluente de melhor qualidade do que biorreatores convencionais, BRM ainda são capazes de eliminar flutuações drásticas percebidas na concentração de sólidos suspensos em biorreatores sem membranas (LAITINEN *et al.*, 2006). Essas características próprias do BRM fazem com que esses sistemas sejam promissores no tratamento de lixiviado.

Ahmed e Lan (2002) realizaram uma revisão a respeito do tratamento de lixiviado, novos e antigos, por BRM e constataram que a remoção de DQO é bastante variável, dependendo principalmente da idade do aterro sanitário. Dados de remoção de DQO de lixiviados por BRM compreendem uma faixa de 23% a 90%, com maior parte obtendo eficiência em torno

ou maior que 75%. Para nitrogênio amoniacal são reportadas taxas de remoção próximas a 90%, chegando à remoção completa em alguns casos.

Contudo, o lodo bacteriano apresenta limitações com relação à degradação dos compostos recalcitrantes do lixiviado. Uma alternativa é o BRM com inoculação de leveduras. Os fungos apresentam alta capacidade de quebra e assimilação de poluentes de difícil degradação (HARMS *et al.*, 2011) e podem ser promissores no tratamento de lixiviado (WICHITSATHIAN *et al.*, 2004).

3.2.1.1 BRM com lodo fúngico

Os fungos são organismos eucariotos que apresentam parede celular e incluem desde microrganismos a estruturas macroscópicas, como os cogumelos. Abundantes em todo o mundo e em diferentes habitats, desempenham um papel essencial na decomposição de matéria orgânica e nos ciclos de nutrientes. Esses organismos são largamente utilizados para alimentação direta ou produção de alimentos, uso medicinal, controle de pragas, biorremediação, entre outros.

A alta capacidade de degradação de compostos orgânicos pelos fungos, de transformar quimicamente ou influenciar na biodisponibilidade de metais (e outras espécies químicas), somada a baixa especificidade de suas enzimas e capacidade de utilizar poluentes como substrato para seu crescimento, fazem com que esses organismos sejam adequados à aplicação na biorremediação e tratamento de efluentes (ELLOUZE *et al.*, 2008; HARMS *et al.*, 2011).

Ellouze *et al.* (2008) utilizaram quatro diferentes fungos filamentosos, a saber, *Trametes trogii*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Lentinus tigrinus* e *Aspergillus niger*, no tratamento de lixiviado de um aterro sanitário na Tunísia. Para tanto, foram realizados experimentos em diferentes diluições de efluente. Apesar de ter encontrados remoção de DQO na faixa de 70% a 90%, apenas *A. niger* foi capaz de resistir a diluições de lixiviado acima de 50%, com remoção de 71% de DQO com lixiviado não diluído. Mesmo assim, esse organismo não foi capaz de remover fenóis e hidrocarbonetos, fazendo com que o sistema não alcançasse remoção satisfatória de toxicidade.

A aplicação de fungos em sistemas de BRM deve levar em conta o fenômeno de incrustação, principal entrave à utilização desses sistemas. Visto que fungos filamentosos produzem

extensas redes de micélio, esses organismos podem contribuir para aumento da incrustação e consequente diminuição da vida útil das membranas.

As leveduras, por sua vez, são fungos unicelulares, que podem apresentar uma extensa variedade de formas. Em geral, as leveduras são células maiores que as bacterianas e não apresentam estruturas de locomoção (ROSE e HARRISON, 1987). São microrganismos ubíquos que fazem parte da microbiota da maioria dos ecossistemas naturais.

Uma grande variedade de fatores abióticos e bióticos exerce forte influência no metabolismo das leveduras, causando condições de estresse, onde esses organismos, para sobreviver, são obrigados a suportá-los ou se adaptarem a eles (DEAK, 2005). Dentre os fatores abióticos que mais influenciam a fisiologia das leveduras estão a temperatura, o pH, nutrientes, oxigênio, entre outros (ROSE, 1987). As condições ótimas de crescimento variam amplamente dentre as espécies de leveduras e em relação às bactérias.

A maioria das leveduras são mesofílicas, crescendo em uma faixa ideal de temperatura de 20 a 30°C, mas são capazes de suportar de valores de 0 a 47°C (WICHITSATHIAN, 2004). Ao contrário das bactérias, que crescem em pH ótimo próximo ao neutro (6,5 a 8,5), as leveduras preferem um meio levemente ácido, com pH ótimo entre 3,5 e 5,5, mas toleram e crescem facilmente em uma ampla faixa de pH, de 3,0 a 10,0 (DEAK, 2005).

Ainda com relação às bactérias, as leveduras apresentam menor facilidade de aderência em superfícies (DOUGLAS, 1987). Isso faz sua aplicação em BRM possa trazer benefícios com relação à operação dos sistemas. A menor aderência das células de leveduras às membranas faz com que haja diminuição da incrustação e, conseqüentemente, aumento da vida útil das membranas.

Se comparadas aos fungos filamentosos, as leveduras apresentam grande versatilidade na utilização de fontes de nitrogênio, podendo utilizar nitrogênio inorgânico (amônia, amônio, nitrito e nitrato) e orgânico (aminoácidos, uréia, vitaminas, etc.) (DAN, 2002). Já os fungos filamentosos utilizam o íon amônio como fonte de nitrogênio, mas são sensíveis à amônia, tóxica para este grupo (GRIFFIN, 1994), o que limita sua utilização no tratamento de lixiviados (ELLOUZE *et al.*, 2009).

Wichitsathian *et al.* (2004) compararam a performance de dois BRM, um contendo lodo bacteriano e outro contendo um mix de leveduras e observaram eficiência de remoção de DQO similar, mas notáveis vantagens operacionais no sistema contendo lodo leveduriforme. Porém, Vários gêneros de leveduras, como *Candida*, *Rhodotorula*, *Yarrowia*, *Hansenula* e *Saccharomyces*, têm sido descritos como capazes de degradar compostos orgânicos complexos (HARMS *et al.*, 2011), fazendo com que estes organismos se mostrem ainda mais promissores no tratamento de lixiviado.

A *Saccharomyces cerevisiae* é uma espécie modelo de leveduras, amplamente utilizada pela indústria em processos de fermentação. Nesses ambientes, crescem sob concentrações elevadas de açúcares e etanol, suportando o estresse imposto por pressão osmótica, falta de água e efeito nocivo do etanol (TANGUE *et al.*, 2005). Raspor e Jure (2005) ainda descrevem a tolerância apresentada por essa a altas concentrações de metais, como Zn, Cr (VI), Co, Ni, Hg, Sr, Mo e Cu.

Brito (2013) realizou estudo da fração de DQO inerte de lixiviado para lodo bacteriano e lodo leveduriforme da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, em condições aeróbias, e observou não só que essa fração é variável para os diferentes grupos bacterianos, como que a DQO inerte para o lodo bacteriano é 13% maior que para o lodo leveduriforme. Dessa forma, nota-se que *S. cerevisiae* é uma espécie promissora no tratamento de efluentes contendo altas concentrações de matéria orgânica, sólidos e sais (WICHITSATHIAN, 2004), como o lixiviado.

3.2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os POA são processos de oxidação rápida e não seletiva via radicais livres, principalmente radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e também representam uma técnica promissora no tratamento de lixiviado. Esses sistemas têm a capacidade de oxidação de compostos que outros processos, como por exemplo, processos biológicos, não são capazes (MECOZZI *et al.*, 2006). O tratamento de lixiviado por POA se justifica pela presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e baixa biodegradabilidade desse efluente, o que dificulta e muitas vezes impossibilita o tratamento biológico.

O POA empregando reagente de Fenton utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons de ferro, sendo considerado o POA de melhor custo-benefício (DENG e ENGLEHARDT, 2006). Isso

porque os reagentes requeridos são relativamente baratos e não tóxicos e por ser um processo homogêneo, não apresenta limitações de transferência de massa, sendo bastante promissor, além de sua facilidade operacional (LOPEZ *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2006).

Esse processo tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de lixiviado, tanto na remoção de cor quanto de compostos orgânicos e tóxicos (DENG e ENGLEHARDT, 2006; CASSANO *et al.*, 2011). Ao contrário da filtração por membranas e outros processos de separação, nos POA, os poluentes não são transferidos de uma fase para outra, mas destruídos (UMAR *et al.*, 2010).

A degradação dos compostos orgânicos pela reação de Fenton depende da composição química do lixiviado. Hermosilla *et al.* (2009) realizaram estudo comparativo entre Fenton convencional e foto-Fenton e observaram que para Fenton convencional a eficiência de remoção de DQO foi de 80% a 90% para lixiviados novos enquanto para lixiviados antigos ou misturas desses dois tipos, esses valores foram abaixo de 70%.

No POA a oxidação dos compostos orgânicos pode ser completa, produzindo gás carbônico e água, ou parcial, que leva à formação de produtos intermediários ou subprodutos da reação. A formação de subprodutos pode auxiliar no aumento da biodegradabilidade de efluentes que contém diferentes compostos não biodegradáveis e/ou tóxicos para microrganismos (BILA *et al.*, 2005), mas por outro lado também pode levar à formação de espécies tóxicas (RIZZO *et al.*, 2009).

Bila *et al.* (2005) avaliaram a remoção de toxicidade e melhoria da biodegradabilidade de lixiviados causadas pela ozonização no tratamento conjunto desse efluente com esgoto doméstico. Constatou-se melhoria significativa da qualidade do lodo quando lixiviados previamente ozonizados foram adicionados ao sistema, provavelmente devido à degradação de compostos orgânicos e remoção de amônia.

Além disso, é preciso lembrar que diferentes processos de oxidação podem levar à formação de diferentes compostos intermediários (OLLER *et al.*, 2010). Gotvajn *et al.* (2011) estudaram a adoção da reação de Fenton convencional como alternativa ao tratamento biológico em dois lixiviados distintos da Eslovênia e constataram que ambos apresentaram aumento da toxicidade ao longo da reação de oxidação química. O aumento da DBO ao longo do processo indica a formação de subprodutos mais biodegradáveis, porém os testes de

toxicidade indicam que esses eram tóxicos. Os autores concluíram que o Fenton, nesse caso, não seria uma alternativa de tratamento viável para substituir os processos biológicos já existentes.

Um dos principais entraves da utilização de POA no tratamento de efluentes é a possível formação de compostos indesejáveis, que podem apresentar toxicidade maior que os compostos originais. Além disso, oxidantes residuais, como o peróxido de hidrogênio, também podem ser causadores de toxicidade (GOTVAJN *et al.*, 2011).

Huang e Wang (2007) alertam para a importância da análise de toxicidade quando POA são empregados. A toxicidade, quando presente, pode ter duas causas principais:

- oxidantes químicos residuais (como o H_2O_2 , que é tóxico), que podem estar presentes devido a dosagens não adequadas desses reagentes;
- baixo pH e compostos intermediários formados durante o processo de degradação (SCOTT e OLLIS, 1995).

Meriç *et al.* (2005) estudaram a remoção de um efluente da indústria têxtil quando submetido à ozonização, oxidação por Fenton e coagulação/floculação. Observou-se que durante os primeiros cinco minutos de ozonização do efluente houve aumento da toxicidade devido à formação de subprodutos, mas estes foram degradados nos minutos seguintes, alcançando remoção completa da toxicidade aos 15-20 minutos, quando os parâmetros cor e DQO também se estabilizaram. Já para a reação de Fenton, a remoção de toxicidade foi gradual, mas enquanto a remoção de cor e DQO se estabilizou nos primeiros 10 minutos de reação, a remoção completa de toxicidade só foi alcançada aos 20-25 minutos.

Esses fatores destacam a importância de se realizar estudos prévios que busquem otimizar o POA para o tratamento do efluente em questão. Dessa forma, é possível trabalhar com a dosagem ideal de reagentes durante o tempo mais adequado, bem como realizar a neutralização efetiva de pH e analisar a formação de compostos intermediários, se esta confere aumento da biodegradabilidade apenas ou também da toxicidade.

Os POA podem ser conjugados com PSM a fim de aumentar a eficiência do sistema. Moravia *et al.* (2013) utilizaram Fenton conjugado com microfiltração (MF) no tratamento de lixiviado e observaram que essa conjugação apresenta diversas vantagens. Uma vez que dispensa a

etapa de decantação utilizada na separação do lodo, diminui drasticamente o tempo de tratamento, além de apresentar maior eficiência de remoção de poluentes, por oferecer tratamento complementar. Isso melhora a qualidade do efluente e permite economia de área para a implementação da planta de tratamento.

3.2.3 Polimento por nanofiltração

Apesar de consistirem técnicas promissoras para o tratamento de lixiviado, apresentando resultados superiores aos processos convencionais, nem os BRM nem o sistema Fenton-MF, quando utilizados isoladamente, são suficientes para enquadrar o efluente aos padrões de lançamento vigente, sugerindo a necessidade de um pós-tratamento.

Nesse cenário, a tecnologia de nanofiltração (NF) ganha destaque por oferecer uma abordagem versátil que permite alcançar diferentes objetivos de tratamento, como controle de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos. Porém, o sucesso na utilização de processos de separação por membranas consiste no controle da incrustação. A incrustação está associada ao acúmulo de substâncias tanto na superfície quanto nos poros da membrana.

A nanofiltração é uma membrana que apresenta altos índices de rejeição, porém é bastante susceptível à incrustação, sendo então utilizada como pós-tratamento de diversos sistemas. Marttinen *et al.* (2002) apontam que a nanofiltração é um método eficaz para a remoção de matéria orgânica de lixiviados, especialmente depois que passam por tratamento biológico. Trebouet *et al.* (2001) testaram diferentes pré-tratamentos físico-químicos para o lixiviado visando melhorar a performance da nanofiltração e constataram que estes afetam positivamente a performance da membrana, que apresentou remoção de DQO de 70-80%.

A utilização de membranas em série também é amplamente utilizada, onde a primeira, de menor rejeição, garante um efluente adequado para a próxima, de maior rejeição. Isso justifica o uso da nanofiltração como pós-tratamento do sistema Fenton-MF já que a membrana de microfiltração retém os sólidos e outras substâncias, que podem causar danos à outra membrana.

3.2.4 Toxicidade

A ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos tóxicos de agentes químicos e físicos sobre organismos vivos, particularmente sobre populações e comunidades em seus ecossistemas,

incluindo suas formas de transporte e interações com o meio ambiente (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). Para tanto, utiliza-se de organismos teste, previamente selecionados e padronizados por normas nacionais e internacionais, e seu principal foco são os riscos potenciais que essas substâncias apresentam ao meio ambiente e impacto ambiental associado (FOTH, 1999; ROCHA *et al.*, 2010).

Os estudos em ecotoxicologia permitem que sejam avaliados diversos fatores como a sensibilidade relativa dos organismos teste, a tolerância destes a determinados poluentes, modo de atuação de uma substância química e efeitos que esta pode causar no ambiente, podendo, dessa forma, atuar no estabelecimento de limites de parâmetros físico-químicos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, dependendo de sua relação com a toxicidade, a avaliação da eficiência de diferentes sistemas de tratamento de efluentes, entre outros (METCALF e EDDY, 2003).

É utilizada para estabelecer padrões de qualidade da água, limites de lançamentos de efluentes em corpos hídricos, atuar em programas de risco e monitoramento ambiental, bem como desenvolver estimativas e planos de ação quanto a impactos que um acidente ambiental pode causar (ALMEIDA, 2013). A ecotoxicologia trabalha buscando promover a saúde do meio ambiente junto à viabilidade econômica, levando em conta as demandas industriais e a necessidade de se atender às legislações ambientais vigentes (FILSER, 2007). Nas últimas décadas, as metodologias de avaliação de risco ecotoxicológico têm se tornado cada vez mais importante, sendo consideradas ferramentas fundamentais para o gerenciamento ambiental (BADERNA *et al.*, 2011).

A ecotoxicologia faz uso de testes de toxicidade, análises químicas, estatísticas e modelos matemáticos (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). A toxicidade, particularmente, é entendida com a propriedade intrínseca de uma substância, ou de uma matriz de substâncias como os efluentes, capaz de causar efeitos adversos em organismos vivos. Testes de toxicidade são feitos com base na resposta de organismos aquáticos à exposição a contaminantes, comparada com um grupo controle (RIZZO, 2011).

Para tanto, é necessário determinar as concentrações dos poluentes às quais os organismos indicadores são submetidos e avaliar os efeitos observados. Os testes de toxicidade podem ser realizados em laboratório, sob condições controladas, ou também *in situ*, onde todas as condições ambientais e comunidades presentes devem ser descritas. Diversos grupos e

espécies de organismos já foram descritos como organismos teste e podem ser utilizados nos ensaios de toxicidade, desde que sempre padronizados para que se enquadrem nas normas específicas (FOTH, 1999; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). A **Tabela 3.3** mostra alguns exemplos de grupos e espécies de organismos amplamente utilizados nos testes e toxicidade.

Tabela 3.3 - Exemplos de organismos utilizados nos testes de toxicidade

Tipo de organismo	Exemplos
Microrganismos	<i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Spirillum</i> sp <i>Aliivibrio fisheri</i>
Plantas e Algas	<i>Scenedesmus subspicatus</i> <i>Lemna minor</i> <i>Dunaliella tertiolecta</i> <i>Lactuca sativa</i>
Invertebrados	<i>Daphnia magna</i> <i>Artemia salina</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Paracentrotus lividius</i>
Peixes	<i>Danio rerio</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>

Testes de toxicidade podem avaliar efeitos letais ou subletais. Efeitos letais consistem na resposta do organismo (morte) evidenciada através da ação direta de um determinado estímulo (agente químico ou mistura). Já o efeito subletal é entendido como a resposta do organismo a um estímulo, porém cuja concentração está abaixo do nível de causar diretamente a morte do organismo (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). Efeitos subletais podem ser observados em alterações no metabolismo, mobilidade, crescimento, entre outros.

As respostas dos testes de toxicidade são fornecidas dependendo do tipo de efeito observado nos organismos. Essas respostas podem ser expressas basicamente por (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008):

- Concentração letal mediana (CL50): concentração do agente tóxico (ou da amostra) que causa efeito agudo, no caso letalidade, a 50% dos organismos teste num determinado tempo de exposição;
- Concentração efetiva mediana (CE50): concentração do agente tóxico (ou da amostra) que causa efeito agudo, no caso danos não letais, a 50% dos organismos num determinado tempo de exposição;

Observa-se que essas unidades apresentam relação inversa, quanto maior a CL/CE50, menor a toxicidade. Para exprimir a toxicidade ainda podem ser utilizadas as unidades:

- Fator de toxicidade (FT): menor valor de diluição da amostra na qual não se observa efeito tóxico sobre os organismos (BRASIL, 2004);
- Unidade Tóxica (UT): unidade adimensional que exprime a transformação da relação inversa da toxicidade em relação direta, obtida através da equação 3.1 (para efluentes):

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (3.1)$$

Na qual o valor de CE50 é expresso em porcentagem.

Os testes de toxicidade também podem ser agudos ou crônicos. Em testes de toxicidade aguda, avalia-se a toxicidade de uma substância (ou mistura) para um determinado organismo num curto período de exposição a várias concentrações da substância/mistura. Nesses testes são avaliados efeitos severos e rápidos (letalidade, imobilidade, alterações metabólicas, etc.). Já os testes de toxicidade crônica permitem avaliar os efeitos adversos de uma substância (ou mistura) para um determinado organismo após um período de exposição prolongada a concentrações subletais da substância/mistura. Esses efeitos são manifestados através de alterações fisiológicas, morfológicas e comportamentais (METCALF e EDDY, 2003; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Os testes de toxicidade aguda apresentam custos mais baixos quando comparados a ensaios crônicos (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008), mas cada um tem uma demanda específica. Muitas vezes, quando a concentração da substância tóxica for muito baixa para ser medida no ensaio agudo, recomenda-se utilizar o ensaio crônico (DAHMS *et al.*, 2011).

A toxicidade é um parâmetro de extrema importância na avaliação da eficiência de processos de tratamento, uma vez que nem sempre acompanha o padrão de remoção dos parâmetros físico-químicos tradicionais. A caracterização físico-química do efluente, nesse aspecto, se mostra insuficiente, não permitindo a identificação de substâncias potencialmente tóxicas e nem a composição química do efluente. Consequentemente, não acusa possíveis efeitos nocivos do efluente ao meio ambiente.

Os testes de toxicidade são uma abordagem que integram os efeitos biológicos causados por todos os poluentes/contaminantes presentes em uma amostra. Isso significa que a toxicidade

reflete não só a presença desses poluentes, mas também sua biodisponibilidade, diferentes propriedades físico-químicas e possíveis interações (PIVATO e GASPARI, 2006). Os poluentes em misturas são capazes de interagirem entre si. Dessas interações, causam quatro diferentes tipos de efeito: antagônicos, aditivos, sinérgicos ou de potenciação (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008), que são definidos como:

- Efeitos antagônicos: o efeito produzido por um agente tóxico é diminuído, inativado ou eliminado quando este se combina com outro agente (tóxico ou não).
- Efeitos aditivos: efeito quantitativamente igual à soma dos efeitos produzidos por dois ou mais agentes tóxicos individualmente;
- Efeito sinérgico: efeito quantitativamente maior que a soma dos efeitos produzidos por dois ou mais agentes tóxicos individualmente;
- Efeitos de potenciação: efeito que ocorre quando um agente tóxico tem seu efeito aumentado por agir simultaneamente com outro agente (tóxico ou não).

Os testes de toxicidade são, dessa forma, reflexo do efeito tóxico da totalidade das substâncias presentes e suas interações, usados de forma preventiva, sendo capazes de fornecer mais informação a respeito da qualidade do efluente do que testes físico-químicos isoladamente (MARTINNEN *et al.*, 2002; METCALF e EDDY, 2003; GURUNP *et al.*, 2012). Dessa forma, dispensam a necessidade de se fazer suposições ou extrapolações (PIVATO e GASPARI, 2006).

É preciso lembrar que uma vez que a toxicidade consiste em uma resposta biológica, não existe um sistema de monitoramento universal. Para aumentar a confiabilidade dos resultados, é sugerida a utilização de diferentes tipos de organismos, pertencentes a diferentes níveis tróficos (OLLER *et al.*, 2010), já que espécies de um mesmo grupo geralmente têm sensibilidades muito próximas.

Existe uma ampla gama de organismos que podem ser utilizados nos testes de toxicidade. A escolha do organismo teste vai depender de vários fatores, dentre eles as características do organismo (habitat, sensibilidade, ciclo de vida, entre outros), a simplicidade do teste, tempo, espaço físico e consumíveis requeridos, possível exigência legal e o objetivo do teste.

Geralmente, plantas e animais são utilizados por representarem níveis tróficos superiores. Mas a aplicação desses testes pode ser limitada devido a algumas desvantagens associadas, das quais se destacam (PARVEZ *et al.*, 2006):

- Problemas relacionados à padronização dos organismos;
- Requerimento de equipamentos especiais e pessoal treinado;
- Longo tempo de duração dos ensaios;
- Falta de reprodutibilidade.

Além disso, ainda existem questões éticas associadas à alta demanda de animais para a realização dos testes. Os organismos que não são mortos durante o próprio teste de toxicidade devem ser descartados posteriormente, já que não podem ser reaproveitados nos testes e nem possuem outra aplicação. Por outro lado, os testes de toxicidade utilizando microrganismos, especialmente bactérias, apresentam vantagens atrativas como (PIVATO e GASPARI, 2006; RIZZO, 2011):

- Curto tempo de duração, consistindo em ensaios rápidos;
- Simplicidade;
- Pequeno volume de amostras (na ordem de mililitros) necessário para a realização dos testes;
- Menor requerimento de espaço físico;
- Menor consumo de reagentes.

Além de serem confiáveis, já que esses organismos também são parte integrante dos ecossistemas naturais. Considerando que a substância que é tóxica para um organismo normalmente também causa efeitos tóxicos nos outros (KAISER, 1998 *apud* PARVEZ *et al.*, 2006), crescente interesse tem sido observado nos testes que utilizam microrganismos como organismos teste, em detrimento daqueles que utilizam plantas e animais.

A *Aliivibrio fischeri* é uma bactéria marinha gram-negativa luminescente que tem sido usada como organismo indicador em testes de toxicidade desde 1979, com contínuos

aperfeiçoamentos do procedimento (ARAÚJO *et al.*, 2005). Essa bactéria é considerada um organismo forte e não apresenta patogenicidade (BAUMGARTNER *et al.*, 2011).

Os testes com *A. fischeri* contam com uma cepa padronizada de bactérias, a saber, NRRL B-11177, liofilizada, que compõe kits como o Microtox® (FARRE e BARCELÓ, 2003). Uma vez que a cadeia respiratória dessa bactéria está ligada à emissão de bioluminescência, a produção de luz é diretamente proporcional à atividade metabólica desses organismos e qualquer inibição da atividade enzimática, que pode se dar pela ação tóxica de contaminantes, causa decréscimo da bioluminescência (PARVEZ *et al.*, 2006).

O teste de toxicidade com *A. fischeri* é realizado em um equipamento específico que contém lacunas que mantêm as cubetas em temperatura específica e é equipado com um luminômetro que quantifica a emissão de bioluminescência (PARVEZ *et al.*, 2006). Esse equipamento é acompanhado de um software didático e autoexplicativo que orienta a realização dos testes, recebe resultados em tempo real e calcula a resposta, que é dada pela CE50. A bactéria pode ser utilizada para testes de toxicidade aguda ou crônica visando avaliar a toxicidade em águas contaminadas, efluentes industriais, solos, sedimentos, entre outros. Os testes podem durar 5, 15 ou 30 minutos, dependendo das características da amostra, da resposta dos organismos expostos e do objetivo que se deseja alcançar. A comunidade científica indica que o efeito de metais pesados, especificamente, é mais evidente no tempo de 30 minutos (MICROBICS, 1988 *apud* PIVATO e GASPARI, 2006).

A bactéria *A. fischeri* é reconhecida por sua alta sensibilidade, podendo ser comparada à de peixes e do microcrustáceo *Daphnia magna* (PIVATO e GASPARI, 2006). Quando comparada ao gênero de *Daphnia*, a bactéria também se mostra muito sensível a compostos orgânicos e amônia e menos sensível a compostos inorgânicos (MUNKITTRIK e POWER, 1989 *apud* PIVATO e GASPARI, 2006).

Dalzell *et al.* (2002) compararam a sensibilidade relativa de cinco diferentes testes de toxicidade envolvendo microrganismos, nos quais a toxicidade foi observada por meio de diferentes respostas biológicas. Para tanto, utilizou contaminantes isolados, contaminantes misturados e efluentes reais. Os ensaios de inibição da bioluminescência com *A. fischeri* demonstrou ser o mais sensível para todos os efluentes testados, apresentando sensibilidade para todos os poluentes, mesmo àqueles que estavam presentes em pequenas concentrações,

além de boa replicabilidade, já que os resultados similares foram obtidos em diferentes laboratórios, de diferentes países.

Dessa forma, podemos citar como vantagens do teste de toxicidade utilizando *A. fischeri* (LIMA *et al.*, 2011; PARVEZ *et al.*, 2008; REUNGOAT *et al.*, 2011):

- Praticidade e simplicidade de operação, uma vez que os resultados são calculados automaticamente pelos *softwares* e teste não requer pessoal especializado;
- Rapidez da análise, levando apenas alguns minutos, o que permite a realização de medições praticamente em tempo real;
- Alta reprodutibilidade, uma vez que há padronização internacional do organismo (a mesma cepa de bactéria é utilizada em todo o mundo), o que permitindo comparações diretas de resultados;
- Dispensa a necessidade de se cultivar o organismo em laboratório, o que diminui o requerimento de espaço físico;
- Fácil estocagem dos organismos, em frascos lacrados padrão da bactéria liofilizada;
- Baixo requerimento de volume de amostra (cerca de alguns mililitros) e consumíveis;
- Alta sensibilidade, refletindo um patamar de mistura de toxicidade em um amplo espectro de compostos (ALMEIDA, 2013).

Parvez *et al.* (2006), após revisão da literatura, apontam que dentre todos os testes de toxicidade disponíveis, o da bactéria *A. fischeri* é o mais sensível, rápido, reprodutível, com bom custo-benefício e ainda ausência de problemas éticos.

Sendo assim, a análise de toxicidade é um parâmetro de extrema importância no monitoramento ambiental, já que as análises físico-químicas são limitadas e fornecem apenas a natureza do poluente, mas nada a respeito dos seus efeitos biológicos. A avaliação desses efeitos biológicos de poluentes por testes de toxicidade simples, práticos, sensíveis e de bom custo-benefício podem auxiliar a incorporação deste parâmetro nas exigências da legislação vigente (PARVEZ *et al.*, 2006).

3.2.4.1 Legislação

Mudanças nas legislações recentes geraram novas necessidades pelo conhecimento científico e técnico que permita uma melhor avaliação dos riscos ambientais e impactos na saúde causados por todas as substâncias lançadas e da toxicidade e suas misturas. Misturas de substâncias são relativamente fáceis de se caracterizar, mas seus efeitos ecotoxicológicos são impossíveis de se prever (CHARLES *et al.*, 2011).

No Brasil, os testes de toxicidade são previstos pela legislação federal por meio da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). De acordo com essa resolução, “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”. Além disso, esclarece que os “critérios de ecotoxicidade (...) devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes”, podendo diminuir o número de níveis tróficos, a critério do órgão ambiental, para fins de monitoramento. Essas orientações apenas não se aplicam aos corpos d’água em que as condições e padrões de qualidade previstos na CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos.

Apesar disso, ao se analisar as legislações estaduais, que tendem a ser mais restritivas que a legislação federal, observa-se que dos vinte e sete estados que compõe a federação, apenas seis incorporaram os estudos em ecotoxicidade, estabelecendo critérios para tal (MELO *et al.*, 2013). Dentre elas destacam-se a legislação do estado de Minas Gerais, legislação vigente no estado em que foi realizado esse estudo, e a do Rio Grande do Sul, que é a mais restritiva do Brasil.

No estado de Minas Gerais a ecotoxicidade é prevista por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008). Essa esclarece que “eventuais interações entre substâncias (...) não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos”. Com isso, prevê que essas possíveis interações e presença de contaminantes “deverão ser investigadas, utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, análises de bioacumulação e efeitos endócrinos ou outros métodos cientificamente reconhecidos”.

No estado do Rio Grande do Sul, a Resolução 129 (CONSEMA, 2006) estipula que os efluentes líquidos a serem lançados no meio ambiente não devem apresentar toxicidade aguda quando submetidos a testes de toxicidade utilizando organismos de, pelo menos, três níveis tróficos distintos. Dentre as legislações estaduais, essa resolução é a mais restritiva do Brasil.

De acordo com Melo *et al.* (2013), uma vez que os testes de toxicidade devem ser realizados com organismos de diferentes níveis tróficos e todos eles demandam recursos, a maior parte dos estados apresenta uma legislação menos rigorosa para o lançamento de efluentes líquidos, que frequentemente não tratam da ecotoxicidade, devido às restrições orçamentárias.

Apesar de a ecotoxicidade ser tratada na legislação de alguns estados, ainda existem grandes lacunas associadas. Assim como a legislação federal, a maior parte das legislações estaduais não estabelecem os organismos que devem ser utilizados nos testes de toxicidade, deixando uma ampla gama de organismos teste disponível. Porém, como discutido anteriormente, a resposta biológica depende do tipo de organismo utilizado, sendo que cada um possui uma resposta a um determinado contaminante, ou matriz de contaminantes, apresentando diferentes sensibilidades.

Muitos ensaios de toxicidade são padronizados mundialmente, por organizações de normalização como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Association Française de Normalisation (AFNOR), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Water Work Association (AWWA), Deutsches Institute for Normung (DIN), International Organization of Standardization (ISO) e Organization for Economic Co-Operation and Development (OECD) (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). Porém, a diversidade de respostas dadas por diferentes organismos faz com que seja difícil estipular qual concentração seria menos prejudicial ao conjunto espécies que coexistem no meio.

Sendo assim, a padronização dos resultados e o estabelecimento de uma classificação de toxicidade que seja válida para todos os organismos são grandes desafios enfrentados pelos ecotoxicologistas (FOX, 2010; LIBRALATO *et al.*, 2010; PABLOS *et al.*, 2011) e dificulta ainda mais a incorporação dos testes de toxicidade à legislação, bem como sua interpretação.

Nesse contexto, destaca-se ainda a legislação do estado de Santa Catarina, Portaria nº 017, de 18 de abril de 2002 (FATMA, 2002), que estipula limites de toxicidade para diversos tipos de

efluentes inclusive lixiviados de aterros sanitários, utilizando organismos específicos, a saber, *Aliivibrio fischeri* e *Daphnia magna*, como pode ser observado na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 - Valores de limites de toxicidade aguda (expressos em FT) para os organismos *Aliivibrio fischeri* e *Daphnia magna*, relativos a diferentes tipos de efluentes

ORIGEM DOS EFLUENTES	Subcategoria	Limite de Toxicidade Aguda (FT)	
		<i>Daphnia magna</i>	<i>Aliivibrio fischeri</i>
Metal Mecânica	Siderurgia	4	6
	Metalurgia	4	6
	Galvanoplastia	16	8
Alimentícia	Frigoríficos, Abatedouros, Laticínios, Cerealistas, Bebidas, Fecularias, Alimentos	2	4
Esgotos Domésticos e/ou hospitalares		1	4
Resíduos urbanos	Efluentes de aterros sanitários	9	16
Papel e celulose		2	4
Couros, peles e produtos similares		4	6
Têxtil	Beneficiamento de fibras naturais e sintéticas, confecção de tinturaria	2	2
Química	Agroquímica, Petroquímica, produtos químicos não especificados ou não classificados	2	4
Farmacêutica		2	4

Fonte: FATMA (2002).

Observa-se que a unidade FT tem definições específicas para cada organismo, onde para o microcrustáceo *D. magna* representa o menor valor de diluição da amostra na qual não se observa imobilidade maior que 10% nos organismos expostos e para as bactérias *A. fischeri*, o FT é a primeira diluição onde a porcentagem de inibição da luminescência é inferior a 20%. (KNIE e LOPES, 2004).

3.2.5 Identificação de compostos

A avaliação de risco de poluentes provenientes do lixiviado é uma ferramenta de grande importância devido ao elevado número de contaminantes e a falta de conhecimento acerca das

suas propriedades ambientais e suas características (eco)toxicológicas, o que dificulta o entendimento dos efeitos desse no meio ambiente (BADERNA *et al.*, 2011).

Sabe-se que lixiviados apresentam elevada carga orgânica e altas concentrações de poluentes refratários, e que apresentam composição bastante variada, mas não há preocupação com a descrição da natureza dessa matéria orgânica. Tão importante quanto saber a carga de matéria orgânica do lixiviado é saber qual a constituição dessa fração. Várias substâncias orgânicas já identificadas no lixiviado se destacam pelo seu comprovado potencial carcinógeno ou co-carcinógeno (AMARAL, 2007).

Dessa forma, a identificação de compostos é uma ferramenta de grande importância, já que permite fazer predições a respeito dos riscos apresentados pelos aterros a longo prazo, levando em conta principalmente a estimativa de possíveis efeitos adversos na saúde humana e ambiental (BENFENATI *et al.*, 2002). Além disso, merece destaque no estudo de tratamento de efluentes uma vez que a identificação individual ou em classes de compostos pode auxiliar na escolha de processos de pré ou pós-tratamento, possibilitando focar na remoção de determinadas substâncias que apresentam toxicidade e/ou sejam refratárias (AQUINO, 2003), evitando assim a disposição “*in natura*” dessas no meio ambiente, (LANGE e AMARAL, 2009), e conseqüentemente contaminação de solos e corpos d’água (NASCIMENTO FILHO *et al.*, 2001).

Um método usual para a identificação de poluentes orgânicos em efluentes contaminados envolve a extração líquido-líquido ou extração de fase sólida, seguida por análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) (CASTILLO e BARCELÓ, 2001). Nessa técnica, a amostra é injetada no cromatógrafo a gás e o material eluído é continuamente bombardeado por um feixe de elétrons, obtendo-se, assim, o espectro de massas de cada pico cromatográfico. Esse espectro resultante é característico de cada molécula, o que permite sua completa identificação (AMARAL e LANGE, 2009).

A análise de espectrometria de infravermelho (IV), por sua vez, permite a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. Essa técnica baseia-se na medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. A luz infravermelha possui energia suficiente para excitar vibrações moleculares e o comprimento de onda dos feixes de absorção infravermelha é típico de específicos enlaces químicos. A alta seletividade do método torna possível a estimativa de um analito em uma matriz complexa.

O lançamento de efluentes tóxicos no meio ambiente acarreta, além de problemas ambientais severos, punição para os responsáveis. Dessa forma, a presença de toxicidade no efluente pode restringir e/ou impossibilitar tanto seu lançamento nos corpos d'água quanto seu reuso, e essa inconformidade é indesejada. Mesmo frente a esse cenário e com diversas ferramentas disponíveis, a avaliação de risco ecotoxicológico frequentemente não é contemplada nos estudos de tratamento de efluentes.

Sendo assim, esse trabalho se propõe a analisar a eficiência de três diferentes rotas de tratamento contendo processos considerados avançados (BRM convencional, BRM inoculado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, e Fenton-Microfiltração, todos associados com Nanofiltração para polimento final) na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Para esse trabalho foi utilizado o lixiviado proveniente do Aterro Sanitário Macaúbas, localizado no município de Sabará – MG, em operação desde 2007 (**Figura 4.1**). O aterro tem célula de aterramento de 83,5 ha, com uma taxa de fluxo de lixiviado de 20 m³/h (dados de 2013). Atualmente, o aterro recebe cerca de 3.580 t por dia de resíduos sólidos urbanos (SLU/PBH, 2012), gerados por uma população de aproximadamente 2,3 milhões de habitantes (IBGE, 2010).



Figura 4.1 - Fotos aéreas do Aterro Sanitário de Macaúbas: a) células de aterramento e b) demais instalações do aterro sanitário. Fonte: Google Earth

Três rotas distintas foram analisadas para o tratamento deste lixiviado: (a) biorreator com membranas (BRM), seguido de nanofiltração, (b) biorreator com membranas inoculado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (BRML), seguido de nanofiltração, e (c) Fenton, seguido de microfiltração (FMF) e nanofiltração. É importante ressaltar que uma etapa de *air stripping*

precede ambos os biorreatores (BRM e BRML). Esse processo visa remover parte da amônia que confere toxicidade a esse efluente e pode impossibilitar o tratamento biológico. Todas as etapas referentes aos processos de tratamento citados acima são esquematizadas na **Figura 4.2**.

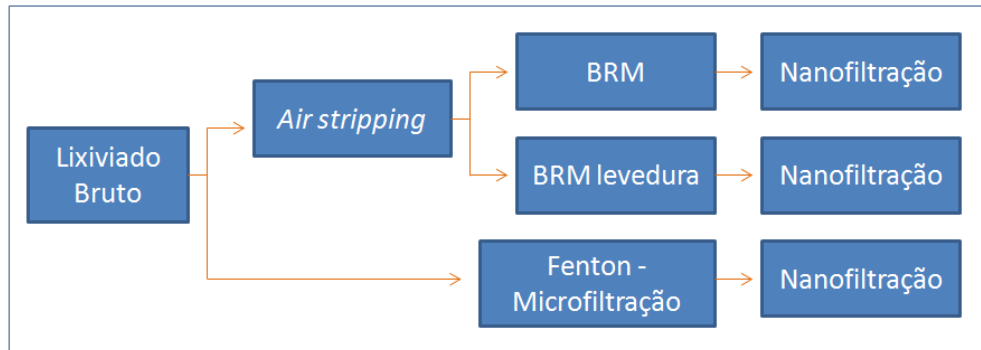


Figura 4.2 - Etapas das três rotas analisadas para o tratamento do lixiviado

Ressalta-se que nesse aterro sanitário existe uma planta piloto (**Figura 4.3**) que compreende processos referentes à primeira rota de tratamento, a saber, *air stripping*, BRM de lodo bacteriano e nanofiltração. A operação dessa planta é de responsabilidade do grupo de pesquisa.

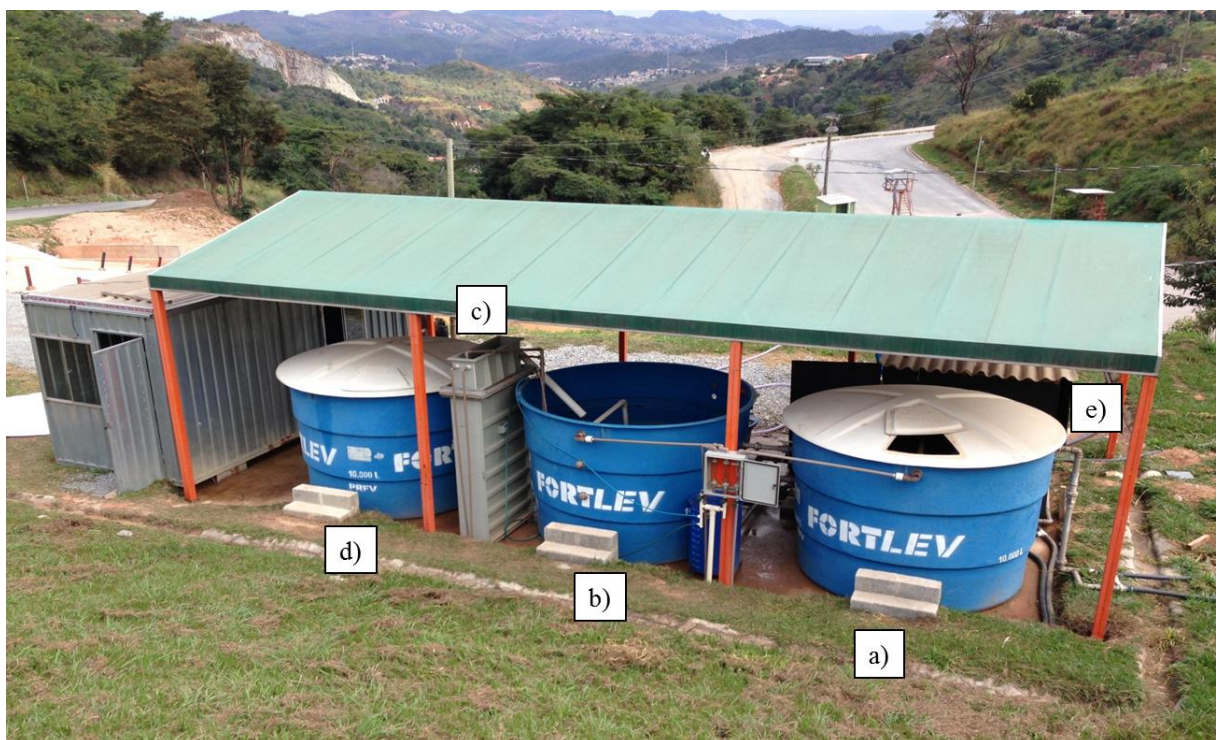


Figura 4.3 - Fotografia da planta-piloto instalada no aterro sanitário: a) tanque de *air stripping*; b) tanque biológico; c) BRM; d) tanque de permeado; e) módulos de membranas de nanofiltração.

As coletas foram realizadas nos períodos de Agosto a Outubro de 2012 e Julho a Agosto de 2013. As amostras coletadas foram mantidas refrigeradas a 4° C para análises físico-químicas e congeladas a - 20° C para testes de toxicidade.

4.2 Condições operacionais

4.2.1 Air stripping

O processo de *air stripping*, empregado como pré-tratamento do lixiviado tratado, foi realizado em um tanque de 3 m³ com aeração, instalado na planta piloto do aterro sanitário (FIG 4.3a). O procedimento foi realizado a temperatura ambiente, sem ajuste de pH, com tempo de residência de 48 horas. A aeração foi realizada com taxa de fluxo de ar de 60 m³/h, por um compressor conectado a um difusor de bolhas grandes.

4.2.2 Biorreatores com membranas

4.2.2.1 BRM de lodo bacteriano

O BRM com lodo bacteriano (BRM) também faz parte de uma planta piloto instalada no próprio aterro sanitário (FIG 4.3b e c). Observa-se que o sistema consiste de um tanque biológico (FIG 4.3b) e tanque que membrana externo (FIG 4.3c).

Esse BRM foi inoculado com lodo de um sistema de lodos ativados de uma estação de tratamento de esgoto, seguido de um período de aclimação a fim de aclimatar os microrganismos às condições do sistema e características do efluente. Algumas condições operacionais importantes referentes aos BRM estão relacionadas na TAB 4.1. O BRM operou continuamente durante 220 dias, período dentro do qual foi feita a amostragem.

4.2.2.2 BRM inoculado com levedura

O BRM inoculado com levedura (BRML) (**Figura 4.4**), por sua vez, é de escala de laboratório, mas recebeu lixiviado pós-*stripping* proveniente da planta piloto instalada no aterro sanitário. O BRML, por sua vez, foi inoculado com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, encontrada na forma de fermento biológico, seguido também de um período de aclimação a fim de aclimatar os microrganismos às condições do sistema e características do efluente.

A aclimação do BRML baseia-se no aumento gradual da concentração de lixiviado no meio e posterior redução da concentração de meio nutriente até a adaptação do lodo ao lixiviado

puro. A adição de meio nutriente teve início a uma concentração de 3 g/L na primeira semana, diminuindo para 2 g/L na segunda semana e 1 g/L na terceira semana, sendo o tempo total de aclimatação considerado de 3 semanas. A aclimatação do BRML foi realizada por Brito (2013) e o caldo Sabouraud foi utilizado como meio nutriente. A concentração inicial de *S. cerevisiae* (obtida a partir de fermento biológico liofilizado) é de 10 g/L (BRITO, 2013).

O BRML operou continuamente durante 230 dias (após aclimatação), período dentro do qual foi feita a amostragem. O BRML também foi avaliado por Brito (2013).

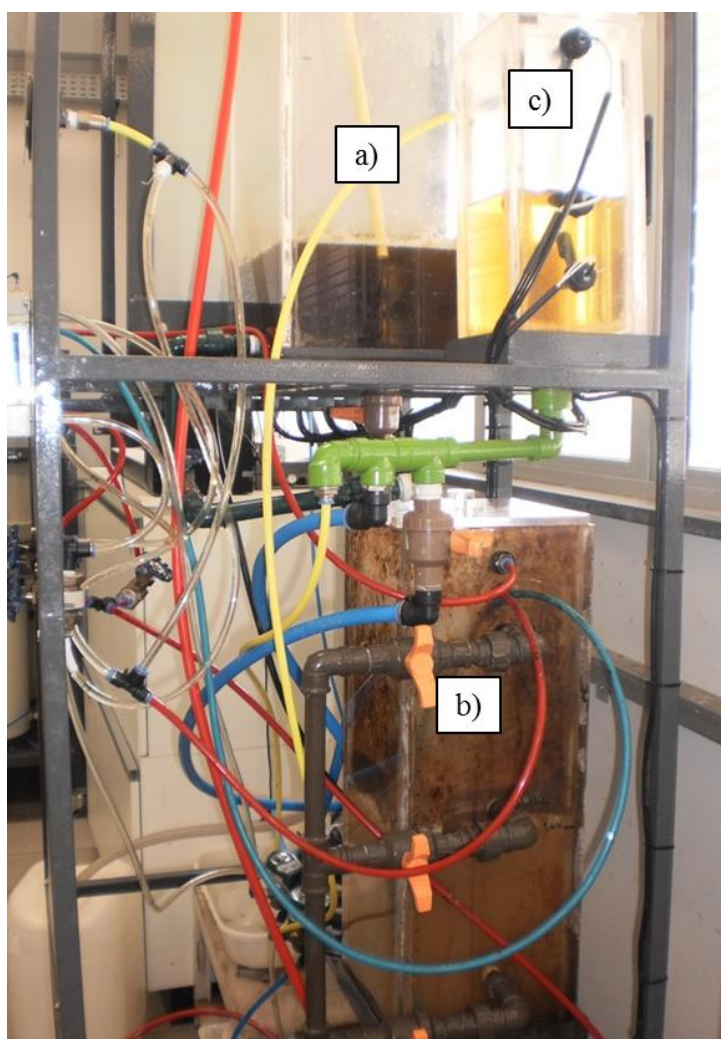


Figura 4.4 - Fotografia do BRM levedura: a) tanque de alimentação; b) BRM; c) tanque de permeado

Algumas condições operacionais importantes referentes a ambos os BRM estão relacionadas na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 - Condições operacionais dos biorreatores avaliados nesse estudo.

	BRM	BRML
TDH	48 horas	48 horas
Tempo de retenção de lodo	60 dias	60 dias
Idade do lodo	Infinita	Infinita
pH de operação	7,0 – 8,0	3,0 – 4,0
Volume do reator	10 m ³	0,004 m ³
Taxa de fluxo de ar no tanque	2,4 m ³ /h	2,4 m ³ /h
Tipo de membrana	Fibra oca	Fibra oca
Material da membrana	Poli(éter-imida)	Poli(éter-imida)
Tipo de módulo	Submerso	Submerso
Tamanho médio dos poros	0,45 µm	0,45 µm
Retrolavagem	15 s a cada 15 min	15 s a cada 15 min

Legenda: BRM: Biorreator com membrana com lodo bacteriano; BRML: Biorreator com membrana com lodo leveduriforme; TDH: Tempo de detenção hídrica.

4.2.3 Sistema Fenton-Microfiltração

O sistema Fenton-microfiltração (FMF) foi realizado com lixiviado bruto segundo as condições operacionais estabelecidas por Moravia (2013), após estudo de otimização do processo (**Tabela 4.2**).

Tabela 4.2 - Condições operacionais do sistema Fenton-Microfiltração.

	Fenton-MF
pH da reação	3,0
Tempo de reação	30 minutos
Agitação	115 rpm
Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe]	13
[H ₂ O ₂]/[DQO] (m/m)	1,7
Tipo de membrana	Fibra oca
Material da membrana	Poli(éter-imida)
Tipo de módulo	Submerso
Tamanho médio dos poros	0,45 µm

Esse sistema operou em batelada, com lixiviado bruto coletado no mesmo dia. O ajuste de pH foi realizado utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄), para acidificação, e hidróxido de sódio (NaOH) para neutralizar o pH e parar a reação.

4.2.4 Nanofiltração

Para o polimento final dos efluentes utilizou-se uma membrana convencional de nanofiltração NF90-2540 DowFilmtech (**Figura 4.5**), módulo espiral, adotando-se pressão de 5,0 a 7,5 bar para efluentes dos biorreatores e 7,5 a 10,0 bar para efluente do sistema de Fenton-MF (FMF). A vazão de alimentação adotada foi de 2,4 LPM (litros por minuto).

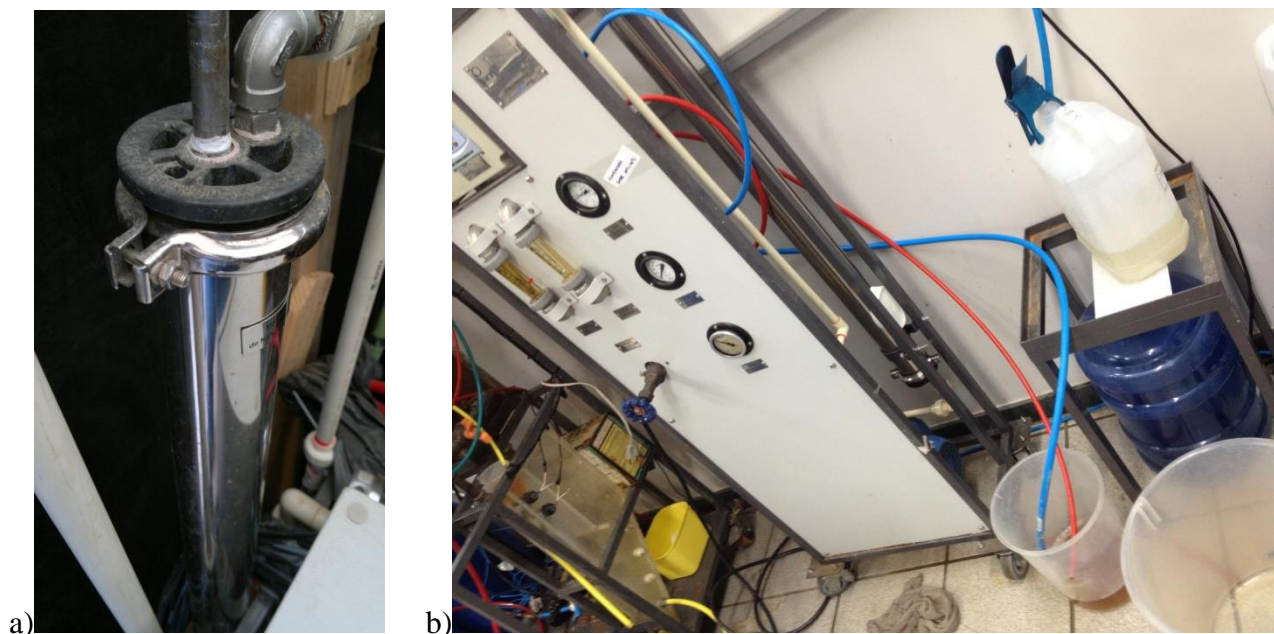


Figura 4.5 – Sistema de Nanofiltração: a) módulo espiral de membrana de Nanofiltração NF90 DowFilmtech, e b) sistema de nanofiltração, vista frontal.

4.2.5 Limpeza das membranas

Ao longo do trabalho, ambas as membranas de Microfiltração e Nanofiltração passaram por limpezas de manutenção e recuperação. A composição das soluções pode variar conforme o tipo de membrana e de operação (contínua ou em batelada).

4.2.5.1 Membranas de Microfiltração

As membranas de microfiltração da planta piloto (rota do BRM) passaram por procedimento de limpeza de manutenção composta primeiramente de repouso em solução de 500 mg/L de hipoclorito de sódio por 4 horas e solução de ácido cítrico em pH abaixo de 2,0 por 20 minutos. Uma vez por mês foram realizadas limpezas de recuperação com solução 1000 mg/L de hipoclorito de sódio por 24 horas e solução de ácido cítrico em pH abaixo de 2,0 por 30 minutos. Após realizados os procedimentos, o módulo era lavado em água corrente para remoção do agente de limpeza.

Já a membrana de microfiltração do BRML passou por limpeza de manutenção com imersão do módulo em banho de ultrassom com solução de 500 mg/L de hipoclorito de sódio (NaOCl). Com uma frequência menor, além da solução de hipoclorito, também se utilizou solução de ácido cítrico (pH 2,5). O tempo de limpeza empregado para cada solução era de 30 minutos, após o qual o módulo era lavado em água corrente (BRITO, 2013).

A membrana de microfiltração utilizada para os ensaios de batelada do sistema FMF passou pelo mesmo procedimento de limpeza da membrana de microfiltração do BRML.

4.2.5.2 Membranas de Nanofiltração

As membranas de nanofiltração instaladas na planta piloto passaram por procedimento de limpeza de manutenção a cada 14 dias, composta de uma combinação de solução de 500 mg/L de percarbonato de sódio por 4 horas e solução de ácido cítrico em pH abaixo de 2,0 por 30 minutos. Após realizados os procedimentos, o módulo era lavado com água microfiltrada (sem recirculação) para remoção do agente de limpeza.

Já a membrana de nanofiltração utilizada nos experimentos em laboratório passou por procedimento de limpeza de manutenção e recuperação quando essas se fizeram necessárias. Após cada batelada de testes, que era realizada em um dia, a membrana passou por limpeza que manutenção. Essa limpeza foi realizada utilizando solução de ácido cítrico em pH abaixo de 2,0 por 30 minutos. Quando a permeabilidade da membrana não era recuperada apenas com a limpeza ácida, realizou-se limpeza de recuperação. Para a limpeza de recuperação utilizou-se solução de ácido cítrico em pH abaixo de 2,0, por 30 minutos, seguida de solução de percarbonato de sódio 1g/L, por 60 minutos. Após realizados os procedimentos, o módulo também era lavado com água microfiltrada.

4.3 Caracterização das amostras

As amostras de lixiviado bruto e de lixiviado após cada etapa das três diferentes rotas de tratamento coletadas foram caracterizadas utilizando-se análises físico-químicas, testes de toxicidade aguda e identificação de compostos.

4.3.1 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas realizadas foram as de: pH, cor aparente, condutividade elétrica, demanda química de oxigênio (DQO), fósforo total, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal,

cloretos, alcalinidade e para as rotas de tratamento que envolvem BRM, foram ainda realizadas análises de nitrito e nitrato.

Os parâmetros cor aparente e nitrogênio total foram analisados através dos equipamentos Espectrofotômetro Hach DR 2800 e Analisador de NT Shimadzu TNM-1, respectivamente.

As análises de pH, DQO, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total, cloreto e alcalinidade foram realizadas segundo recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A **Tabela 4.3** demonstra os métodos padronizados utilizados para cada parâmetro.

Tabela 4.3- Métodos padronizados utilizados para caracterização físico-química das amostras

Parâmetros	Métodos
pH	4500-H+ B
DQO	5220 B
Nitrogênio Amoniacal	4500-NH3 B
Fósforo Total	4500-P B
Nitrito	4500-NO2- B
Nitrato	4500-NO3- E
Cloreto	4500-Cl- B
Alcalinidade	2320 B

4.3.2 Toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda realizados nesse trabalho utilizaram a bactéria luminescente *Aliivibrio fischeri*. Os resultados foram expressos em CE50, que representa a concentração efetiva do agente tóxico que causa efeito adverso em 50% dos indivíduos observados. Esse valor é dado pela porcentagem da diluição inicial (% v/v) da matriz aquosa analisada. Dessa forma, quanto menor a CE50, maior a toxicidade. Com o objetivo de facilitar a discussão de redução percentual em comparação conjunta com outras variáveis, os valores de CE50 podem ser convertidos para valores diretamente proporcionais de unidade tóxica aguda (UTa), segundo a equação: $UTa = 100 / CE50$, como discutido anteriormente.

4.3.2.1 *Aliivibrio fischeri* (sistema Microtox)

Os testes de toxicidade aguda utilizando *Aliivibrio fischeri* foram realizados utilizando o equipamento Microtox® Model 500 Analyser (SDI) (FIG 4.7). Os testes foram conduzidos

segundo recomendações do fabricante e de acordo com norma técnica da CETESB L5.227 (SÃO PAULO, 2001) e norma ABNT:NBR 15411-3 (BRASIL, 2006).

Para a realização do teste, as amostras foram armazenadas em freezer a -20°C por um período de até 60 dias até realização dos testes. Por se tratar de uma bactéria marinha, pode ser necessário realizar ajuste osmótico de amostras com salinidade abaixo de 20%. A salinidade das amostras foi verificada com auxílio de Refratômetro de Alta Resolução para Salinidade Instrutherm RTS-101ATC e àquelas que apresentaram valores de salinidade abaixo do estipulado foi adicionada a solução de ajuste osmótico, cloreto de sódio (NaCl) 22%, para a realização do teste.

A faixa de pH estipulada para realização do teste também é padronizada, aceitando valores de 6,0 a 8,5. Optou-se pelo ajuste do pH, quando necessário, em uma faixa mais conservadora, de 6,5 a 8,0. Para tanto, utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl).

Os testes foram realizados a partir de diluição seriada do efluente, em solução diluente de NaCl 2%, que apresenta concentração máxima inicial de 81,9%, devido à adição de soluções de ajuste osmótico, diluente e solução de bactérias diluídas, conforme o demonstrado por Fulladosa *et al.* (2005) e Higa (2008).

Foram utilizadas bactérias reagentes, que são adquiridas em ampolas contendo uma cultura de bactéria liofilizada de concentração 10^8 células por ampola. A cultura é ressuspensa em uma cubeta com solução de reconstituição, fornecida pelo fabricante no kit comercial, e mantida em poços na temperatura de 3 a 5°C . Os demais poços, utilizados para a realização do teste propriamente dito são mantidos a 15°C pelo equipamento Microtox®.

Para controle de qualidade da bactéria utilizada, foram realizados ensaios de sensibilidade utilizando sulfato de zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conforme recomendações do fabricante e normas relacionadas, seguindo teste especial “Quality Assurance - Zinc Sulphate Standard”. Esse teste deve ser realizado para todo frasco de bactéria aberto. A norma técnica NBR 15411-3 (BRASIL, 2006) estabelece que, com relação ao resultado dos testes, o valor de gama deve estar contido na faixa entre 0,6 e 1,8 no controle, e o efeito de inibição por sua vez, entre 20 e 80% para a substância de referência. Essa é uma forma de monitoramento da sensibilidade dos organismos ao longo do período de realização dos testes, sendo também uma forma de validação dos ensaios.

Como dito anteriormente, o teste de toxicidade aguda utilizando a bactéria *Aliivibrio fischeri* baseia-se na variação do nível de luminescência da bactéria ao longo do tempo de acordo com toxicidade da amostra testada. Dessa forma, foi determinada a taxa de inibição metabólica da *A. fischeri* a diferentes diluições de uma amostra durante o período de 30 minutos. O cálculo do efeito tóxico da amostra é realizado pelo *software* MicrotoxOmni 4.1, a partir da leitura da emissão de luminescência de todas as cubetas contendo amostras e comparação com o grupo controle (cubeta contendo apenas bactéria, sem amostra). Logo, a toxicidade relativa da amostra é expressa como a porcentagem de inibição comparada ao controle (STOLTE *et al.*, 2012).

A porcentagem de inibição da luminescência é definida para cada diluição do efluente, segundo a equação 4.1 (CARBALLEIRA *et al.*, 2012; FERRAZ *et al.*, 2011):

$$\% \text{ inibição} = \frac{100 \cdot I_0 \cdot I_t}{I_0} \quad (4.1)$$

Na qual:

I_0 = luminescência da bactéria no tempo zero (sem inserção de amostra)

I_t = luminescência após um tempo t de exposição à amostra.

O teste utilizado foi “Basic test”, com dose única máxima de 81,9%, e os resultados foram expressos em CE50 30 minutos (CE50 30min), já que esse tempo é o mais adequado para se detectar efeito de metais pesados, que podem estar presente no lixiviado.

4.3.3 Identificação de compostos

4.3.3.1 Extração líquido-líquido

Neste trabalho foi utilizada a extração líquido-líquido. Uma alíquota de 500 mL de amostra (lixiviado bruto ou lixiviado pós-tratamento) foi transferida para um balão de separação onde foram adicionados 25 mL de solvente e, após agitação por 60 segundos, extraiu-se a primeira fase orgânica. Adicionou-se mais 25 mL de solvente e repetiu-se o procedimento por mais duas vezes, de forma a obter três fases orgânicas. As fases orgânicas obtidas foram reunidas em um único frasco que foi deixado em repouso para evaporação do solvente até um volume final de aproximadamente 2 mL. Transferiu-se aproximadamente 1 mL do extrato final para um *vial* de 2 mL para posterior análise. Cada amostra foi submetida ao processo de extração em três pHs distintos: 3, 7 e 10.

Para a realização da extração, foram avaliados cinco solventes, a saber, acetato de etila, clorofórmio, diclorometano, n-hexano e metanol, e o mais adequado foi selecionado.

Durante a extração líquido-líquido é possível que ocorra a formação de emulsão. Porém, amostras contendo água podem prejudicar a análise e deteriorar os equipamentos. Para separar as fases aquosa e orgânica da emulsão foi utilizado o Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). Esse sal, quando adicionado à emulsão, reage com a fase aquosa, retirando-a da fase orgânica. Após formados os “cristais”, a amostra é filtrada em funil de vidro contendo filtro de algodão. Os cristais são retidos pelo filtro e a fase orgânica escoou pelo funil.

4.3.3.2 Análise de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

Para análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), o equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7890 A) acoplado a um espectrofotômetro de massas (Agilent Technologies 5975 C inert MDS, equipado com Triple-Axis Detector).

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). A **Tabela 4.4** descreve as condições operacionais do equipamento.

Tabela 4.4 - Condições operacionais de análise do equipamento GC-MS

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura inicial	50 °C
Temperatura de linha de transferência	280 °C
Rampa de aquecimento 1	5 °C min ⁻¹
Rampa de aquecimento 2	8 °C min ⁻¹
Interface	Ortogonal
Eletromultiplicadora	2200 V
Energia de ionização	70 eV
Tempo final	47 minutos
Gás de arraste	Hélio
Coluna	HP – 5MS (5% fenilmetilsiloxano)
Comprimento da coluna	30 m
Diâmetro da coluna	250 µm
Espessura do filme	0,25 µm
Varredura de massas	25 – 550 Da
Modo de ionização	Impacto de elétrons
Modo de injeção	<i>Splitless</i>

4.3.3.3 Análise de Espectrometria de Infravermelho (IV)

Para análise de espectrometria de infravermelho (IV), foi utilizado o espectrômetro de IV do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG, Equipamento Shimadzu Corporation, modelo IRPrestige-21, equipado com Transformada de Fourier FTIR-8400S e acessório ATR.

4.4 Análise estatística

Os dados quantitativos passaram por análise estatística utilizando o software Statistica 8.0. Essa análise contou com três etapas, descritas na **Figura 4.6**.

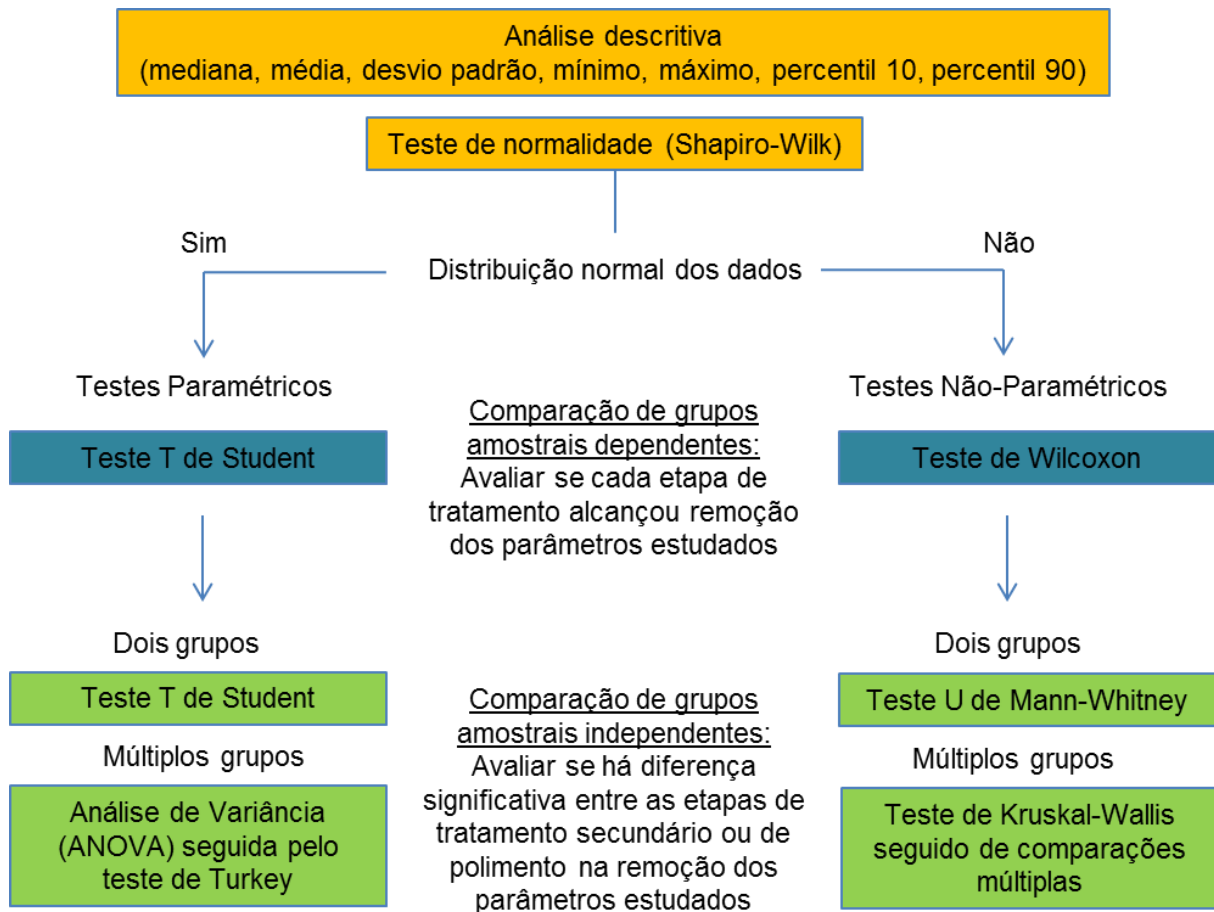


Figura 4.6 - Etapas da análise estatística realizadas nesse trabalho.

A primeira etapa consistiu basicamente na análise descritiva (mediana, média, desvio padrão, mínimo, máximo, percentil 10 e percentil 90) e teste de normalidade Shapiro-Wilk utilizando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) para verificar o comportamento simétrico ou assimétrico dos dados. Esse nível de significância foi utilizado para todos os testes realizados.

Dependendo do comportamento dos dados, optou-se por testes paramétricos ou não paramétricos. Na segunda etapa, avaliou-se a eficiência das etapas de tratamento, comparando os resultados encontrados para os todos os parâmetros físico-químicos dos efluentes que precedem (alimentação) e sucedem cada etapa de tratamento. Para isso, utilizou-se o teste de T de Student (paramétrico) ou teste de Wilcoxon (não paramétrico), ambos utilizando nível de significância de 5%.

Finalmente, na terceira etapa, buscou-se verificar se os grupos amostrais, nesse caso as rotas de tratamento tanto secundários como de polimento das três rotas estudadas apresentaram remoções distintas, com diferença significativa ($\alpha = 0,05$). Por se tratar de grupos amostrais independentes, essa análise foi feita por meio da Análise de Variância (ANOVA) seguido

pelo teste de Turkey (paramétrico) ou teste de Kruskal-Wallis de seguido de comparações múltiplas (não paramétrico), quando se comparou mais de dois grupos, e teste T de Student (paramétrico) ou teste U de Mann-Whitney (não paramétrico) quando se comparou apenas dois grupos, como ocorreu para os dados de nitrito e nitrato, apenas contemplados nas rotas que envolviam BRM.

4.5 Estimativa preliminar de custos

Uma estimativa preliminar de custos para as rotas de tratamento estudadas foi realizada baseando-se na avaliação econômica feita por Andrade (2011). Foram avaliados sistemas com capacidade de tratar uma vazão de lixiviado de 20 m³/h.

Os custos considerados foram relacionados ao investimento inicial para a compra das unidades, a mão de obra para a operação das plantas, o consumo de energia, produtos químicos para a limpeza das membranas, a manutenção das unidades, e troca de módulos de membrana (MOLINOS-SENANTE *et al.*, 2012). Foram ainda considerados gastos com reagentes para ajuste de pH e para reação de oxidação, quando pertinente. Não foram considerados o tratamento e disposição do lodo já que esse pode ser disposto no próprio aterro, sem custos adicionais.

O custo de investimento da unidade e os preços por m² de membranas de microfiltração (MF) e de nanofiltração (NF) foram obtidos por estimativas feitas por fornecedores de membranas no mercado. Para calcular a área total da membrana necessária, considerou-se o fluxo de permeado de 10 L/h.m² tanto para MF quanto para NF.

É importante ressaltar que para a rota do BRML considerou-se ainda no custo de investimento inicial os gastos com fermento biológico e meio nutriente na etapa de aclimação do BRML. Ressalta-se que para a estimativa de custos foram considerados dois meios nutrientes distintos, caldo Sabouraud (utilizado por Brito (2013)) e melação de cana, como alternativa.

Com relação aos gastos com a mão de obra para a operação das plantas considerou-se 1 engenheiro e 4 técnicos-operadores. O pagamento de 13 salários anuais, mais 70% correspondente aos tributos e encargos trabalhistas foram considerados nos cálculos.

Para rotas envolvendo biorreatores, o consumo de energia foi estimado em 40 kW (960 kWh, considerando operações contínuas por 24 horas/dia), com 1,5 kW usado para a aeração

durante o processo de *air stripping*, 20 kW para a aeração do sistema biológico MBR, 5,8 kW para aeração membrana, 3,7 kW para a recirculação de lamas entre a membrana e tanques biológicos em MBR, e 9 kW utilizado no sistema de nanofiltração. Para calcular a energia necessária para o sistema de aeração, Andrade (2011) considerou um requisito de 2 kgO₂/kgDQO, sendo a concentração de DQO de 5,0 kg/m, de correção de consumo/campo padrão de 1,6, e eficiência de oxigenação de 1,5 kgO₂/kWh.

Para a rota do sistema FMF o consumo de energia foi estimado em 13 kW (317 kWh, considerando operações contínuas por 24 horas/dia), sendo 0,5 kW usado para a aeração durante a reação de Fenton, 3,7 kW para a recirculação de lamas entre a membrana e o tanque, e 9 kW utilizado no sistema de nanofiltração.

A taxa de energia elétrica foi obtida no site da CEMIG (CEMIG, 2013), considerando uma taxa hora-sazonal azul A3a. Para o cálculo das taxas médias diárias através das taxas para as horas de "pico" e "fora do pico", considerou-se que os dispositivos se mantêm conectados 24 horas por dia.

Para os gastos com manutenção considerou-se um valor de 5% do investimento inicial, associado à manutenção preventiva e corretiva das unidades. Para os gastos com reagentes químicos para a limpeza das membranas, tanto de manutenção como de recuperação, considerou-se um valor 2% do investimento inicial.

Com relação às membranas, Ayala *et al.* (2011) indicam um tempo de vida útil para as membranas de biorreatores submersos maior que seis anos. Porém, considerando as características do lixiviado, adotaram-se valores conservadores de 2,5 anos para membranas de microfiltração de biorreatores (BRM e BRML) e de 1 ano para as do sistema FMF, já que esse sistema apresenta condições mais adversas. Essa decisão foi baseada em experiências do grupo de pesquisa com plantas piloto para tratamento de lixiviado de aterros sanitários. Uma taxa de recuperação de permeado da NF de 60% foi considerada.

Os custos com reagentes considerou, para a rota de BRML, acidificação do lixiviado pós-stripping para pH = 3,5 e posterior neutralização do permeado da nanofiltração para pH = 7,0, e para a rota do sistema FMF, acidificação do lixiviado bruto para pH = 3,5 e neutralização do lixiviado após reação de Fenton para pH = 7,0.

A **Tabela 4.5** mostra alguns valores considerados nessa avaliação.

Tabela 4.5 – Itens considerados na estimativa preliminar de custos e seus respectivos valores.

Itens	Valores
Custo da planta (BRM e BRML)	R\$ 3.333.333,33
Custo da planta (rota FMF)	R\$ 1.968.351,85
Salário mensal (engenheiro)	R\$ 4.500,00
Salário mensal (técnico)	R\$ 2.500,00
Taxa de eletricidade (custo médio diário por kW)	R\$ 11,86/kW
Taxa de eletricidade (custo médio diário por kWh)	R\$ 0,21/kWh
Consumo energético (aeração <i>air stripping</i>)	0,025 kWh/m ³ ar
Custos de manutenção	5% do investimento inicial
Produtos químicos	2% do investimento inicial
Troca de membranas (MF)	R\$ 280,00/m ²
Troca de membranas (NF)	R\$ 400,00/m ²
Fermento biológico	R\$ 12,00/kg
Caldo Sabouraud	R\$ 350,00/kg
Melaço de cana	R\$ 0,30/kg
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	R\$ 0,20/kg
Hidróxido de Sódio (NaOH)	R\$ 0,95/kg
Sulfato de ferro II (FeSO ₄)	R\$ 0,77/kg
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) – solução 50%	R\$ 1,80/kg

Legenda: MF: microfiltração; NF: nanofiltração.

O investimento inicial foi considerado separadamente dos gastos operacionais anuais. Para o cálculo do custo do tratamento (R\$/m³ de lixiviado tratado), utilizou-se a equação 4.2:

$$\text{Preço do litro de efluente tratado} = \frac{\text{Investimento inicial} \frac{1}{15} + \text{Gastos anuais}}{\text{Volume de efluente tratado por ano}} \quad (4.2)$$

Observa-se que o investimento inicial foi dividido por 15, isso porque se considerou o tempo de depreciação de uma planta de tratamento de 15 anos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do lixiviado bruto

A tabela abaixo (**Tabela 5.1**) mostra os resultados de caracterização do lixiviado bruto.

Tabela 5.1 – Estatística descritiva dos parâmetros físico-químicos e toxicidade (para *A. fischeri*) do lixiviado bruto coletado no período de Agosto a Outubro de 2012 e Julho a Agosto de 2013.

Parâmetros	n	Mediana	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Percentil 10	Percentil 90
pH	11	8,5	8,6	0,3	8,4	9,4	8,4	8,7
Cor aparente (mg/L)	11	1126	1147	334	643	1909	711	1311
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	11	21,5	20,3	2,7	13,3	22,6	18,4	22,3
DQO (mg/L)	11	4032	4184	651	3526	5429	3571	5265
Nitrogênio total (mg/L)	11	1928	1925	305	1473	2336	1537	2316
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	11	1552	1476	260	953	1709	1041	1704
Nitrito (mg/L)	10	0,20	0,21	0,03	0,16	0,28	0,17	0,25
Nitrato (mg/L)	10	2,64	2,65	1,20	1,13	5,03	1,34	4,45
Fósforo total (mg/L)	9	25,7	26,6	5,9	17,3	35,7	17,3	35,7
Cloreto (mg/L)	9	2466	2503	56	2433	2599	2433	2599
Alcalinidade (mg/L)	9	7043	7370	1085	6021	8941	6021	8941
Toxicidade (CE50 30min)	9	5	5	1	3	6	3	6

É possível observar que se trata de um efluente escuro, com elevada carga orgânica e alcalinidade e altas concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esse lixiviado apresenta características de um lixiviado de aterro sanitário antigo, com mais de 10 anos segundo Renou *et al.* (2008), com valores de pH maior que 7,5, concentração de DQO abaixo ou em torno de 4000 mg/L, baixa biodegradabilidade e alta concentração de amônia, porém, é proveniente de um aterro com apenas 5 anos. Dessa forma, os resultados aqui encontrados para caracterização do lixiviado bruto estão de acordo com a classificação de Alvarez-Vasquez *et al.* (2004) que, como dito anteriormente, classificaram como lixiviados novos aqueles com 3 a 12 meses (1 ano), intermediários com 1 a 5 anos e lixiviados antigos aqueles com idade superior a 5 anos.

Esses valores também se encontram nas faixas de valores mais prováveis estipuladas por Souto e Povinelli (2007) para lixiviados brasileiros. Isso indica que se trata de um efluente comumente encontrado no país, que apresenta desafios ao seu tratamento, principalmente devido às suas características refratárias.

Pelos valores de toxicidade, o lixiviado bruto pode ser considerado um efluente muito tóxico. Essa toxicidade deve-se tanto à amônia, presente em altas concentrações, quanto a outros compostos orgânicos e inorgânicos (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Observa-se que os valores da toxicidade variaram entre 3 e 6, variação pequena, indicando que apesar da toxicidade poder variar ao longo do ano em um mesmo aterro, para o lixiviado amostrado, a toxicidade não sofreu grandes alterações. Esse resultado também foi encontrado por Pablos *et al.* (2011), que estudaram 21 amostras de lixiviado bruto de aterros próximos à cidade de Madrid (Espanha) e observaram que esses efluentes mantiveram seus valores de toxicidade independente da época do ano em que foram coletados.

Com relação aos parâmetros físico-químicos observa-se que, com exceção do cloreto, nenhum outro parâmetro apresentou valores mínimos e máximos relativamente próximos. A baixa variação apresentada pelo cloreto corrobora com os resultados obtidos por Moravia (2010). Ao caracterizar o lixiviado de um aterro sanitário também da região metropolitana de Belo Horizonte (MG) considerando os efeitos da sazonalidade, esse autor obteve baixa variação do parâmetro cloreto com valores mínimos de 2033 mg/L e 2325 mg/L e máximos de 2333 mg/L e 2533 mg/L para as épocas de superávit e déficit hídrico, respectivamente.

A alta variação dos outros parâmetros estudados constatada nesse trabalho indica que o lixiviado amostrado apresenta grandes alterações de suas características físico-químicas ao longo do tempo. Esse comportamento destaca o desafio no tratamento de lixiviado associado à alteração de sua composição. Quando essas alterações se dão em períodos relativamente curtos, como ao longo de um ano, o desafio é ainda maior já que para se projetar uma estação de tratamento é preciso considerar essas alterações e adotar sistemas de tratamento que sejam capazes de lidar com essas variações, mantendo o nível de eficiência necessário.

A característica refratária desse efluente, observada pelos parâmetros físico-químicos, e o elevado valor de toxicidade indicam que processo biológico convencional pode não ser adequado ao tratamento desse lixiviado, podendo esse não ser eficiente no seu tratamento.

Isso reforça a escolha feita nesse trabalho de se trabalhar com processos avançados de tratamento, buscando alcançar melhores eficiências.

5.2 Comparação da eficiência das rotas analisadas no tratamento de lixiviado

Os sistemas *air stripping* e BRM de lodo bacteriano, BRM inoculado com levedura e Fenton-MF de forma isolada e também conjugados com o processo de nanofiltração foram avaliados e comparados entre si, quanto à adequação ao tratamento do lixiviado em questão fazendo uso de ferramentas estatísticas.

Uma vez que o número amostral de cada grupo é relativamente pequeno (em torno ou menos que 10), a realização de testes paramétricos com todos os grupos foi impossibilitada. Além disso, nem todos os grupos apresentaram distribuição normal dos dados (valores de p do teste de Normalidade Shapiro-Wilk no Apêndice I, **Tabela I.0.1**). Dessa forma, optou-se pela realização testes não paramétricos para todos os grupos, independente de apresentarem ou não distribuição normal dos dados. A fragilidade dos dados, resultante do pequeno número amostral, foi levada em conta na interpretação dos resultados.

Ainda, o trabalho foi realizado baseando-se nos valores das medianas. Porém, buscando facilitar a comparação com outros trabalhos, valores de média também foram apresentados.

5.2.1 Parâmetros físico-químicos

5.2.1.1 Etapas de pré-tratamento

- *Air stripping*

Apesar do processo de *air stripping* visar apenas à remoção de amônia do lixiviado bruto, outras alterações podem ser observadas no lixiviado pós-*air stripping*. A **Tabela 5.2** apresenta dados de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros em cada um desses efluentes, bem como eficiência de remoção, quando existente, do processo de *air stripping* e resultado do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.2 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e lixiviado pós-*air stripping*, eficiência de remoção do *air stripping* e resultado do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção do <i>air stripping</i>	Valores de p
		Lixiviado bruto	Lixiviado pós- <i>air stripping</i>		
pH	Mediana	8,5	7,8	-	0,203
	Média	8,6	8,1		
Cor (mg/L)	Mediana	1126	1405	-	0,203
	Média	1147	1366		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	21,5	17	19%	0,008
	Média	20	16	21%	
DQO (mg/L)	Mediana	3945	4325	-	0,022
	Média	4200	4463		
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	1391	28%	0,043
	Média	1925	1282	33%	
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	590	62%	0,003
	Média	1476	615	58%	
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,2	0,3	-	0,593
	Média	0,2	0,3		
Nitrato (mg/L)	Mediana	2,7	28,4	-	-
	Média	2,7	28,4		
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	19	25%	0,109
	Média	27	19	27%	
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	3657	-	-
	Média	2503	4121		
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	4700	33%	0,068
	Média	7306	5206	29%	

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito

Como se pode observar, de acordo com o teste estatístico, o lixiviado bruto e pós-*stripping* se diferenciam nos parâmetros condutividade, DQO, nitrogênio total e nitrogênio amoniacal. Esse resultado se deve à remoção de amônia do efluente e/ou à evaporação que ocorrem no processo *air stripping*. Durante esse processo, ocorre a remoção de amônia do efluente, o que acarreta, obviamente, a diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal do sistema e consequentemente, de nitrogênio total.

Uma vez que a amônia em solução se apresenta na forma iônica, o processo de *air stripping*, ao remover a amônia, diminui a concentração total de íons no sistema. Essa remoção de íons leva ao consequente decréscimo da condutividade (19%).

Observa-se que há também redução na alcalinidade (33%), mas que a diferença não é significativa para $p=0,05$. Essa diferença também se justifica pela remoção de amônia do sistema, uma vez que essa espécie é capaz de neutralizar ácidos. Sua alta concentração em

lixiviados contribui para a elevada alcalinidade observada nesses efluentes. Moura (2008), ao estudar a remoção de amônia por arraste de ar em lixiviados, observou forte relação entre a remoção de amônia e a remoção de alcalinidade. Dessa forma, a remoção de amônia pelo processo contribui diretamente para a remoção de alcalinidade.

É importante observar que o teste estatístico não apontou diferença significativa na alcalinidade após o processo de *air stripping*. Porém, como discutido anteriormente, devido ao pequeno número amostral (próximo de 10), os dados apresentam grande fragilidade, o que pode justificar que essa diferença não tenha sido considerada significativa no teste de Wilcoxon. Isso destaca também a importância não só da estatística como ferramenta, mas da capacidade de se interpretar os resultados obtidos. Dessa forma, apesar do teste estatístico ter apontado a diferença de alcalinidade como não significativa, essa remoção ocorre e é causada diretamente pela remoção de amônia do sistema.

Já a diferença na concentração de DQO, com aumento dessa após a realização do *air stripping*, se deve à evaporação que ocorre durante as 48 horas equivalente ao tempo de residência do processo e que resulta na concentração do lixiviado.

Observa-se que o processo de *air stripping* apresenta uma eficiência de remoção de cerca de 60% de nitrogênio amoniacal. Esse resultado é bastante satisfatório, considerando inclusive que não houve alteração significativa de pH nem de temperatura. A eficiência desse processo é largamente conhecida e a literatura o aponta como a técnica mais utilizada atualmente para eliminar altas concentrações de amônia de efluentes como o lixiviado (RENOU *et al.*, 2008; CHEUNG *et al.*, 1997).

5.2.1.2 Etapas de tratamento secundário

A **Figura 5.1** apresenta os gráficos box-plot e resultados (valores de p) dos testes de Kruskal-Wallis das etapas de tratamento secundário, a saber, BRM, BRM inoculado com levedura (BRML) e sistema Fenton-microfiltração, para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto nitrito e nitrato.

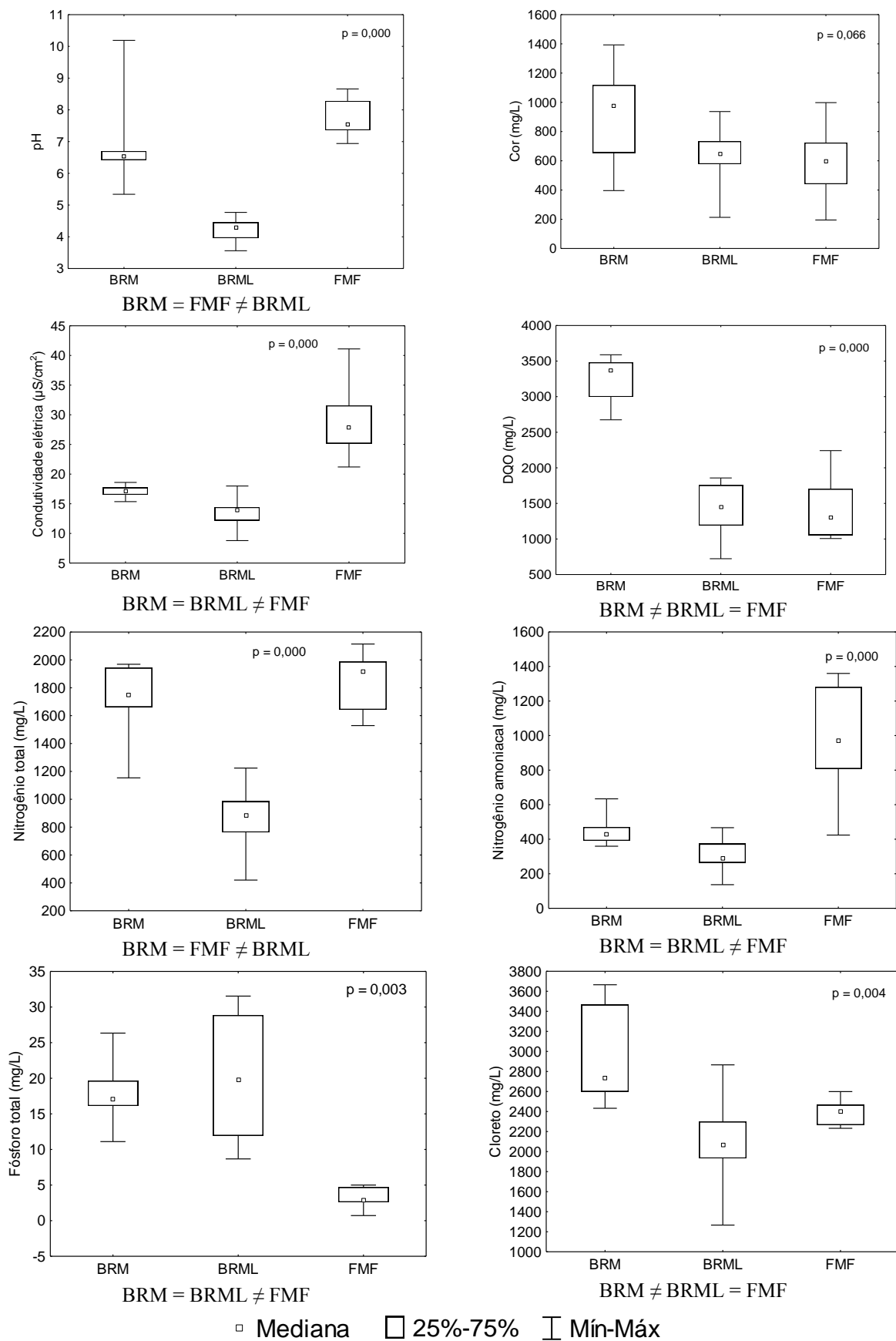


Figura 5.1 - Gráficos box-plot e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas a um nível de significância de 0,05 das etapas de tratamento secundário para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto alcalinidade, nitrito e nitrato.

Legenda: BRM: BRM de lodo bacteriano; BRML: BRM inoculado com levedura; FMF: sistema Fenton-microfiltração.

Observa-se que, com exceção de cor, para todos os parâmetros físico-químicos analisados (pH, condutividade elétrica, DQO, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, fósforo total e cloreto), os efluentes apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Kruskal-Wallis.

A **Figura 5.2** apresenta os gráficos box-plot e resultados (valores de p) do teste U de Mann-Whitney das etapas de tratamento secundário que envolvem tratamento biológico (BRM e BRML) para nitrito e nitrato, e das etapas BRM e sistema FMF para alcalinidade. Não foi possível realizar o teste de Kruskal-Wallis com o parâmetro alcalinidade uma vez que o BRML tem pH muito ácido, impossibilitando o cálculo de sua alcalinidade pela mesma metodologia que as demais rotas.

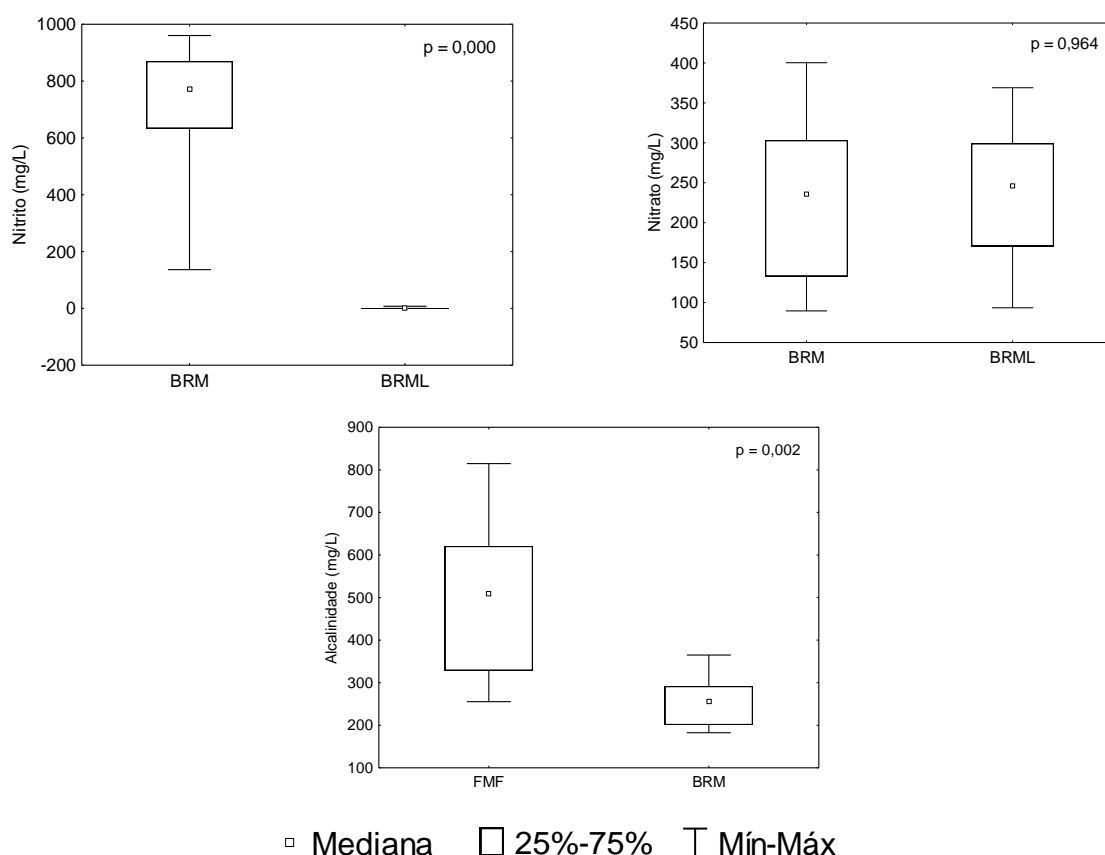


Figura 5.2 - Gráficos box-plot e resultados do teste U de Mann-Whitney a um nível de significância de 0,05 das etapas de tratamento BRM e BRML para nitrito e nitrato, e das etapas de BRM e FMF para alcalinidade.

Legenda: BRM: BRM de lodo bacteriano; BRML: BRM inoculado com levedura.

Observa-se que, para nitrito e nitrato, apenas a concentração de nitrito apresenta diferença significativa ($p = 0,000$), ao passo que a concentração de nitrato não varia significativamente entre os dois BRM. Para alcalinidade, observa-se diferença significativa ($p = 0,002$) entre o permeado do BRM e do sistema Fenton-microfiltração.

- BRM com lodo bacteriano (BRM)

A **Tabela 5.3** apresenta dados de média e mediana de pH e da concentração de todos os parâmetros físico-químicos da alimentação (lixiviado pós-*stripping*) e do permeado desse BRM, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de BRM, bem como os resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.3 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado pós-*air stripping* e permeado do BRM, eficiência de remoção do BRM e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção do BRM	Valores de p
		Lixiviado pós- <i>air stripping</i>	Permeado BRM		
pH	Mediana	7,8	6,5	-	0,208
	Média	8,1	7,0		
Cor (mg/L)	Mediana	1405	975	31%	0,069
	Média	1366	915	33%	
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	17	17	-	0,012
	Média	16	17		
DQO (mg/L)	Mediana	4325	3374	22%	0,008
	Média	4463	3238	27%	
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1391	1750	-	0,138
	Média	1282	1724		
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	590	431	27%	0,015
	Média	615	448		
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,3	772	-	-
	Média	0,3	675		
Nitrato (mg/L)	Mediana	28	235	-	-
	Média	28	235		
Fósforo total (mg/L)	Mediana	19	17	10%	0,043
	Média	19	18	7%	
Cloreto (mg/L)	Mediana	3657	2732	25%	-
	Média	4121	2965	28%	
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	4700	255	95%	-
	Média	5206	258		

* - Valores de $p < 0,05$, destacados em negrito.

Para o BRM com lodo bacteriano, observa-se remoção de 31% de cor com relação ao lixiviado pós-*stripping*, apresentando um permeado com coloração ainda amarronzada, porém mais

clara que o lixiviado bruto. A **Figura 5.3** mostra a cor do lixiviado bruto e após cada etapa das três rotas de tratamento estudadas. A cor de um efluente está diretamente ligada à presença e concentração de substâncias húmicas.

Substâncias húmicas são produtos da degradação de material orgânico natural, particularmente da oxidação e polimerização da matéria orgânica. São uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas de elevado peso molecular, constituídas de estruturas complexas formadas por ácidos orgânicos polimerizados, ácidos carboxílicos e carboidratos (ARTIOLA-FORTUNY e FULLER, 1982 apud AMARAL *et al.* (in press); STEVENSON, 1994).

A remoção de cor no BRM pode ter ocorrido tanto pela degradação que ocorre durante tratamento biológico quanto devido à presença da membrana de microfiltração, que retém os sólidos dentro do biorreator, bem como algumas substâncias húmicas.

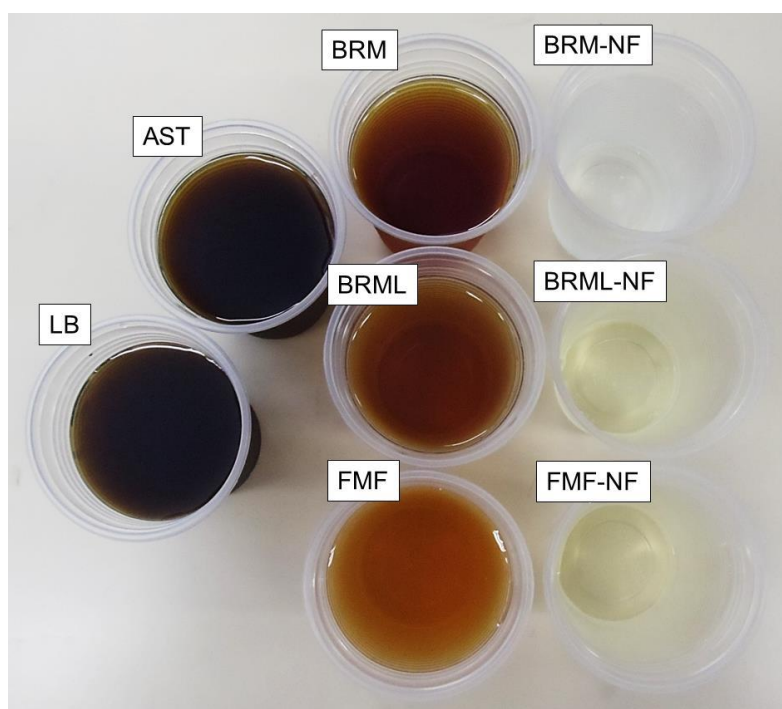


Figura 5.3 - Cor do efluente de cada etapa das três rotas de tratamento estudadas, LB: Lixiviado bruto; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.

Apesar dos permeados das etapa de tratamento secundário (BRM, BRML e FMF) apresentaram cor visualmente distintas, o teste estatístico não constatou diferença significativa (para $p=0,05$) entre eles ($p = 0,066$ no teste de Kruskal-Walis). Considerando que o número

amostral é pequeno, é possível que o teste não tenha sido sensível o suficiente para detectar essa diferença.

Observa-se bom desempenho na remoção de DQO (22%). Esse resultado é bastante semelhante àquele observado por Jakopović *et al.* (2008), que relatam a remoção de 23% de DQO por BRM no tratamento de lixiviado. Ahmed e Lan (2012), em uma revisão sobre o uso dessa tecnologia no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, apontam que remoção de DQO por BRM pode variar de 23 a 90%, uma ampla faixa de variação, que depende principalmente da idade e características do lixiviado, bem como as condições operacionais empregadas.

Apesar de não representar um valor absoluto alto, a remoção de DQO é bastante satisfatória considerando que se trata de um lixiviado tóxico e de características refratárias, onde cerca de 40% da matéria orgânica presente é de natureza inerte (AMARAL *et al.*, 2009). Além disso, é importante lembrar que TDH muito baixos e altas concentrações de amônia geralmente proporcionam efeitos adversos (BRITO, 2013).

A **Figura 5.4** mostra o perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo da rota de tratamento envolvendo o BRM de lodo bacteriano (os dados médios podem ser observados pela **Figura I.0.1** do APÊNDICE I).

A remoção de nitrogênio amoniacal também é bastante satisfatória. 27% da amônia não removida pelo processo de *air stripping* é removida no BRM. Esse resultado está de acordo com a literatura. Shaohua e Junxin (2006), também utilizaram um BRM de lodo convencional no tratamento de lixiviado e verificaram uma remoção de nitrogênio amoniacal de cerca de 30%. O lixiviado utilizado nesse trabalho continha concentrações de nitrogênio amoniacal similares às do lixiviado utilizado por esses autores.

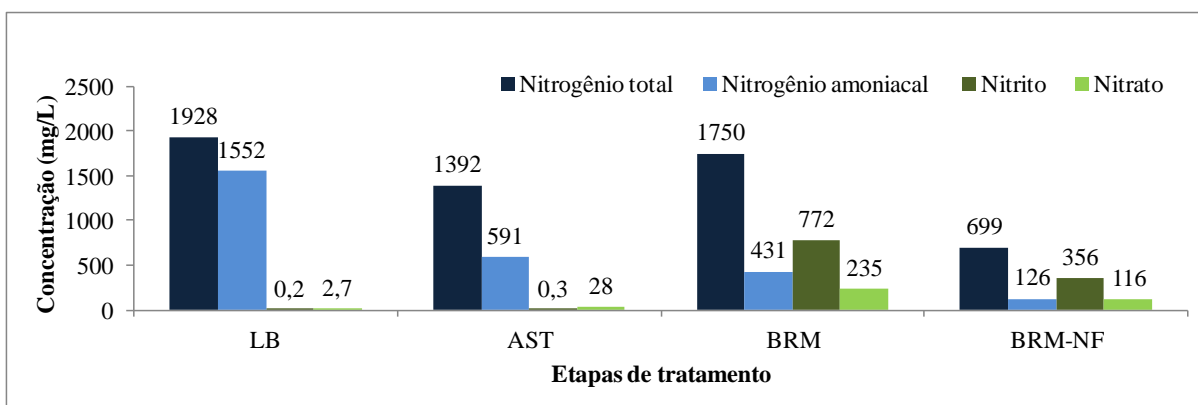


Figura 5.4 - Perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*stripping*; BRM: BRM; BRM-NF: nanofiltração após BRM.

A remoção de nitrogênio amoniacal encontrada nesse BRM se difere, porém, da remoção encontrada por Wichitsathian *et al.* (2004). Esses autores, também utilizando BRM com lodo convencional no tratamento de lixiviado previamente submetido ao processo de *air stripping*, obtiveram remoção de 40% de nitrogênio amoniacal, um pouco superior à encontrada nesse trabalho. Ahmed e Lan (2012) relatam que BRM são capazes de alcançar altas taxas de remoção dessa espécie, com valores acima de 90%, inclusive com TDH baixos e altas cargas orgânicas.

A remoção de nitrogênio amoniacal na etapa de tratamento biológico se deve tanto à assimilação pelos microrganismos quanto ao processo de nitrificação, realizado por bactérias nitrificantes. Essas são responsáveis pela conversão do nitrogênio amoniacal, espécie tóxica, a nitritos e nitratos. É devido a essa conversão que, como se pode observar, ao contrário dos outros parâmetros, as concentrações de nitritos e nitratos no efluente do BRM aumentaram após o processo de tratamento.

Em sistemas de BRM, a completa retenção de sólidos pela membrana permite não só a alta concentração do lodo, mas a persistência de organismos nitrificantes ou organismos capazes de degradar lentamente compostos de difícil degradação, fazendo com que não haja perda de atividade no processo e elevadas taxas de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal sejam alcançados (ALVAREZ-VAZQUEZ *et al.*, 2004; RENO *et al.*, 2008). Os altos níveis de nitritos e nitratos se justificam uma vez que o efluente contém altas concentrações de amônia e o sistema de tratamento biológico é aeróbio, o que permite a oxidação da amônia (nitrificação).

Os nitratos ainda podem ser convertidos a nitrogênio gasoso, espécie inerte, pelo processo de desnitrificação, realizado por outras espécies de bactérias. Essa conversão, no entanto, requer ambiente anóxico, que não está presente no sistema. Conseqüentemente, o processo de desnitrificação não ocorre. A remoção de nitrogênio, dessa forma, é dependente da atividade biológica de organismos nitrificantes (e desnitrificantes, quando presentes), que está intrinsecamente ligada às condições do BRM e características do efluente.

Os nitritos e nitratos produzidos no processo biológico persistem no permeado do BRM devido ao fato da membrana de microfiltração, empregada nos BRM, não reter esses íons. Conseqüentemente, por mais que se tenha remoção de nitrogênio amoniacal no sistema, a presença dos nitritos e nitratos em suas respectivas concentrações no permeado faz com que o sistema não apresente remoção de nitrogênio total significativa ($p=0,138$ no teste de Wilcoxon).

Observa-se também remoção de fósforo de 10%. Apesar dessa ter sido relativamente baixa em comparação com a remoção de outros parâmetros, o teste estatístico aponta que essa diferença é significativa ($p=0,043$). É preciso lembrar que o fósforo é nutriente essencial para os microrganismos, sendo limitante para a sobrevivência desses. Para garantir a eficiência de um sistema de lodos ativados, estima-se uma relação dos nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo (em termos de massa) de 100: 5: 1 (METCALF e EDDY, 1991). As concentrações de carbono e nitrogênio no lixiviado são bastante elevadas, enquanto a concentração de fósforo é muito baixa, cerca de 20 mg/L, o que justifica que a remoção desse nutriente não seja tão pronunciada.

Amaral (2007) aponta que baixas concentrações de fósforo em um efluente pode ser um fator limitante para o tratamento biológico de um efluente. Dessa forma, sistemas que forneçam nutrientes em proporções adequadas possibilitam uma atividade biológica mais intensa e, conseqüentemente, maiores eficiências de tratamento.

Von Sperling (2005) relata que tradicionalmente, sistemas projetados para proporcionar a remoção de fósforo devem conter câmaras aeróbias e anaeróbias em série, que possibilitam a seleção e crescimento de microrganismos acumuladores de fosfato, o que inexistente no sistema estudado. Monclús *et al.* (2010) apontam ainda que em sistemas de BRM, as elevadas idades de lodo, que reduzem a taxa de crescimento da biomassa, podem comprometer a eficiência da remoção de fósforo pela menor incorporação desse para formação de novas células.

Dessa forma, a remoção de fósforo em sistemas de BRM são atribuídas à sua incorporação pelos microrganismos, em alta atividade biológica e principalmente na reprodução celular, e também, em parte, à presença da membrana. Essa é capaz de reter no BRM o fósforo associado ao material particulado e à biomassa (LESJEAN *et al.*, 2002).

Observou-se também, nesse sistema, remoção de 28% de cloretos. Por se tratar de um íon monovalente, a remoção de cloretos não é esperada em BRM, onde são empregadas membranas de ultrafiltração ou microfiltração. A remoção de cloretos pode se dar pela retenção de complexos com os quais esses íons podem estar interagidos, bem como por sua precipitação nas membranas de microfiltração, submersas no biorreator.

Com relação à alcalinidade, o BRM apresentou elevada remoção (95%). Esse valor pode estar relacionado à remoção de amônia pelo sistema, espécie capaz de neutralizar ácidos e que confere alcalinidade aos efluentes, ou outros íons com mesma propriedade, além do consumo de alcalinidade para neutralização de ácidos produzidos durante a degradação.

- BRM inoculado com levedura (BRML)

A **Tabela 5.4** apresenta dados de média e mediana de pH e da concentração de todos os parâmetros físico-químicos da alimentação (lixiviado pós-*stripping*) e do permeado do BRML, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de BRML, bem como os resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.4 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado pós-*air stripping* e permeado do BRML, eficiência de remoção do BRML e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção do BRML	Valores de p
		Lixiviado pós- <i>air stripping</i>	Permeado BRML		
pH	Mediana	7,8	4,3	-	0,018
	Média	8,1	4,2		
Cor (mg/L)	Mediana	1405	649	54%	0,018
	Média	1366	628		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	17	14	20%	0,017
	Média	16	13	16%	
DQO (mg/L)	Mediana	4325	1445	67%	0,005
	Média	4463	1403	69%	
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1391	888	36%	0,273
	Média	1282	847	34%	
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	590	288	51%	0,012
	Média	615	307	50%	
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,3	0,5	-	-
	Média	0,3	1,4		
Nitrato (mg/L)	Mediana	28	247	-	-
	Média	28	238		
Fósforo total (mg/L)	Mediana	19	20	-	0,715
	Média	19	20		
Cloreto (mg/L)	Mediana	3657	2066	44%	-
	Média	4121	2030	50%	
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	4700	-	-	-
	Média	5206	-		

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito

Com pode ser observado, a alteração de pH do lixiviado pós-*air stripping* no BRML é significativo ($p=0,018$), uma vez que é preciso abaixar o pH do efluente para pH ácido de 3,0 a 4,0, a fim de proporcionar meio favorável ao crescimento e desenvolvimento de leveduras. A remoção de condutividade (20%) também é significativa ($p=0,017$) e pode ser explicada pela remoção de diversos íons, inclusive íons amônia, que será discutido posteriormente.

Com relação à cor, o BRML apresentou remoção de 54%. Apesar do teste de Kruskal-Wallis ter apontado a diferença de remoção de cor para os três tratamentos secundários como não significativa ($p=0,066$), esse valor é aproximadamente 20% a mais que o observado para o BRM de lodo convencional. É possível observar pela **Figura 5.3** que o permeado do BRM levedura é mais amarelado, de tonalidade mais clara que o permeado do outro BRM, o que reforça a hipótese de que talvez o teste estatístico não tenha tido sensibilidade suficiente para detectar essa diferença, inclusive devido à fragilidade dos dados, já discutida anteriormente.

A remoção de cor está diretamente ligada à remoção de substâncias húmicas, seja pela degradação da matéria orgânica que ocorre durante o tratamento biológico, seja pela retenção pela membrana. Uma vez que ambos os BRM empregam a mesma membrana de microfiltração, é possível concluir que a diferença de cor observada para o permeado dos biorreatores está mais relacionada ao tipo de lodo empregado. Nesse caso, o lodo da levedura *Saccharomyces cerevisiae* seria mais eficiente na remoção de cor do que o lodo bacteriano.

Igualmente, o BRML também apresentou desempenho melhor que o BRM de lodo bacteriano com relação à remoção de DQO, 67% em relação ao lixiviado pós-*air stripping*. Esse valor é bastante superior àquele encontrado no outro BRM (22%). O teste de comparações múltiplas aponta que essa diferença é significativa ($p=0,001$).

A remoção de DQO encontrada para o BRML está de acordo com Wichitsathian *et al.* (2004) que observaram remoção de 69% e 73% de DQO de lixiviado bruto e pós-*air stripping*, respectivamente, utilizando BRM de lodo leveduriforme. Deve-se ressaltar que a biomassa leveduriforme utilizada pelos autores era proveniente do lodo de uma ETE do lixiviado estudado, estando dessa forma previamente adaptada às características desse efluente, enquanto a biomassa utilizada nesse trabalho primariamente consistiu de uma levedura específica (*S. cerevisiae*) e exógena.

Porém, a taxa de remoção de DQO encontrada para o BRML se difere dos resultados encontrados pelos mesmos autores uma vez que esses, ao compararem um BRM com lodo bacteriano e outro BRM com mistura de leveduras no tratamento de lixiviado, observaram remoções similares de DQO. No presente trabalho, contrariamente, as remoções foram bem distintas. Isso pode ser devido à diferença dos organismos utilizados. Wichitsathian *et al.* (2004) utilizaram uma mistura de leveduras, compostas de várias espécies em menores concentrações, ao passo que neste trabalho, foi utilizado apenas um tipo de levedura como inóculo, que está presente em maior concentração no BRML.

Ainda, essa diferença também pode se dar pela diferença da composição da matéria orgânica nos lixiviados utilizados. Ressalta-se que o lixiviado utilizado nesse trabalho tem características refratárias e o lodo leveduriforme apresentou melhor desempenho na degradação dos compostos presentes nesse efluente.

A maior eficiência de remoção de DQO observada para o BRML ainda corrobora os resultados da literatura que aponta as limitações do lodo bacteriano na degradação de compostos recalcitrantes do lixiviado e distingue as leveduras como organismos de alta capacidade de quebra e assimilação desses poluentes (HARMS *et al.*, 2011).

Brito (2013) realizou estudo de avaliação da DQO inerte de um mesmo lixiviado para lodo bacteriano e leveduriforme e constatou que esse parâmetro apresenta diferença de 13% do lodo bacteriano para o lodo leveduriforme, comprovando que as leveduras são mais adequadas e promissoras para o tratamento de lixiviado que as bactérias.

A **Figura 5.5** mostra o perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo da rota de tratamento envolvendo o BRML (os dados médios podem ser observados pela **Figura I.0.2** do APÊNDICE I).

Observa-se que a remoção de nitrogênio amoniacal também é bastante satisfatória no BRM levedura, com redução de 51% da amônia não removida pelo processo de *air stripping*. Esse resultado se aproxima bastante daquele obtido por Wichitsathian *et al.* (2004), no qual a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no BRM de lodo leveduriforme foi de 43%, quando o lixiviado foi previamente submetido ao processo de *air stripping*.

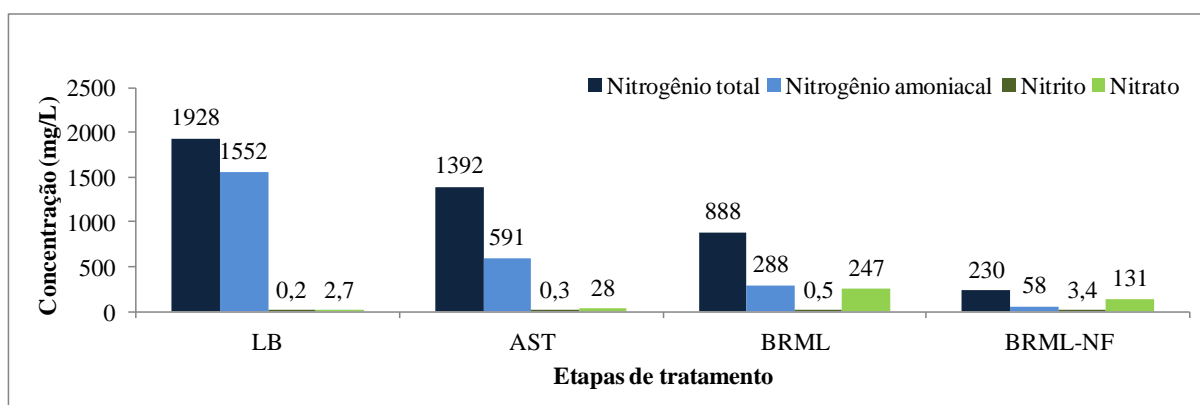


Figura 5.5 - Perfil das formas de nitrogênio (dados medianos) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRML: BRM levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.

Como dito anteriormente, a remoção de nitrogênio amoniacal em sistemas biológicos usualmente se deve à nitrificação, que é realizada por microrganismos de crescimento lento. O BRM levedura, por sua vez, além de apresentar lodo leveduriforme, e não bacteriano, não

apresenta condições ideais ao crescimento desses organismos no biorreator. Isso quer dizer que a remoção de nitrogênio nesse sistema se deve a outro processo, realizado por leveduras.

Sabe-se que as leveduras são capazes de utilizar uma ampla gama de diferentes fontes orgânicas e inorgânicas de nitrogênio e ao contrário de outros microrganismos, são capazes de sobreviver em meios onde a amônia representa a única fonte de nitrogênio. Segundo Carlile *et al.* (1994) a amônia é a forma nitrogenada mais utilizada pelos fungos em geral, podendo ser prontamente utilizada. Isso explica a alta remoção de amônia constatada na etapa do BRML.

A remoção de nitrogênio amoniacal no BRML também foi superior àquela encontrada no BRM de lodo bacteriano (27%). Como discutido acima, a amônia é utilizada pelas próprias leveduras responsáveis pela remoção de matéria orgânica do sistema e essas apresentam elevada atividade biológica, percebido inclusive pela alta remoção de DQO. Logo, uma vez mantido o elevado metabolismo desses organismos, altas remoções de nitrogênio amoniacal são esperadas.

A levedura *S. cerevisiae* não é capaz de utilizar nitrito ou nitrato como fonte de nitrogênio, mas outras leveduras e também fungos filamentosos o são (WALKER, 1998). Esses organismos conseguem assimilar essas espécies e reduzi-las a amônia, quando essa não está presente em altas concentrações no meio. Alguns organismos possuem vacúolos onde armazenam nitrato a fim de garantir suprimento de nitrogênio à célula. Na presença de amônia, a célula libera esses íons e passa a utilizar preferencialmente a amônia.

A contaminação do BRML foi relatada por Brito (2013) que constatou a presença de outros microrganismos no sistema. É possível que o aumento da concentração de nitrato no permeado do BRML tenha se dado pela liberação de nitrato do vacúolo de organismos que contaminaram o sistema, já que o efluente a ser tratado apresenta altas concentrações de amônia, que pode ser prontamente utilizada.

Destaca-se que quando comparado ao BRM de lodo bacteriano, o BRM levedura apresenta maior remoção de nitrogênio amoniacal (27% e 51%, respectivamente) e aumento semelhante da concentração de nitrato (concentrações medianas de 235 e 246 mg/L, respectivamente). O teste de Kruskal-Wallis indica que a diferença entre as concentrações de nitrato no permeado do BRM e BRML não é significativa ($p=0,964$). Porém, o BRL levedura apresenta nível muito baixo de nitrito (cerca de 0,5 mg/L), ao passo que o BRM de lodo bacteriano apresenta

essa espécie em concentração ainda maior que a de nitrato (cerca de 772 mg/L), apresentando dessa forma diferença significativa ($p=0,000$) entre as concentrações de nitrito de ambos os biorreatores.

Sendo assim, o BRML além de apresentar maior eficiência de nitrogênio amoniacal, não apresenta aumento pronunciado da concentração de nitrito, o que permite 36% de remoção de nitrogênio total. É importante lembrar que o BRM de lodo bacteriano não apresentou remoção de nitrogênio total. O BRML é, dessa forma, mais eficiente na remoção de nitrogênio do que o BRM de lodo bacteriano.

Com relação ao fósforo total, o BRML não apresentou eficiência de remoção e nem diferença significativa entre a concentração de fósforo na alimentação e no permeado do BRML. Como dito anteriormente, a concentração de fósforo no lixiviado é muito baixa, cerca de 20 mg/L, o que influencia a atividade dos organismos e pode ser um fator limitante para o tratamento biológico de um efluente (AMARAL, 2007).

Além disso, assim como o BRM de lodo bacteriano, o BRML não é um sistema projetado para proporcionar a remoção de fósforo e possui elevada idade de lodo, que segundo Monclús *et al.* (2010) pode comprometer a eficiência da remoção dessa espécie. É possível que o fósforo, nesse sistema, não tenha se associado ao material particulado ou à biomassa, não sendo retido pela membrana de microfiltração.

Com relação ao cloreto, o BRML apresentou remoção de 44%. Mais uma vez, a remoção de cloreto não é esperada em sistemas BRM, onde são empregadas membranas de ultrafiltração ou microfiltração, que não visam a retenção de íons monovalentes. Porém, a remoção nesse sistema foi relativamente alta. A remoção de cloretos pode ter se dado por mecanismos semelhantes ao BRM de lodo bacteriano, pela retenção de complexos que continham cloretos associados, mas principalmente pela precipitação desses íons nas membranas, apontada por Brito (2013) como a possível causa para incrustações químicas da membrana de microfiltração.

A remoção de alcalinidade no BRML também pode estar relacionada à remoção de amônia pelo sistema. Porém, uma vez que a remoção de alcalinidade nos dois BRM foi muito semelhante e a remoção de nitrogênio amoniacal, discrepante, é possível perceber que a remoção de alcalinidade não está ligada apenas à remoção de amônia. No BRML, a alteração

de pH para uma faixa ácida (3,0 – 4,0) faz com que grande parte da alcalinidade do meio seja consumida, justificando os valores observados.

- Sistema Fenton-Microfiltração (FMF)

A **Tabela 5.5** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos da alimentação (lixiviado bruto) e do permeado do sistema FMF, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de FMF e resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.5 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado do sistema FMF, eficiência de remoção do sistema de FMF e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção do sistema FMF	Valores de p
		Lixiviado bruto	Permeado FMF		
pH	Mediana	8,5	7,6	-	0,005
	Média	8,6	7,6		
Cor (mg/L)	Mediana	1126	598	47%	0,008
	Média	1147	607		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	21,5	28	-	0,025
	Média	20	29		
DQO (mg/L)	Mediana	3945	1305	67%	0,028
	Média	4200	1438	66%	
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	1918	1%	0,889
	Média	1925	1834	5%	
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	971	37%	0,017
	Média	1476	992	33%	
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	26	89%	0,109
	Média	27	27	88%	
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	2465	3%	0,285
	Média	2503	2503	4%	
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	7043	93%	0,005
	Média	7306	7306		

Legenda: FMF: sistema Fenton-microfiltração.

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito.

A remoção de DQO de 67% também foi bastante satisfatória. O teste de comparações múltiplas aponta que a remoção de DQO observada para o sistema FMF é bastante similar à observada para o BRML (também 67%), não havendo diferença significativa entre o permeado de ambos os processos, mas que se difere significativamente ($p=0,001$) daquela observada para o BRM (22%).

Com relação à literatura, esse sistema apresentou taxas de remoção de DQO superiores às obtidas por Kim *et al.* (2001), que obtiveram de 45% a 51% de remoção de DQO

empregando Fenton no tratamento de lixiviados antigos, porém similares aos resultados obtidas por Hermosilla *et al.*(2009), que observaram remoção de DQO de 70% tratando o mesmo tipo de lixiviado com Fenton.

De acordo com Umar *et al.* (2010), a eficiência da reação de Fenton depende basicamente das condições de reação e composição do lixiviado, sendo a relação molar de reagente apropriada e valor de pH inicial os dois fatores de maior importância para se alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica. Dessa forma, mesmo que a dosagem de reagentes e pH da reação estejam em faixas ótimas, a eficiência da reação ainda depende muito da composição do lixiviado.

É importante lembrar que os sistemas utilizados nos trabalhos aqui mencionados fazem uso apenas da reação de Fenton. Apesar de não contarem com a etapa de filtração membrana, que representa uma fase de tratamento adicional, essas reações também contam com a etapa de coagulação, que permite alcançar boas taxas de remoção adicionais à oxidação.

O sistema ainda apresenta alta remoção de nitrogênio amoniacal (37%). Ressalta-se que a reação de Fenton é realizada com o efluente bruto, não tendo nenhuma remoção prévia dessa espécie, que está presente em altas concentrações no lixiviado.

A remoção de nitrogênio amoniacal não é característica da reação de Fenton, mas ocorreu durante a reação. Esse resultado se difere daqueles encontrados por diversos autores, que não observaram diferença significativa de amônia durante o processo (CORTEZ *et al.*, 2011; GOTVAJN *et al.*, 2009; KOCHANY e LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009).

Uma vez que o sistema FMF é puramente físico-químico, não há qualquer atividade biológica. Ou seja, todo o nitrogênio presente no efluente é removido via oxidação ou ainda volatilização. Segundo Gotvajn *et al.* (2009), parte da remoção de amônia também pode ocorrer devido ao aborbulhamento que ocorre durante as alterações de pH, que apesar de durar pouco tempo, funciona como o *air stripping*.

O permeado do sistema FMF, por sua vez, não apresenta diferença significativa para o lixiviado bruto com relação ao nitrogênio total. Isso indica que apesar do nitrogênio amoniacal ter sido removido com taxa de 33%, a maior parte do nitrogênio encontra-se sob outras formas.

Ao contrário dos BRM estudados, a remoção de fósforo no sistema Fenton-microfiltração foi muito elevada, com taxa de 88%, mesmo quando a concentração dessa espécie na alimentação foi baixa. Isso representa uma vantagem dos sistemas de tratamento físico-químicos sobre sistemas biológicos. Os tratamentos físico-químicos não dependem de atividade biológica, sendo, como apontado por (MECOZZI *et al.*, 2006), capazes remover espécies que os sistemas biológicos não são capazes.

A remoção de fósforo no sistema FMF (89%) se dá tanto pela oxidação como pela precipitação na forma de sais, quando os íons fosfato se ligam a outros cátions presentes no sistema, especialmente sais de ferro, ou ainda pela retenção pela membrana de complexos aos quais eles podiam estar associados.

Ainda contrariamente ao observado no BRM e BRML, o sistema apresentou remoção baixa de cloreto (3%). Porém, é importante lembrar que a remoção de cloretos não é esperada em sistemas onde são empregados membranas de ultrafiltração ou microfiltração, que não visam a retenção de íons monovalentes.

O teste de comparações múltiplas indica que não há diferença significativa entre a concentração de cloreto no permeado do sistema FMF e dos biorreatores, mas o pequeno número amostral pode ter dificultado sua identificação.

Apesar de consistirem sistemas de tratamento completamente diferentes, de uma forma geral, é possível observar que o desempenho do BRML e do sistema FMF são semelhantes em diversos aspectos.

5.2.1.3 Etapas de polimento

A **Figura 5.6** apresenta os gráficos box-plot e os resultados (valores de p) dos testes de Kruskal-Wallis das etapas de polimento, ou seja, da nanofiltração realizada após BRM, BRM inoculado com levedura e sistema Fenton-microfiltração, para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto nitrito e nitrato.

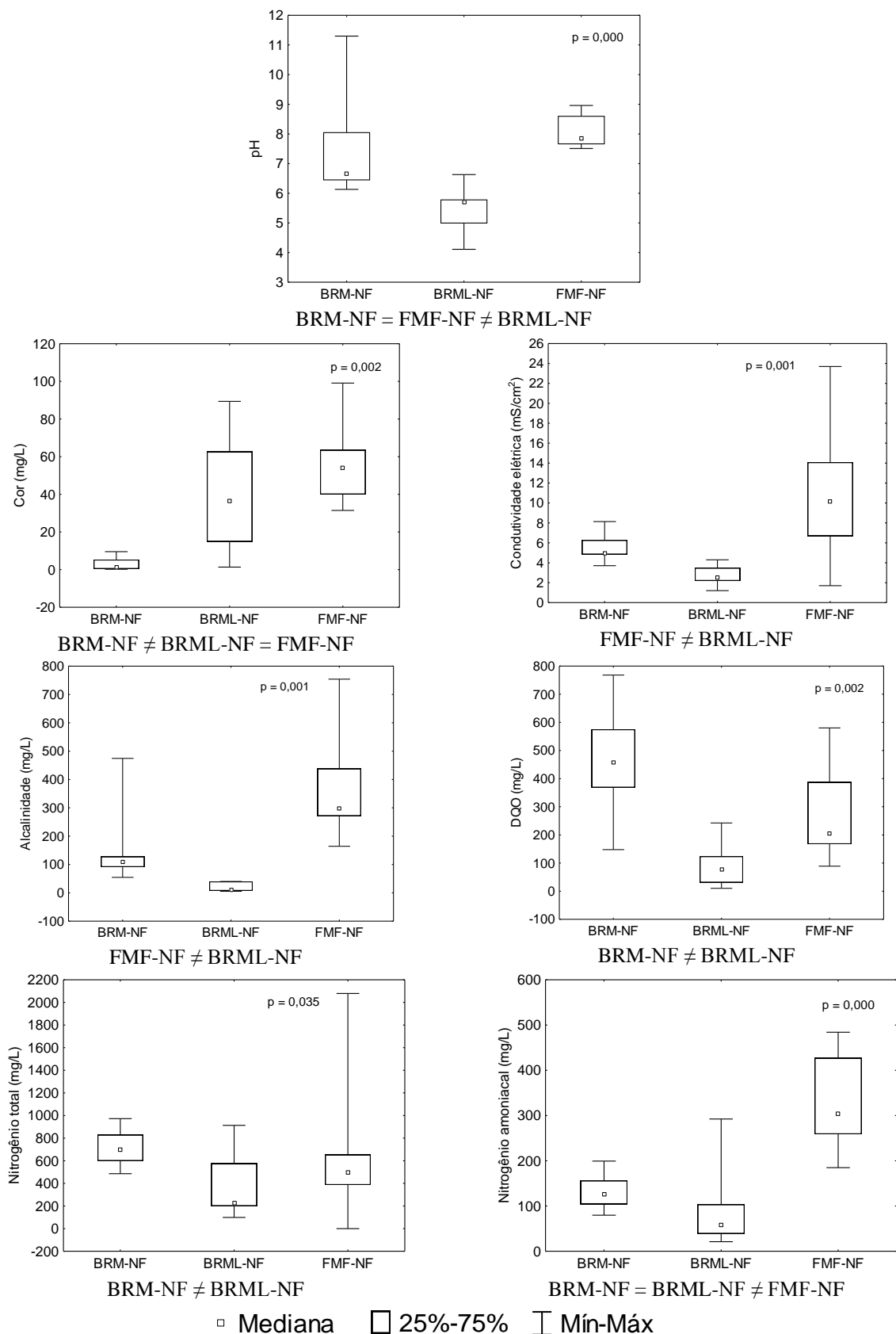


Figura 5.6 - Gráficos box-plot e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas a um nível de significância de 0,05 das etapas de nanofiltração após BRM, BRM inoculado com levedura e sistema Fenton-microfiltração para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto nitrito e nitrato. BRM: BRM de lodo bacteriano; BRML: BRM inoculado com levedura; FMF: sistema Fenton-microfiltração.

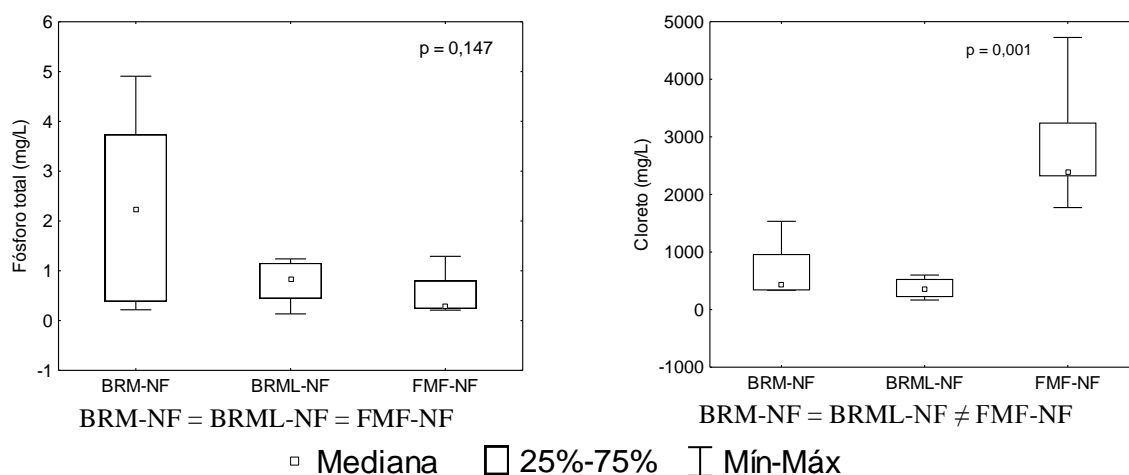


Figura 5.6 (cont.) - Gráficos box-plot e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas a um nível de significância de 0,05 das etapas de nanofiltração após BRM, BRM inoculado com levedura e sistema Fenton-microfiltração para os parâmetros físico-químicos estudados, exceto nitrito e nitrato. BRM: BRM de lodo bacteriano; BRML: BRM inoculado com levedura; FMF: sistema Fenton-microfiltração.

Observa-se que, com exceção do fósforo total, para todos os parâmetros físico-químicos analisados (pH, cor, condutividade elétrica, alcalinidade, DQO, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, e cloreto), os efluentes apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Kruskal-Wallis.

A **Figura 5.7** apresenta os gráficos box-plot e resultados (valores de p) do teste U de Mann-Whitney das etapas nanofiltração realizadas após os tratamentos secundários que envolvem tratamento biológico (BRM e BRML), para nitrito e nitrato.

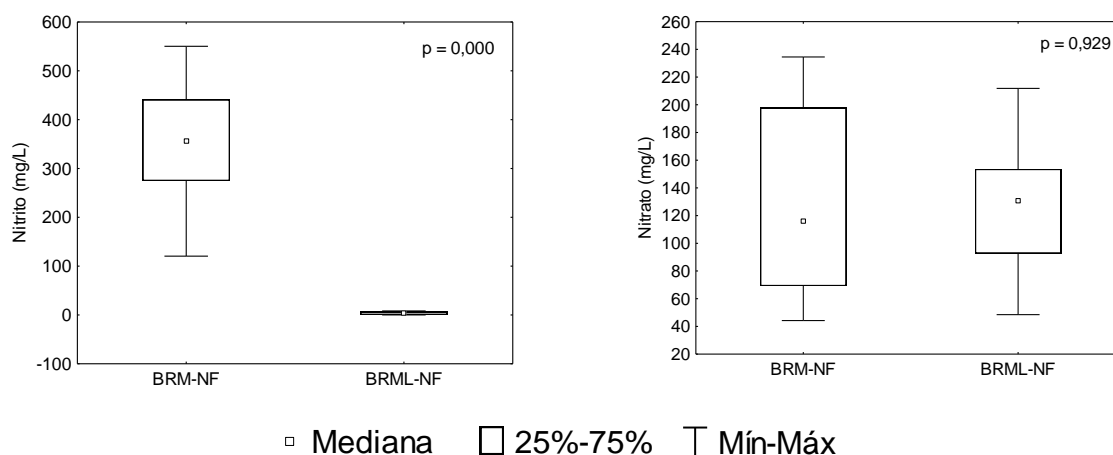


Figura 5.7 - Gráficos box-plot e resultados do teste U de Mann-Whitney a um nível de significância de 0,05 das etapas de nanofiltração após BRM e BRML para nitrito e nitrato. Legenda: BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML-NF: Nanofiltração após BRML.

Observa-se que, como constado na etapa de tratamento secundário, apenas a concentração de nitrito apresentou diferença significativa ($p=0,000$), ao passo que a concentração de nitrato não difere significativamente entre os permeado analisados.

- Nanofiltração após BRM (BRM-NF)

A **Tabela 5.6** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração de todos os parâmetros físico-químicos da alimentação (permeado do BRM) e do permeado da nanofiltração após BRM, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de nanofiltração, e resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.6 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no permeado do BRM e permeado na nanofiltração após BRM, eficiência de remoção da nanofiltração e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção da nanofiltração	Valores de p
		Permeado BRM	Permeado BRM-NF		
pH	Mediana	6,5	6,7	-	0,208
	Média	7,0	7,4		
Cor (mg/L)	Mediana	975	1,1	100%	0,018
	Média	915	2,7		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	17	5,0	71%	0,012
	Média	17	5,4	68%	
DQO (mg/L)	Mediana	3374	457	86%	0,012
	Média	3238	464		
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1750	699	60%	0,012
	Média	1724	714	59%	
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	431	126	71%	0,012
	Média	448	131		
Nitrito (mg/L)	Mediana	772	356	54%	0,025
	Média	675	351	48%	
Nitrato (mg/L)	Mediana	235	116	51%	0,050
	Média	235	10	45%	
Fósforo total (mg/L)	Mediana	17	2,2	87%	0,018
	Média	18	2,3		
Cloreto (mg/L)	Mediana	2732	433	84%	0,028
	Média	2965	672	77%	
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	255	109	57%	0,345
	Média	258	171	34%	

Legenda: BRM: BRM com lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM.

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito.

Observa-se que o teste de Wilcoxon aponta diferença significativa entre os efluentes para todos os parâmetros físico-químicos, exceto pH e alcalinidade. A **Tabela 5.7** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos do

lixiviado bruto e do permeado da nanofiltração após BRM e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Tabela 5.7 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após BRM e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção global
		Lixiviado bruto	Permeado BRM-NF	
pH	Mediana	8,5	6,7	-
	Média	8,6	7,4	
Cor (mg/L)	Mediana	1126	1,1	100%
	Média	1147	2,7	
Condutividade elétrica (µS/cm ²)	Mediana	21,5	5,0	77%
	Média	20	5,4	73%
DQO (mg/L)	Mediana	3945	457	88%
	Média	4200	464	89%
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	699	64%
	Média	1925	714	63%
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	126	92%
	Média	1476	131	91%
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,2	356	-
	Média	0,2	351	
Nitrato (mg/L)	Mediana	2,7	116	-
	Média	2,7	10	
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	2,2	91%
	Média	27	2,3	
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	433	82%
	Média	2503	672	73%
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	109	98%
	Média	7306	171	

Legenda: BRM-NF: Nanofiltração após BRM.

Na etapa de polimento por nanofiltração, a cor, que havia tido remoção relativamente baixa no BRM (31%), é completamente removida nessa etapa (**Figura 5.3**), o que novamente destaca a eficiência do polimento do efluente pela membrana de nanofiltração. Uma vez que os sólidos são retidos pela membrana de microfiltração, a remoção de cor pela nanofiltração se dá principalmente pela retenção de substâncias húmicas (AMARAL *et al.* (in press)).

Para a DQO, a nanofiltração apresentou remoção de 86% com relação ao permeado do BRM. Quando o permeado da nanofiltração é comparado ao lixiviado bruto, tem-se uma remoção global de 89% de DQO. Esse resultado corrobora os resultados encontrados por Jakopović *et al.* (2008), que alcançaram 92% de remoção de DQO ao empregar nanofiltração como polimento do permeado de BRM no tratamento de lixiviado, e também por Marttinen *et al.*

(2002), que observaram remoção de DQO acima de 90% quando processos biológicos foram associados ao processo de nanofiltração.

Essa etapa ainda proporcionou remoção de 71% para nitrogênio amoniacal, fazendo com que a rota alcançasse uma remoção global de 92%. AMARAL *et al.* (in press) apontam que a baixa concentração de amônia no permeado da nanofiltração pode ser devido à retenção de íons amônio (NH_4^+) em áreas negativamente carregadas da camada ativa da membrana. Essa retenção forma uma camada superficial positivamente carregada e auxilia na retenção de outros íons amônio, diminuindo assim sua passagem pela membrana de nanofiltração.

A membrana ainda retém 54% e 51% de nitritos e nitratos, respectivamente, com relação ao permeado do BRM. Apesar da remoção proporcionada pela membrana de nanofiltração, como essas espécies foram produzidas em altas concentrações no BRM, o efluente final ainda contém nitritos e nitratos, fazendo com o que a eficiência de remoção global do processo de tratamento seja negativa. De todos os parâmetros físico-químicos, esses íons são os únicos que aparecem no efluente final em concentrações maiores que no efluente bruto.

Garcia *et al.* (2006), comparando diferentes membranas na remoção de nitrato, reportam que a membrana de nanofiltração utilizada nesse estudo (NF90) é capaz de reter aproximadamente 88%, valor superior ao encontrado nesse estudo. Porém, embora nitritos e nitratos não tendem a se especiar e mal formam complexos com outras espécies, interações complexas entre essas espécies somadas à presença de uma elevada variedade de íons em efluentes como o lixiviado fazem com que seja difícil prever a rejeição de nitritos e nitratos pela membrana de nanofiltração (AMARAL *et al.* (in press)). A remoção desses íons na etapa de polimento é muito semelhante, o que pode ser explicado pela similaridade também de seus tamanhos e cargas.

O nutriente fósforo, que foi removido a uma taxa muito baixa (10%) na etapa de BRM teve alta taxa de rejeição na membrana de nanofiltração, que alcançou remoção de 87% do fósforo presente no permeado do BRM, e 91% com relação ao lixiviado bruto. Essa remoção pode se dar tanto pela retenção de complexos contendo fósforo, quando pela retenção do próprio íon fosfato (trivalente), característica de membranas de nanofiltração.

A alcalinidade, previamente removida em alta taxa (95%) também é removida nessa etapa, a uma taxa menor (54%). Essa remoção está relacionada à retenção de íons, pela membrana,

capazes de neutralizar ácidos. A remoção de amônia, que está ligada à alcalinidade, é um fator associado que pode explicar esse resultado.

Porém, o teste de Wilcoxon aponta que essa diferença não é significativa. Uma vez que, como dito anteriormente, a alcalinidade já havia sido removida a uma taxa muito alta (95%), é possível que a remoção de 54% dos 5% de alcalinidade restante no efluente não represente um valor tão expressivo.

Destaca-se a remoção de cloreto na etapa de nanofiltração, com taxa de remoção de 84%. O cloreto é um ânion monovalente, não sendo característica da membrana de nanofiltração a remoção desse tipo de íon. Mas observa-se redução pronunciada da concentração de cloretos no efluente final da rota de tratamento envolvendo BRM.

Isso pode acontecer pela precipitação de íons cloreto na membrana, ou mesmo pelo co-transporte de íons, a fim de manter a eletroneutralidade da membrana. Em matrizes aquosas complexas, como os efluentes, a presença de uma grande variedade de íons faz com que esses apresentem também uma grande variedade de interações complexas. A retenção de alguns íons de maior tamanho e valência pela membrana faz com que, para que se mantenha a eletroneutralidade, outros íons também sejam retidos ou, contrariamente, sejam forçados a passar pela membrana, dependendo das forças iônicas envolvidas. Como dito anteriormente, a complexa variedade na composição do lixiviado dificulta a predição de taxas de remoção de íons. A remoção global de cloreto pela rota de tratamento foi de 82%.

A nanofiltração é conhecida por permitir alcançar diferentes objetivos de tratamento e foi uma etapa crucial para que a rota alcançasse taxas de remoção dos parâmetros físico-químicos ainda maiores. Dessa forma, a conjugação do BRM com membranas de nanofiltração torna o sistema global mais promissor e eficaz.

- Nanofiltração após BRML (BRML-NF)

A **Tabela 5.8** apresenta dados de média e mediana de pH e concentração de todos os parâmetros físico-químicos da alimentação (permeado do BRML) e da nanofiltração após BRML, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de nanofiltração, e os resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.8 - Valores de média e mediana de pH e da concentração dos parâmetros físico-químicos no permeado do BRML e da nanofiltração após BRML, eficiência de remoção da nanofiltração e resultados do teste de Wilcoxon com um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção da nanofiltração	Valores de p
		Permeado BRML	Permeado BRML-NF		
pH	Mediana	4,3	5,7	-	0,008
	Média	4,2	5,4		
Cor (mg/L)	Mediana	649	36	94%	0,012
	Média	628	40		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	14	3	82%	0,008
	Média	13	3		
DQO (mg/L)	Mediana	1445	77	95%	0,018
	Média	1403	95		
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	888	230	74%	0,008
	Média	847	347		
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	288	58	80%	0,008
	Média	307	85		
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,5	3	-	-
	Média	1,4	4		
Nitrato (mg/L)	Mediana	247	131	47%	0,015
	Média	238	125		
Fósforo total (mg/L)	Mediana	20	0,8	96%	0,018
	Média	20	0,7		
Cloreto (mg/L)	Mediana	2066	350	83%	0,012
	Média	2030	370		
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	-	7	-	-
	Média	-	14		

Legenda: BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML.

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito.

Observa-se que o teste de Wilcoxon aponta diferença significativa entre os efluentes para todos os parâmetros físico-químicos. A **Tabela 5.9** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e do permeado da nanofiltração após BRML e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Tabela 5.9 – Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após BRML e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção global
		Lixiviado bruto	Permeado BRML-NF	
pH	Mediana	8,5	5,7	-
	Média	8,6	5,4	
Cor (mg/L)	Mediana	1126	36	97%
	Média	1147	40	
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	21,5	3	88%
	Média	20	3	86%
DQO (mg/L)	Mediana	3945	77	98%
	Média	4200	95	
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	230	88%
	Média	1925	347	82%
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	58	96%
	Média	1476	85	92%
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,2	3	-
	Média	0,2	4	
Nitrato (mg/L)	Mediana	2,7	131	-
	Média	2,7	125	
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	0,8	97%
	Média	27	0,7	
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	350	86%
	Média	2503	370	85%
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	7	100%
	Média	7306	14	

Legenda: BRML-NF: Nanofiltração após BRML.

Como se pode observar, a cor, que havia sido removida previamente no BRML (54%), tem remoção complementar de 94% nessa etapa, em relação ao permeado do BRML. A eficiência global da rota de tratamento para o parâmetro cor é de 97%. O teste de comparações múltiplas aponta que, apesar da taxa de remoção dessa rota (97%) ser bastante similar àquela apresentada pela rota do BRM (100%), há diferença significativa entre os dois efluentes ($p=0,040$). Esse resultado destaca novamente a eficiência da nanofiltração como polimento. A remoção de cor nessa etapa também se dá principalmente pela retenção de substâncias húmicas (AMARAL *et al.* (in press)).

Para a DQO, a nanofiltração alcançou remoção de 95% com relação ao permeado do BRML, fazendo que a rota alcançasse eficiência global de 98%, com relação ao lixiviado bruto. Os valores de DQO no efluente final da rota do BRM levedura se diferem significativamente da rota do BRM de lodo bacteriano ($p=0,002$), que alcançou eficiências um pouco menores (86% com relação ao permeado do BRM e remoção global de 88%).

Apesar da diferença encontrada, ambas as rotas envolvendo biorreatores apresentaram remoções finais de DQO bastante satisfatórias. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos da literatura que abordaram o tratamento de lixiviado, Jakopović *et al.* (2008), que alcançaram 92% de remoção de DQO em sistema de BRM associado à nanofiltração e Marttinen *et al.* (2002), que observaram 90% de remoção de DQO na associação de processos biológicos e nanofiltração, anteriormente discutidos.

Para nitrogênio amoniacal, a remoção pela nanofiltração (80%) e remoção global (96%) também foram semelhantes às encontradas na rota do BRM de lodo bacteriano, 71% e 92%, respectivamente e o teste estatístico aponta que não há diferença significativa entre os permeados dessas rotas. Acredita-se que essa remoção tenha se dado pelo mesmo mecanismo que da nanofiltração da rota de tratamento do BRM, ou seja, pela retenção de íons amônio (NH_4^+) na camada ativa da membrana (AMARAL *et al.* (in press)).

Com relação aos nitritos e nitratos, a membrana de nanofiltração apresentou remoção de 47% de nitratos, valores muito semelhantes aos encontrados para a nanofiltração do BRM de lodo bacteriano (48%), mas não apresentou remoção de nitritos. O teste estatístico não aponta nenhuma diferença significativa para nitrato entre os permeados finais das rotas de BRM e BRML.

A similaridade de remoção de nitratos pode indicar que, mesmo consistindo de efluentes distintos, ambos os permeados do BRML e BRM, além de apresentarem concentrações semelhantes dessa espécie, apresentem padrão de interação desses com outras espécies presentes similares. Isso porque o tipo de membrana utilizada foi a mesma, porém diferentes membranas foram utilizadas para o polimento de cada um desses efluentes. Interações similares desses íons com outras espécies podem resultar em eficiências de remoção também similares.

Como discutido anteriormente a respeito da eficiência de remoção de nitrogênio por ambos os biorreatores, é possível observar também na etapa de nanofiltração a vantagem que o BRML tem sobre o BRM de lodo bacteriano. A baixa concentração de nitrito no permeado do BRML faz com que o permeado da nanofiltração desse apresente qualidade superior com relação aos nitritos e nitrogênio total, mesmo quando a membrana não remove os nitritos. A nanofiltração do permeado do BRM apresenta remoção de nitrogênio total de 64% e concentração de nitrito no permeado de cerca de 360 mg/L, ao passo que a nanofiltração do permeado do BRML

apresenta remoção de nitrogênio total de 88% (com diferença significativa, sendo $p=0,029$ no teste de comparações múltiplas) e efluente final com cerca de 3 mg/L de nitrito, apenas (também com diferença significativa e $p = 0,000$ no teste U de Mann-Whitney).

O fósforo, que não foi removido no BRML teve alta taxa de remoção pela membrana de nanofiltração, que alcançou remoção de 96%. Essa remoção pode se dar pela retenção de complexos associados ao fósforo e/ou do próprio íon fosfato (trivalente).

A alcalinidade, por sua vez, é removida completamente na etapa de nanofiltração, com remoção global de 100%. Como dito anteriormente, a remoção de alcalinidade está relacionada à retenção de íons capazes de neutralizar ácidos, como a amônia. A remoção de alcalinidade na etapa de nanofiltração pode estar ligada tanto à remoção de amônia (96%) quanto a outros íons, que podem ter sido removidos tanto pela membrana, como pela acidificação do pH na etapa do BRML, buscando propiciar ambiente adequado para o crescimento de leveduras. O ajuste de pH para faixas ácidas faz com que a alcalinidade do meio seja consumida, causando também remoção desse parâmetro.

Destaca-se novamente, como observado para nanofiltração pós BRM, a remoção de cloreto, com taxa de remoção de 83% com relação ao permeado do BRML e remoção global de 85%. O teste de comparações múltiplas aponta que não há diferença significativa entre a concentração de cloreto nesses dois permeados.

Sendo o cloreto um ânion univalente, não seria esperada sua remoção pela membrana. Porém, a remoção de cloreto na etapa de nanofiltração pode se dar tanto pela precipitação de íons cloreto na membrana quanto pela busca da eletroneutralidade nessa, conforme discutido anteriormente para permeado da nanofiltração do BRM.

Sendo assim, a nanofiltração se mostrou, mais uma vez, como uma etapa de grande importância para que se atingisse alto nível de qualidade no efluente final.

- Nanofiltração após sistema FMF (FMF-NF)

A **Tabela 5.10** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração de todos os parâmetros físico-químicos da alimentação (permeado do sistema FMF) e do permeado da

nanofiltração após sistema FMF, bem como eficiência de remoção, quando existente, da etapa de nanofiltração, e os resultados do teste de Wilcoxon.

Tabela 5.10 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado do sistema FMF eficiência de remoção do sistema de FMF e resultados do teste de Wilcoxon a um nível de significância de 0,05.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção da nanofiltração	Valores de p
		Permeado FMF	Permeado FMF-NF		
pH	Mediana	7,6	7,9	-	0,051
	Média	7,6	8,1		
Cor (mg/L)	Mediana	598	54	91%	0,018
	Média	607	55		
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	28	10	64%	0,012
	Média	29	10		
DQO (mg/L)	Mediana	1305	205	84%	0,043
	Média	1438	278		
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1918	500	74%	0,012
	Média	1834	623		
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	971	305	69%	0,028
	Média	992	331		
Fósforo total (mg/L)	Mediana	2,9	0,3	90%	0,068
	Média	3,2	0,6		
Cloreto (mg/L)	Mediana	2399	2366	1%	0,715
	Média	2392	2523		
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	510	299	41%	0,208
	Média	508	366		

Legenda: FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após FMF.

* - Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito.

Observa-se que o teste de Wilcoxon aponta diferença significativa entre os efluentes para todos os parâmetros físico-químicos, exceto pH, fósforo total, cloreto e alcalinidade. A **Tabela 5.11** apresenta valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e do permeado da nanofiltração após sistema FMF e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Tabela 5.11 - Valores de média e mediana de pH e concentração dos parâmetros físico-químicos no lixiviado bruto e permeado da nanofiltração após sistema FMF e eficiência de remoção global da rota de tratamento.

Parâmetros		Concentração		Eficiência de remoção global
		Lixiviado bruto	Permeado FMF-NF	
pH	Mediana	8,5	7,9	-
	Média	8,6	8,1	
Cor (mg/L)	Mediana	1126	54	95%
	Média	1147	55	
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mediana	21,5	10	53%
	Média	20		47%
DQO (mg/L)	Mediana	3945	205	95%
	Média	4200	278	93%
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	500	74%
	Média	1925	623	68%
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	305	80%
	Média	1476	331	78%
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	0,3	99%
	Média	27	0,6	98%
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	2366	-
	Média	2503	2523	
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	299	96%
	Média	7306	366	95%

Legenda: FMF-NF: Nanofiltração após sistema FMF.

Como observado nas outras rotas de tratamento, após a etapa de polimento pela nanofiltração, o efluente alcança nível de qualidade ainda mais alto. Para a nanofiltração após sistema FMF, observou-se remoção de 91% da cor (**Figura 5.3**), permitindo com que essa rota também alcançasse remoção quase completa da cor (95%). A concentração de cor nesse permeado não apresentou diferença significativa daquela observada no permeado do BRML (97%) ($p=0,855$ no teste de comparações múltiplas).

Com relação à remoção de DQO, a nanofiltração alcançou remoção de 84% com relação ao permeado do sistema FMF e de 95% com relação ao lixiviado bruto. Esse resultado também é muito semelhante ao encontrado no permeado da nanofiltração das outras rotas estudadas (88% para a rota do BRM e 98% para a do BRML). O teste estatístico não mostrou diferença significativa para o parâmetro DQO entre essa e as demais rotas de tratamento.

Para nitrogênio amoniacal a remoção foi de 69% e a remoção global de 80%. A concentração de nitrogênio amoniacal no efluente final da rota do sistema FMF é maior e se difere daquelas observadas no efluente final tanto da rota do BRM ($p= 0,035$ no teste de comparações

múltiplas), que apresentou remoção de global de 92% dessa espécie, como do BRML ($p=0,001$ no teste de comparações múltiplas), com remoção global de 96%.

No entanto, é preciso considerar que as demais rotas contam com etapa de *air-stripping*, que sozinha é responsável pela remoção de cerca de 60% da amônia presente no lixiviado, e tratamento biológico, que removem amônia via metabolismo dos microrganismos presentes. O Fenton, por sua vez, é um processo de tratamento físico-químico e é realizado com o lixiviado bruto. Dessa forma, a remoção de nitrogênio amoniacal pelo sistema FMF é satisfatório inclusive considerando que a concentração dessa espécie na alimentação era muito elevada e se a remoção também tiver ocorrido pela retenção de íons amônio (NH_4^+) na camada ativa da membrana, altas concentrações do nitrogênio amoniacal tendem a dificultar esse processo.

A remoção de nitrogênio total (69%), por sua vez, é semelhante às aquelas apresentadas pela nanofiltração após BRM (71%) e BRML (80%). O teste de comparações múltiplas não aponta diferença significativa para a concentração de nitrogênio total no efluente final da rota do FMF com relação às demais.

O fósforo, que já havia sido removido na etapa anterior (89%), foi removido novamente, a uma taxa de 90%, fazendo com que a rota alcançasse remoção final de 99% de fósforo, resultado é bastante satisfatório. Essa remoção, mais uma vez, pode se dar pela retenção de complexos associados ao fósforo e/ou do próprio íon fosfato (trivalente).

A alcalinidade também havia sido previamente removida a uma alta taxa (93%) e foi removida novamente nessa etapa, porém a uma taxa mais baixa (41%). No entanto, a remoção global de alcalinidade por essa rota de tratamento foi de 96%, apresentando elevada eficiência. Mais uma vez, taxa de remoção de alcalinidade não acompanhou diretamente a remoção de amônia (eficiência de remoção global de 78%), sugerindo que a remoção de alcalinidade está ligada à remoção de outros íons.

Não houve, porém, remoção de cloretos nessa etapa. Sendo o cloreto um ânion monovalente, sua remoção, apesar de possível, por mecanismos explicados previamente, não é esperada. É provável que na nanofiltração após sistema FMF não tenha havido precipitação de íons cloreto na membrana ou co-transporte de íons em busca da eletroneutralidade nessa, fatores que poderiam ter contribuído para a retenção de íons no concentrado.

Sendo assim, de uma forma geral, a conjugação de POA com membranas, tanto microfiltração como nanofiltração, apresenta eficiências de remoção muito elevadas, sendo um sistema bastante promissor no tratamento de lixiviado.

5.2.2 Remoção de toxicidade

Para garantir a qualidade da bactéria e conseqüentemente a validação dos testes de toxicidade com a bactéria *Aliivibrio fischeri*, realizou-se testes de sensibilidade utilizando a solução referência de sulfato de zinco hepta-hidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Para cada frasco de bactérias aberto, realiza-se um teste de sensibilidade. Esse apresenta valores de efeito gama e porcentagem de inibição de luz da bactéria causado por uma concentração padrão do $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Os resultados obtidos nos testes de sensibilidade foram plotados em gráficos a fim de se monitorar a sensibilidade dos organismos. Como discutido anteriormente, a norma técnica NBR 15411-3 (BRASIL, 2006) estabelece que o valor de gama deve estar contido na faixa entre 0,6 e 1,8 no controle, e o efeito de inibição por sua vez, entre 20 e 80% para a substância de referência. Dessa forma, dois gráficos foram construídos, um com valores de gama (**Figura 5.8a**) e outro com taxa de inibição de luz (**Figura 5.8b**).

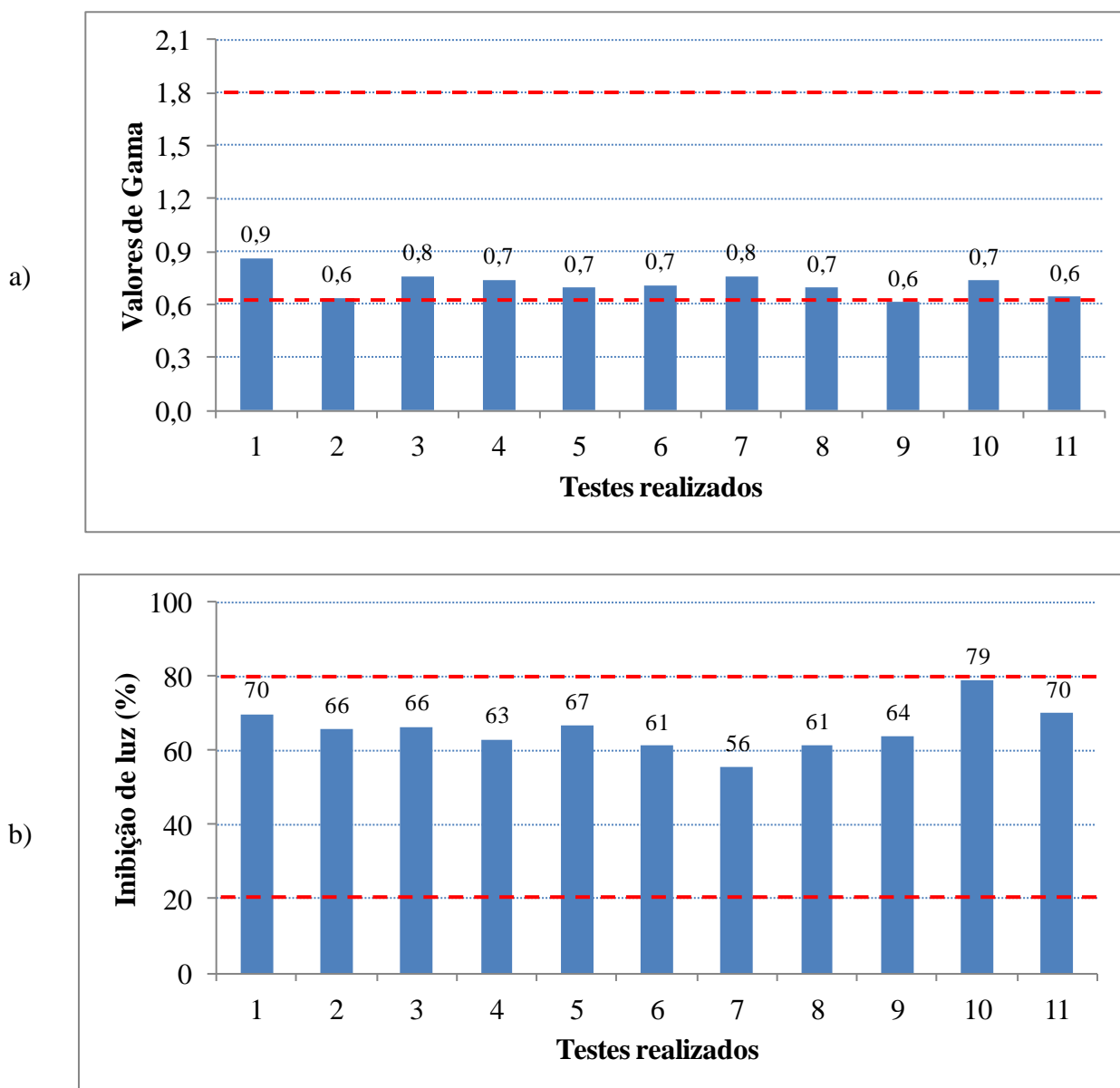


Figura 5.8 – Gráficos dos valores de gama (a) e inibição de luz (b) para a bactéria *Aliivibrio fischeri* plotados a partir dos resultados dos testes de sensibilidade com $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Os limites inferior e superior estipulados pela NBR 15411-3 (BRASIL, 2006) são representados pelas linhas tracejadas vermelhas.

Valor gama expressa a diminuição da emissão de luz da bactéria para cada diluição de amostra testada, sendo utilizado na determinação dos valores de CE50. É a razão entre o decréscimo na quantidade de luz emitida pela bactéria *Aliivibrio fischeri* e a quantidade de luz remanescente, em um determinado período de tempo.

Observa-se que tanto os valores de gama quanto de porcentagem de inibição de luz se encontram na faixa estipulada pela NBR 15411-3 (BRASIL, 2006), para todos os testes

realizados. Esse resultado garante que as bactérias utilizadas são organismos teste padronizadas e os testes realizados são válidos.

Com relação à remoção de toxicidade pelos diferentes tratamentos, observa-se que todas as rotas de tratamento estudadas foram capazes de remover toxicidade, porém apresentaram perfis de remoção de toxicidade completamente distintos.

5.2.2.1 *Air stripping*

É notória a redução de quase 50% da toxicidade após a etapa de *air stripping*. Sabe-se que a toxicidade apresentada por lixiviados tem intensa relação com a concentração de amônia presente nesse efluente (PIVATO e GASPARI, 2006). Logo, a remoção de amônia leva diretamente à remoção de toxicidade.

Observa-se que após o *air stripping*, ocorre aumento da concentração de DQO, consequência da evaporação que ocorre durante o processo. Mesmo assim, há remoção de 46% da toxicidade. Esse resultado mostra que mesmo com aumento da concentração de matéria orgânica, a simples remoção de amônia consegue reduzir quase pela metade a toxicidade apresentada por lixiviados, reforçando a relação existente entre a toxicidade e a concentração de amônia.

De uma forma geral, é possível concluir que o *air stripping* é de grande importância já que não só causa redução da toxicidade, como proporciona condições ideais para o tratamento biológico nos biorreatores.

5.2.2.2 BRM de lodo bacteriano e Nanofiltração

É possível observar na etapa do BRM uma diminuição da toxicidade. A remoção de toxicidade no BRM pode ser explicada tanto pela remoção da amônia ainda presente no efluente, degradação de matéria orgânica pelo lodo biológico ou ainda retenção de compostos tóxicos pela membrana de microfiltração.

A redução da toxicidade, porém, não se deu de forma completa, fazendo com que o permeado do BRM ainda apresentasse toxicidade. Esse resultado está de acordo com Gotvajn *et al.* (2011), que apontam que o tratamento biológico sozinho não é capaz de alcançar altas taxas de remoção de toxicidade.

A etapa de Nanofiltração por sua vez permitiu que o sistema de tratamento alcançasse remoção completa de toxicidade (100%), fazendo com que o efluente final dessa rota pudesse ser caracterizado como não tóxico. A remoção de toxicidade na rota de tratamento do BRM de lodo bacteriano se mostrou de forma gradual ao longo do processo. A **Figura 5.9** mostra os valores medianos de toxicidade ao longo da rota de tratamento (os valores médios podem ser observados pela **Figura I.0.3** no APÊNDICE I).

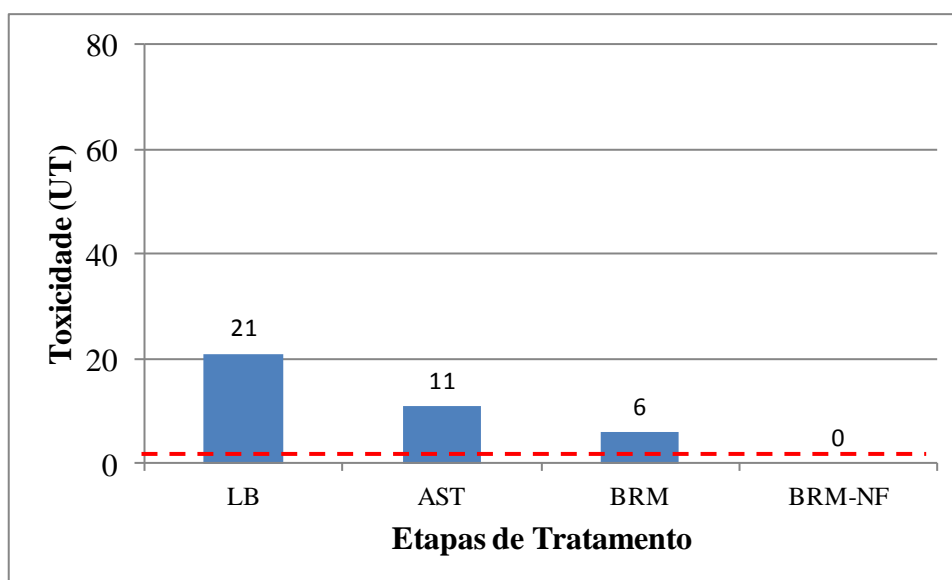


Figura 5.9 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: nanofiltração após BRM.

5.2.2.3 BRM de lodo leveduriforme (BRML) e Nanofiltração

Com relação à toxicidade, a rota envolvendo BRML apresentou um comportamento de remoção completamente distinto. A **Figura 5.10** mostra os valores medianos de toxicidade ao longo da rota de tratamento (os valores médios podem ser observados pela **Figura I.0.4** no APÊNDICE I).

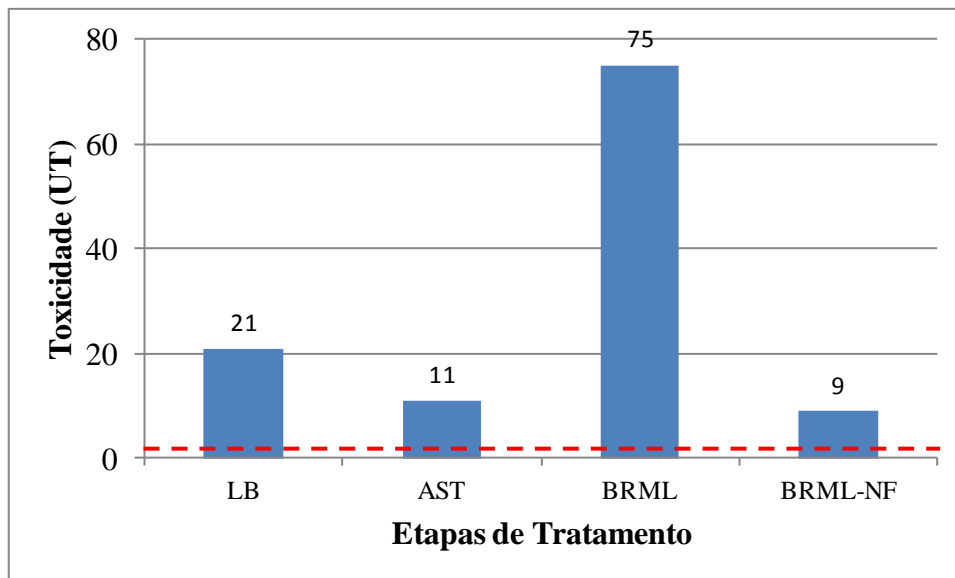


Figura 5.10 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRML. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.

Como pode ser observado, após a remoção de toxicidade pelo *air stripping*, o efluente do BRML apresentou aumento de toxicidade, alcançando valores maiores que os do lixiviado bruto. Estudos apontam para a baixa eficiência dos processos biológicos na remoção de toxicidade (GOTVAJN *et al.*, 2011), como discutido anteriormente, mas não para o aumento desta.

Pablos *et al.* (2011), após realizarem estudo sobre correlação entre parâmetros físico-químicos e toxicidade, apontam para a amônia, DQO e cloretos como parâmetros físico-químicos potencialmente tóxicos. Porém, observa-se a concentração de amônia no permeado do BRM levedura é menor que na alimentação, mas a toxicidade do permeado é maior que a da alimentação do biorreator. Da mesma forma, a concentração de DQO nesse BRM é bem menor que aquela observada no BRM com lodo bacteriano, e esse não apresentou nível tão alto de toxicidade. O mesmo ainda vale para os cloretos, que apresentam menor concentração no efluente do BRM leveduras do que no efluente pós BRM de lodo bacteriano e sistema Fenton-MF. Dave e Nilsson (2005) ainda apontam para os nitritos como responsáveis pelo aumento da toxicidade em lixiviados, após sua degradação. Porém, os níveis de nitrito no BRM levedura (cerca de 20 mg/L) são menores que no BRM com lodo bacteriano (cerca de 670 mg/L).

Sendo assim, as análises físico-químicas realizadas nesse estudo não explicam o comportamento da toxicidade observada para o lixiviado tratado por BRM levedura, que

mostrou eficiências de remoção superiores às do BRM de lodo bacteriano. Isso demonstra a importância de se realizar testes ecotoxicológicos. Esse resultado retrata o que foi apontado por diversos autores a respeito da capacidade dos testes de toxicidade de fornecer informações concretas a respeito da qualidade dos efluentes (MARTTINEN *et al.*, 2002; PIVATO e GASPARI, 2006). A caracterização de compostos orgânicos presentes nesses efluentes também é de grande importância já que vêm complementar essas análises, permitindo identificar compostos potencialmente tóxicos e propor soluções para eliminar essa inconformidade.

5.2.2.4 Sistema Fenton-Microfiltração e Nanofiltração

A rota que envolve o sistema FMF, por sua vez, apresentou um comportamento singular de remoção de toxicidade, sendo que essa foi removida já na primeira etapa do processo. A **Figura 5.11** mostra os valores medianos de toxicidade ao longo da rota de tratamento (os valores médios podem ser observados pela **Figura I.0.5** no APÊNDICE I).

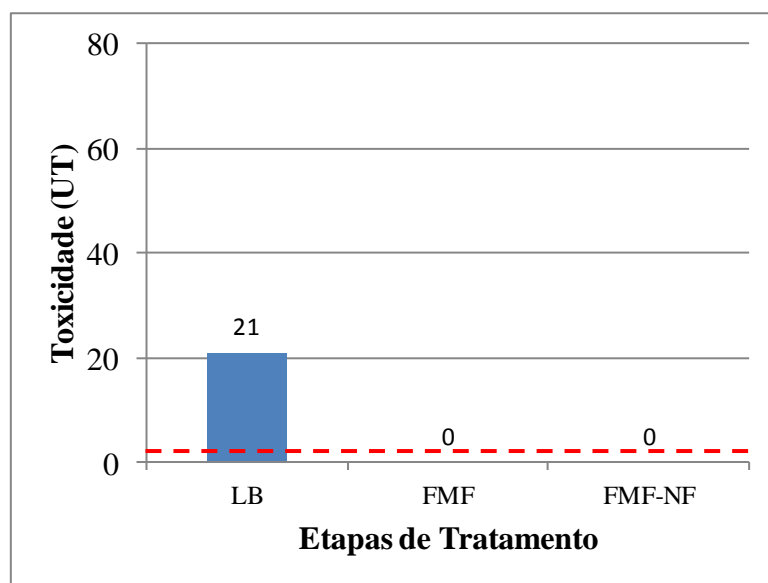


Figura 5.11 - Evolução da toxicidade (valores medianos, em UT) ao longo da rota de tratamento do sistema FMF. LB: lixiviado bruto; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.

A rota de tratamento alcança a remoção completa da toxicidade já na primeira etapa de tratamento, Fenton-MF. Esses resultados corroboram os obtidos por Gotvajn *et al.* (2009), que relatam o Fenton como processo que se mostrou mais eficiente no tratamento de lixiviado, alcançando também altas taxas de remoções de toxicidade, chegando a 100%. E também estão de acordo com Derco *et al.* (2010) que constataram que a razão molar $[H_2O_2]/[Fe]$ de 13, a

mesma utilizada nesse estudo, foi a mais eficiente e possibilitou alcançar remoção completa da toxicidade.

Huang e Wang (2007) alertam para a importância da análise de toxicidade quando POA são empregados. A toxicidade, quando presente, pode ser devido a dois aspectos: (a) oxidantes químicos residuais (como o H_2O_2), que podem estar presentes devido a dosagens não adequadas desses reagentes, e (b) baixo pH e compostos intermediários formados durante o processo de degradação (SCOTT e OLLIS, 1995).

Meriç *et al.* (2005) observaram aumento da toxicidade durante ozonização de um efluente da indústria têxtil, devido à formação de compostos intermediários. O mesmo foi observado por Gotvajn *et al.* (2011) durante oxidação de lixiviado bruto pelo processo de Fenton. Esses compostos tanto podem ser degradados durante a própria reação, se o tempo de reação assim permitir, como podem estar presentes no efluente final, fazendo persistir e até aumentar a toxicidade.

A completa remoção de toxicidade após reação de Fenton obtida nesse estudo destaca a elevada eficiência desse processo e sugere duas constatações importantes: (a) a dosagem de oxidantes (reagentes) não está superestimada, e (b) espécies tóxicas não estão presentes no efluente final, ou seja, não houve oxidação de compostos a subprodutos mais tóxicos, ou se houve, estes foram degradados na própria reação.

5.2.3 Adequação à legislação

A legislação brasileira, por meio da Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011), estipula a concentração de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal como limite para o lançamento de efluentes nos corpos d'água. A Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008) estipula ainda um limite de concentração de DQO de 180 mg/L, ou, quando se trata de efluentes com elevada carga orgânica, podem ser aceitos níveis de remoção desse parâmetro. Para lixiviados, esse valor deve ser de, no mínimo, 55% e a média anual ser igual ou superior a 65%. Já para nitrogênio amoniacal, é o limite permitido para o lançamento de efluentes.

A **Tabela 5.12** apresenta um comparativo entre as concentrações médias e medianas dos efluentes finais analisados nesse estudo para os parâmetros DQO e nitrogênio amoniacal,

eficiência global das rotas de tratamento para esses parâmetros e respectivos limites impostos pela Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG 01/ 2008 (MINAS GERAIS, 2008).

Tabela 5.12 - Concentrações e eficiências de tratamento observadas nas rotas estudadas para os parâmetros DQO e nitrogênio amoniacal e limites permitidos e requeridos pela Resolução 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG 01/ 2008 (MINAS GERAIS, 2008).

Parâmetro	Efluente	Concentração (mg/L)		Eficiência de tratamento	Concentração máxima permitida (mg/L) (BRASIL, 2011; MINAS GERAIS, 2008)	Eficiência média anual requerida para tratamento de lixiviado de aterro sanitário (MINAS GERAIS, 2008)
		Média	Mediana			
DQO (mg/L)	Permeado BRM-NF	Média	465	89%	180	65%
		Mediana	457	88%		
	Permeado BRML-NF	Média	95	98%		
		Mediana	77	98%		
	Permeado FMF-NF	Média	279	93%		
		Mediana	205	95%		
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Permeado BRM-NF	Média	131	91%	20	-
		Mediana	126	92%		
	Permeado BRML-NF	Média	86	94%		
		Mediana	58	96%		
	Permeado FMF-NF	Média	331	78%		
		Mediana	305	80%		

Legenda: BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF-NF: Nanofiltração após sistema FMF.

Como pode ser observado, para as rotas estudadas, após etapa de nanofiltração foram alcançadas taxas de remoção de DQO muito acima do exigido pela legislação, 88% para a rota do BRM de lodo convencional, 98% para a rota do BRML, e 95% para a rota do sistema FMF.

Por outro lado, para a remoção de nitrogênio, os resultados não foram tão satisfatórios, uma vez que os efluentes ainda encontram-se com concentrações de nitrogênio amoniacal acima do previsto pela legislação (20 mg/L). Porém, esse inconveniente pode ser contornado pela otimização da etapa de *air stripping*, para que maiores concentrações de nitrogênio amoniacal possam ser removidos do lixiviado. Isso pode ser alcançado com ajustes de temperatura (mais altas) e/ou pH (também mais altos) que conseguem aumentar a eficiência do processo e possivelmente permitir o enquadramento do efluente final nos padrões estipulados pela legislação brasileira e estadual.

A **Tabela 5.13** compara os resultados de toxicidade aguda obtidos para os efluentes após cada etapa de tratamento e o limite de toxicidade estabelecido pela legislação do estado de Santa Catarina (FATMA, 2002). Observa-se que apenas os efluentes que não apresentaram toxicidade aguda nesse trabalho, ou seja, permeados do sistema FMF e da nanofiltração após FMF e BRM, se enquadraram na legislação. Os demais apresentaram toxicidade acima do permitido. Porém, desses, o efluente do BRM é o que apresenta valor mais próximo do limite, seguido pelo lixiviado pós-*stripping* e permeado da nanofiltração do BRML. O permeado do BRML, por sua vez, apresentou valor de toxicidade aguda muito acima do permitido.

Tabela 5.13 - Toxicidade aguda para *A. fischeri* observada nos efluentes após cada etapa de tratamento e limite de toxicidade aguda permitido (FATMA,2002)

Efluente	Toxicidade aguda (FT)	Limite de Toxicidade Aguda (FT) para <i>A. fischeri</i> (FATMA,2002)
<i>Air stripping</i>	27	16
Permeado BRM	17	
Permeado BRM-NF	2	
Permeado BRML	256	
Permeado BRML-NF	33	
Permeado FMF	2	
Permeado FMF-NF	2	

Legenda: BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após sistema FMF.

Com relação ao reuso da água, tomou-se como referência o roteiro Conservação e Reuso da Água em Edificações (FIESP, 2005). Das condições apresentadas nesse manual o efluente final das três rotas de tratamento estudadas podem ser enquadrados na classe 2 de água para reuso (cujos parâmetros básicos são apresentados na **Tabela 5.14**). Essa classe prevê para os efluentes usos como lavagem de agregados, preparação de concreto, compactação do solo e controle de poeira.

Tabela 5.14- Parâmetros básicos para água de reuso Classe 2 (FIESP, 2005).

Parâmetros	Concentrações
Coliformes fecais	≤ 1000/mL
pH	Entre 6,0 e 9,0
Odor e aparência	Não desagradáveis
Óleos e graxas (mg/L)	≤ 1,0
DBO (mg/L)	≤ 30
Compostos orgânicos voláteis	Ausentes
Sólidos suspensos totais (mg/L)	30

Apesar de consistirem usos menos nobres do efluente, esse resultado é bastante satisfatório uma vez que permite o reuso do efluente e, ainda melhor, no próprio aterro. Isso porque essa instalação tem grande demanda principalmente para lavagem de agregados, compactação do solo e controle de poeira e o lixiviado que é tratado no próprio local pode ser reaproveitado, evitando seu lançamento no corpo d'água e diminuindo a demanda de captação de água de qualidade para usos menos nobres.

5.2.4 Identificação de compostos

A **Tabela 5.15** apresenta o resultado dos testes de extração utilizando os diferentes solventes.

Tabela 5.15 - Resultados do teste de extração para cada solvente estudado, considerando a ocorrência de separação de fases e formação de emulsão.

Solvente	Separação de fases	Formação de emulsão
Acetato de etila	Não	-
Clorofórmio	Sim	Sim
Diclorometano	Sim	Sim
n-hexano	Sim	Sim
Metanol	Não	-

Como pode ser observado, para os solventes acetato de etila e metanol não foi observada separação de fases, o que inviabilizou sua utilização na extração líquido-líquido. Para todos os outros solventes que apresentaram separação de fases, também foi observada a formação de emulsão.

Amaral (2007) realizou a seleção de solventes para a extração líquido-líquido de compostos orgânicos de lixiviado bruto proveniente do mesmo aterro utilizado nesse trabalho e observou que o clorofórmio se apresentou como solvente mais adequado, uma vez que implicou na menor razão de distribuição (D). Uma vez que se utilizou o mesmo efluente e a mesma metodologia de extração descrita por Amaral (2007) e os solventes que apresentaram separação de fases no presente trabalho também foram testados por esse autor, optou-se por adotar o mesmo solvente escolhido por Amaral (2007).

Dessa forma, dos solventes analisados, optou-se pelo clorofórmio como solvente a ser utilizado para a realização de todas as extrações líquido-líquido desse trabalho.

5.2.4.1 Análise de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

A **Tabela II.0.1** (Apêndice II) apresenta os resultados referentes à identificação de compostos orgânicos por meio da análise em GC-MS por etapa de tratamento.

Foi possível identificar um total de 155 compostos orgânicos pertencentes a diversas classes, a saber, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, amidas, aminas, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, fosfatos, hidrocarbonetos, isocianatos, terpenos, halogenados, entre outros. Observa-se que esses compostos podem ser originados tanto pela biodegradação microbiana e hidrólise que ocorrem dentro da própria célula de aterramento como podem ter origem sintética, sendo liberados de embalagens de diversos produtos (desinfetantes, plastificantes, produtos de higiene pessoal e de limpeza) (Amaral, 2007). A composição do lixiviado está intrinsecamente relacionada ao tipo e diversidade de resíduo aterrado.

Dos 155 compostos orgânicos identificados, 77% (120 compostos no total) foram identificados no lixiviado bruto. Parte desses compostos foi removida pelo tratamento secundário, parte persistiu ao longo da rota de tratamento, dependendo da rota analisada. Ressalta-se que a remoção de compostos orgânicos pelas etapas de tratamento secundário pode se dar tanto pela biodegradação que ocorre no sistema (para BRM e BRML) ou degradação via oxidação (para o sistema FMF), quanto pela remoção pela membrana de microfiltração.

É possível observar que 85 compostos foram removidos por todas as etapas de tratamento secundário (BRM, BRML e FMF), 5 pelo BRM e sistema FMF, 11 pelo BRML e sistema FMF e 15 compostos foram removidos apenas pelo FMF. Apenas 4 compostos persistiram

após as etapas de tratamento secundário, a saber, 7,9-di-tert-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona, 2,5-di-tert-butilfenol, tetradecano e benzotiazole.

Dos compostos removidos em todas as etapas de tratamento secundário (BRM, BRML e sistema FMF), destacam-se o ácido 3,4-dimetilbenzóico, ácido 3-etilheptanóico, N,N-dietil-3-metilbenzamida, a nicotina (2-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina), 2-metilfenol, fenol, bisfenol A (p,p'-isopropilidenebisfenol) e p-tert-butilfenol.

Amaral (2007), estudando lixiviado de células de aterramento mais antigas do mesmo aterro, também identificou o ácido 3-etilheptanóico e N,N-dietil-3-metilbenzamida, que também foi identificado por Oman e Hynning (1993). O fenol foi identificado por Baderna *et al.* (2011) em uma campanha de amostragem de 55 lixiviados de aterros localizados na Itália, realizada durante 11 anos. Esse composto teve uma frequência de identificação de aproximadamente 45%, sendo recorrente sua presença em lixiviados brutos. Os compostos fenol, p-tert-butilfenol, 2-metilfenol e bisfenol A, por serem compostos fenólicos, são apontados como tóxicos tanto a microrganismos aeróbios, quanto anaeróbios, por Blum e Speece (1991). Dessa forma, sua presença no lixiviado bruto pode contribuir para a toxicidade apresentada por esse efluente.

Os compostos p-tert-butilfenol, 2-metilfenol e bisfenol A também foram identificados por Baderna *et al.* (2011) durante a campanha de amostragem, apresentando frequências de identificação de aproximadamente 30%, 40% e 90%, respectivamente. O bisfenol A, ainda foi considerado por esses autores como indicador de análises qualitativas do lixiviado bruto devido à sua frequência de identificação, concentração e ausência em águas subterrâneas.

Bisfenol A é um composto largamente utilizado na produção de plásticos policarbonatos e resinas epóxi utilizados em diversas indústrias. É um disruptor endócrino bastante conhecido capaz de mimetizar hormônios e causar efeitos adversos tanto a humanos quanto animais (Okada *et al.*, 2008; Beronius *et al.*, 2009). Essa característica faz com que esse composto tenha potencial tóxico elevado e também explica parte da toxicidade apresentada pelo lixiviado bruto. Boonyaroj *et al.* (2012) reporta a remoção desse composto do lixiviado por um biorreator com membranas, com eficiência de 96%. Os resultados encontrados no presente trabalho corroboram os encontrados por esses autores, já que se observou remoção completa do bisfenol A por ambos os biorreatores (BRM e BRML).

A nicotina (2-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina), por sua vez, também foi identificada por Amaral (2007) e por Baderna *et al.* (2011), também sendo considerada por esses autores como indicador de análises qualitativas do lixiviado bruto. É um composto natural e sua presença nesse efluente pode se dar pelo aterramento de guimbas de cigarro, capazes de liberar esse composto. Por ser um composto cíclico nitrogenado, a nicotina também é capaz de apresentar toxicidade aos microrganismos (AMARAL, 2007).

Porém, como dito anteriormente, nem todos os compostos foram removidos por todos os tratamentos secundários, alguns persistiram em certas rotas de tratamento. Dos compostos orgânicos removidos apenas pelas etapas de BRML e FMF, ou seja, aqueles que persistiram no BRM, destacam-se o ácido 3,5,5-trimetilhexanóico, ácido 3-metilbenzóico, N,N-dimetilacetamida e benzotiazolone.

O ácido 3,5,5-trimetilhexanóico foi um dos compostos identificados por Baderna *et al.* (2011) durante a campanha de amostragem de 11 anos, apresentando frequência de identificação de aproximadamente 40%.

A N,N-dimetilacetamida foi identificada por Amaral (2007) no lixiviado bruto amostrado no mesmo aterro sanitário estudado nesse trabalho. Esse autor também identificou nesse efluente um isômero do ácido 3-metilbenzóico, o ácido 2-metilbenzóico, e apontou que esse pode ser produto de biodegradação da lignina.

O benzotiazolone (2[3H]-benzotiazolone) é um composto que merece destaque já que persistiu tanto no BRM como na nanofiltração que o sucede. Foi identificado em trabalhos anteriores (AMARAL, 2007; BENFENATI *et al.*, 1999; NASCIMENTO, 2001) e também considerado por Baderna *et al.* (2011) como indicadores de análises qualitativas do lixiviado, com frequência de identificação de cerca de 60%. É bastante utilizado para a fabricação de borracha de pneu, podendo ter sido, dessa forma, liberado por resíduos aterrados.

Por se tratar de um composto cíclico nitrogenado, acredita-se que essa molécula seja capaz de atribuir toxicidade aos microrganismos (AMARAL, 2007). A persistência de compostos tóxicos no BRM pode justificar que essa etapa não tenha alcançado remoção completa de toxicidade. Porém, o benzotiazolone está presente também no permeado da nanofiltração após BRM, que não apresentou toxicidade aguda.

A presença de compostos tóxicos em efluente que não apresentam toxicidade aguda pode ser explicada basicamente de duas formas. Uma possibilidade é que o composto seja realmente tóxico, mas apresente toxicidade crônica, não detectável nos testes de toxicidade aguda. Ou ainda, que esse composto apresente toxicidade aguda, mas ao interagir com outros compostos presentes no efluente, essa interação tenha efeito antagônico capaz de anular a toxicidade do efluente como um todo.

Dos compostos removidos apenas pelo BRM e sistema FMF, ou seja, que persistiram no BRML, destaca-se o halogenado 3-cloro-2-metil-1-buteno. Também conhecido como cloreto de penila, esse composto é um líquido inflamável, irritante para os olhos e pele. Por se tratar de um composto tóxico, sua remoção contribui para o decréscimo da toxicidade no BRM e completa remoção no sistema FMF. É importante ressaltar que a persistência de compostos no BRML pode justificar a não remoção de toxicidade nesse sistema, mas não explicaria o aumento dessa, já que é um composto persistente e não produzido, exceto pelos possíveis efeitos de interação que podem ocorrer com outros compostos.

É importante lembrar que a interação entre diferentes compostos pode levar, além de efeitos antagônicos, efeitos aditivos, sinérgicos ou ainda de potenciação. Dessa forma, é possível que nenhum composto, individualmente, explique o aumento de toxicidade observado no BRML, mas suas interações podem ser a verdadeira causa. Sendo assim, é possível que o 3-cloro-2-metil-1-buteno interaja com outros compostos, produzindo esse tipo de efeito.

Finalmente, dos compostos removidos apenas pelo sistema FMF, persistindo em ambos os biorreatores (BRM e BRML), destacam-se o benzaldeído, 1,1-dimetil-3-cloropropanol, N-etil-2-metilbenzenosulfonamida, N-butilbenzenosulfonamida e N-etil-4-metilbenzenosulfonamida.

O benzaldeído apresenta-se como um líquido incolor e viscoso, sendo utilizado em alimentos, como aromatizante e flavorizante, em perfumes, na indústria de corantes e ainda possui uso farmacológico. Esse composto pode ser extraído de uma série de fontes naturais e suas aplicações conferem a esse composto potencial não tóxico. Dessa forma, apesar de estar presente no permeado de ambos os biorreatores (BRM e BRML), tóxicos, é possível concluir que o benzaldeído não deve contribuir para a toxicidade apresentada pelo permeado desses. Sua persistência no efluente final da rota do BRM, não tóxico, reforça essa conclusão.

O 1,1-dimetil-3-cloropropanol, por outro lado, é um halogenado, possuindo, dessa forma, potencial tóxico. Sua presença no permeado dos biorreatores pode contribuir para a toxicidade apresentada por esses. Como o 1,1-dimetil-3-cloropropanol não está presente no efluente final de nenhuma das rotas, sua remoção pode explicar a ausência de toxicidade no permeado da nanofiltração após BRM e faz com que esse composto não tenha contribuição na toxicidade apresentada pelo permeado da nanofiltração após o BRML.

Os compostos N-etil-4-metilbenzenosulfonamida, N-etil-2-metilbenzenosulfonamida e N-butilbenzenosulfonamida também foram identificados por Amaral (2007), que os apontou como exemplos de compostos que podem ser produtos de biodegradação, resultando da hidrólise de ftalatos. Por serem compostos cíclicos nitrogenados, é possível que causem toxicidade a microrganismos.

É possível observar que N-etil-4-metilbenzenosulfonamida e N-etil-2-metilbenzenosulfonamida são isômeros que se diferem apenas pela posição do grupo metil, mas apresentaram comportamentos distintos para toxicidade aguda. A N-etil-4-metilbenzenosulfonamida persistiu após nanofiltração após BRM, estando presente em um efluente não tóxico. Ao passo em que a N-etil-2-metilbenzenosulfonamida foi encontrada no permeado da nanofiltração após BRML, tóxico.

Esse resultado indica duas possibilidades distintas. É possível que os isômeros tenham propriedades distintas, com relação à toxicidade, sendo um capaz de causar efeito tóxico agudo e outro não. Outra possibilidade é a de que ambos apresentem propriedades idênticas, mas as interações com outros compostos presentes no efluente final de cada rota de tratamento é que determinam a toxicidade final. Uma vez que os permeados da nanofiltração após cada biorreator apresentam composições distintas, esses isômeros podem interagir com moléculas diferentes apresentando efeito final distinto, antagônico para o efluente final da rota do BRM e aditivo, sinérgico ou de potenciação para o efluente final da rota do BRML.

A N-butilbenzenosulfonamida também foi encontrada no permeado da nanofiltração após BRML. Essa amida foi identificada por Baderna *et al.* (2011) durante a campanha de amostragem de 11 anos, apresentando frequência de identificação de quase 90%. Amaral (2007) aponta a N-butilbenzenosulfonamida como composto possivelmente liberado de embalagens de produtos (plastificantes). Sua presença pode explicar a toxicidade apresentada pelo efluente final da rota envolvendo BRML.

É importante ressaltar que, uma vez que a toxicidade foi completamente removida na etapa de FMF, a remoção desses compostos teve grande participação na eficiência de remoção de toxicidade aguda pelo sistema FMF. Dos compostos removidos por tratamentos secundários, esse sistema se destaca por ser o que alcançou maior remoção geral de compostos orgânicos presentes no lixiviado, total de 116 (dos 120 identificados).

Como dito anteriormente, os compostos presentes no lixiviado bruto representam 77% dos compostos identificados, ou seja, 23% dos compostos não foram encontrados no lixiviado bruto, mas nas outras etapas de tratamento. Isso significa que esses compostos foram produzidos nos sistemas de tratamento secundário, já que a etapa de polimento consiste apenas em uma etapa de filtração. Dessa forma, 35 compostos foram produzidos durante tratamento secundário. Eles são resultado da degradação dos compostos presentes no lixiviado bruto e/ou produtos metabólicos de microrganismos, presentes nos biorreatores.

Os biorreatores (BRM e BRML) apresentaram produção de 3 compostos em comum, a saber, 1-isocianato-2-metilbenzeno, fenantreno e 2,4-dimetilquinolina. Sendo produzidos por ambos os biorreatores, esses poderiam estar relacionados com a toxicidade do permeado desses sistemas.

O fenantreno é um composto pertencente ao grupo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Como a maioria dos HPA, o fenantreno é utilizado na produção de tintas, plásticos e pesticidas, explosivos e drogas. Além disso, já foi utilizado para fazer ácidos biliares, colesterol e esteróides. Testes com animais de laboratório mostrou que esse composto apresenta elevado potencial tóxico (USEPA, 2014).

Da mesma forma, 2,4-dimetilquinolina é um composto capaz de causar irritação aos olhos e à pele, podendo também apresentar potencial tóxico. Curiosamente, esses compostos persistiram após nanofiltração que sucede o BRM, que gera efluente não tóxico. É possível que esses compostos, ao interagir entre si ou com outros compostos presentes nesse mesmo efluente, causem efeito antagônico, capaz de anular a toxicidade de ambos, ou ainda que apresentem apenas toxicidade crônica.

11 compostos foram produzidos apenas no BRM, destacando-se o tetracloreto de carbono, 2,5-diisopropilfenol e bromodiclorometano. O tetracloreto de carbono e o

bromodichlorometano são compostos halogenados, com potencial tóxico. Logo, a presença desses pode contribuir para a toxicidade apresentada pelo permeado do BRM.

O tetracloreto de carbono foi removido pela nanofiltração que sucede o processo, contribuindo para a remoção completa de toxicidade nessa etapa. O bromodichlorometano, por sua vez, persistiu.

É possível que esse composto apresente potencial tóxico crônico, não detectável pelos testes realizados, ou ainda que o bromodichlorometano cause efeito tóxico agudo, porém, a interação com outros compostos orgânicos presentes no permeado na nanofiltração após BRM tenha efeito antagônico, anulando a toxicidade desses.

Ressalta-se que o bromodichlorometano também foi encontrado por Amaral (2007), porém, no lixiviado bruto. É possível que essa diferença seja explicada pela idade do lixiviado amostrado. Amaral (2007) estudou o lixiviado de células de aterramento de 20, 10 e 6 anos, mais antigo que o lixiviado amostrado nesse trabalho. O bromodichlorometano pode ser formado a partir de compostos resultantes da degradação de outros compostos, presentes no lixiviado bruto. Em um lixiviado mais antigo, essa degradação pode ter ocorrido na própria célula de aterramento, possibilitando a formação do bromodichlorometano e sua identificação no lixiviado bruto.

O 2,5-diisopropilfenol também persistiu após a nanofiltração que sucede o BRM. Porém, esse composto tem um isômero, 2,6-diisopropilfenol (também conhecido como propofol), que é utilizado como antioxidante em cirurgias neurológicas para prevenção de efeitos deletérios em processos de isquemia e reperfusão cerebral em ratos (LEE *et al.*, 2000; YANO *et al.*, 2000). Dessa forma, é plausível que o 2,5-diisopropilfenol não tenha potencial tóxico.

Apenas 1 composto em comum foi produzido no BRM e sistema FMF, o hidrocarboneto 1,4-dimetilnaftaleno, e 4 no BRML e FMF. Por terem sido produzidos na etapa de FMF, que apresentou efluente não tóxico, acredita-se que esses compostos não tenham potencial de causar toxicidade aguda. O 2,4,6-trimetildecano, produzido pelo BRML e FMF, teve um isômero identificado por Amaral (2007), o 2,6,10-trimetildodecano.

Merecem destaque os compostos orgânicos produzidos apenas no BRML (6), a saber, benzenoetanol, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,4-benzenodimetanol, N-ciclohexilacetamida, 4-cloro-1-

fenil-1-butanona, 1-etoxioctano e 1,6-dioxaciclododeca-7,12-diona. Uma vez que foi observado aumento da toxicidade na etapa de BRML, e essa não pôde ser explicada pelas análises físico-químicas, os compostos produzidos exclusivamente pelo BRML podem explicar esse resultado. Esses compostos podem apresentar potencial de causar toxicidade aguda individualmente ou ainda interagir entre si ou com outros compostos e essa interação resultar em efeitos aditivos, sinérgicos ou de potenciação.

O benzenoetanol, ou álcool feniletílico, é um líquido incolor com fragrância de rosa, presente naturalmente em óleos essenciais de alguns tipos de flores e frutos, bem como em alguns alimentos. É um álcool de interesse industrial, sendo utilizado para modificar as composições de aroma da matéria-prima de alimentos (BELUCI e MORAES, 2013). Dessa forma, o benzenoetanol não deve contribuir para a toxicidade do permeado do BRML.

O $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,4-benzenodimetanol também foi identificado no lixiviado bruto por Amaral (2007) e Baderna *et al.* (2011), sendo considerados por esses autores como indicador de análises qualitativas do lixiviado. Esse composto também é de interesse industrial, sendo utilizado em rubbers e polímeros.

O composto 1,6-dioxaciclododeca-7,12-diona, além de estar presente no permeado do BRML, persistiu após etapa de nanofiltração que sucede o processo. É possível que esse composto tenha potencial tóxico e/ou que, ao interagir com outros compostos, tenha seu potencial aumentado ou leve ao aumento do potencial tóxico de outros compostos.

O permeado do sistema FMF, por outro lado, não apresentou toxicidade aguda. Os compostos produzidos apenas nessa etapa (8), a saber, p-xileno, m-xileno, 2-benzofuran-1,3-diona, ácido hexanóico, 4-hidróxibenzoato de etila, 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila, 3,4-dimetoxifenol e ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico, também merecem destaque.

Ressalta-se que o sistema FMF foi o único tratamento secundário a alcançar remoção completa de toxicidade. Essa eficiência está diretamente ligada à remoção dos compostos orgânicos presentes no lixiviado, mas também tem relação com os subprodutos produzidos nessa etapa.

Os subprodutos são resultantes da oxidação de compostos orgânicos mais complexos, presentes no efluente que é submetido à reação de POA. Como discutido anteriormente nesse

trabalho, a formação de subprodutos é apontada como um dos principais entraves da utilização de POA no tratamento de efluentes, já que eles podem apresentar toxicidade maior que a dos compostos que os originaram (GOTVAJN *et al.*, 2011).

No entanto, no presente trabalho, o sistema FMF não apresentou permeado tóxico, o que leva à conclusão de que os compostos orgânicos presentes nesse efluente ou não apresentam potencial de causar toxicidade aguda, apenas crônica, ou por suas interações gerarem efeito antagônico, anulando a toxicidade dos compostos tóxicos.

Dos compostos encontrados no permeado do FMF, apenas o p-xileno foi encontrado no permeado da nanofiltração que sucede esse sistema. Como esse efluente não apresentou toxicidade, imagina-se que esse composto não seja potencialmente tóxico. Porém, o xileno apresenta comprovado potencial carcinógeno ou co-carcinógeno. (SCHWARZENBACK *et al.*, 1993).

Curiosamente, 2 compostos foram produzidos em todos os tratamentos, a saber, 2,6,10-trimetiltetradecano e bis(2-etilhexil) éster de ácido hexanedióico. Amaral (2007) identificou um composto semelhante ao 2,6,10-trimetiltetradecano no lixiviado bruto, o 2,6,10-trimetildodecano. Devido à diferença de idade do lixiviado amostrado por Amaral (2007), já discutida anteriormente, é possível que esse composto seja formado por outros produtos da degradação que ocorre no lixiviado. Porém, como o lixiviado amostrado nesse trabalho é mais recente, sua formação só ocorreu posteriormente, nesse caso durante a reação de Fenton.

De uma forma geral, com relação aos tratamentos secundários, observa-se que o sistema FMF foi o que removeu a maior quantidade de compostos, seguido pelo BRML e, finalmente, o BRM. Esse resultado é facilmente visualizado na **Figura 5.12**, que mostra um cromatograma do lixiviado bruto e etapas de tratamento secundário, onde os picos representam a presença de compostos orgânicos.

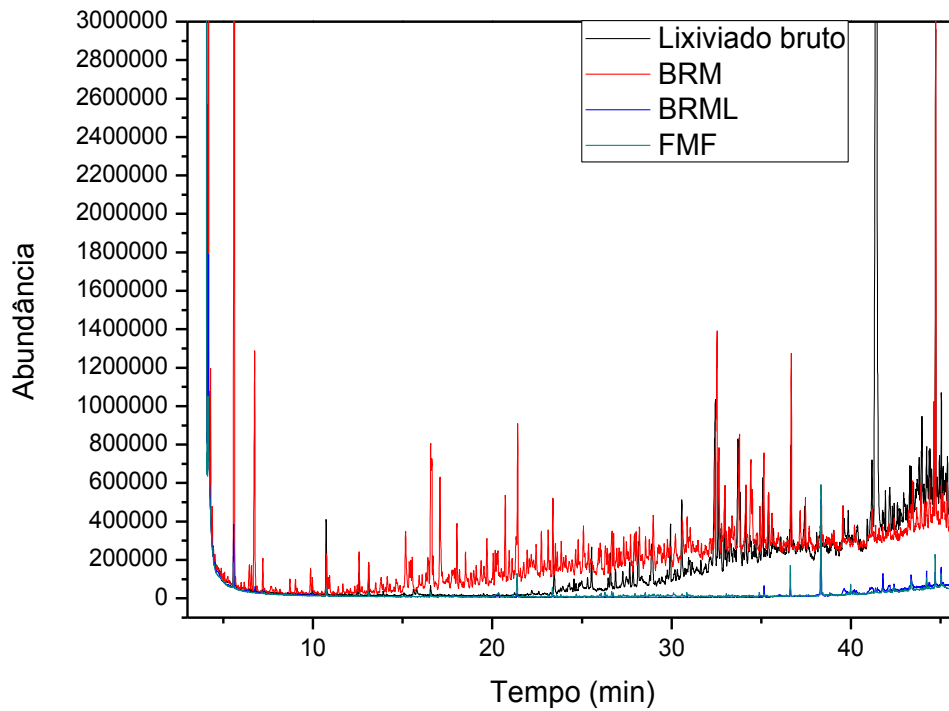


Figura 5.12 – Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto, permeado do BRM, BRML e FMF.

Como pode ser observado, dos tratamentos secundários, o permeado do BRM é aquele que apresenta maior quantidade de compostos. A **Figura 5.13** apresenta os espectros da análise de infravermelho (IV) dos permeados das etapas de tratamento secundário (BRM, BRML e FMF).

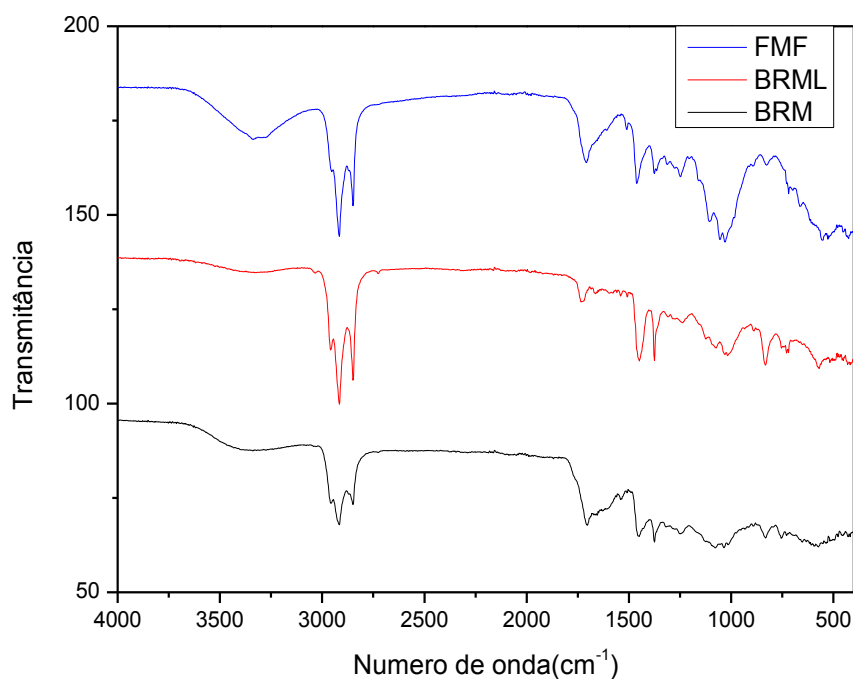


Figura 5.13 – Espectro da análise de infravermelho do permeado do BRM, BRML e FMF.

Nesse espectro, observa-se a banda próxima a 3300 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento dos grupos hidroxila (O-H) e amina (N-H). Este resultado é corroborado pela análise de GC-MS, onde foram identificados os compostos como 2-etil-1-hexanol, 2,3-dimetil-5-trifluorometilfen-1,4-diol, α,α' -dihidroxi-m-diisopropilbenzeno, 1,1-dimetil-3-cloropropanol, N-acetilpiperidina, N,N-dietil-2,2-dimetil-2-[(3,5-dimetoxi)fenil]-etanamina, 1,1-dimetil-2-feniletanol, no permeado do BRM; as substâncias Terpin e 4-metil-2-pentanol no permeado do BRML e o composto 2,5-di-tert-butilfenol no permeado do FMF.

As bandas em 2900 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento da ligação C-H de carbono sp^3 , indicando a presença compostos de cadeia saturada, como 2,3-dicloro-2-metilbutano e 2,6,10-trimetiltetradecano, identificados por GC-MS nas amostras de BRM e de BRML. No permeado do FMF, por sua vez, identificou-se a substância 1,4-dimetilnaftaleno, que apresenta pequena cadeia saturada, entre outros compostos.

Em 1450 cm^{-1} , observou-se uma banda de desdobramento da ligação C-O e pequena banda em 1700 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico da ligação C=O, indicando a presença de ácido carboxílico. Esse resultado também é corroborado pelo resultado do GC-MS, no qual foram identificados o ácido 3,5,5-trimetilhexanóico, ácido 3-metilbenzóico e ácido 2,4,6-trimetilbenzóico no permeado do BRM e o ácido 1,2-benzenodicarboxílico no permeado do

BRML. No permeado do FMF se observou a mesma banda, indicativa da presença de ácido carboxílico, que foi confirmada pela análise de GC-MS, na qual foi identificado o composto ácido 4-etoxibenzóico.

Observou-se um menor número de bandas no espectro da amostra de BRML, comparando-se com o espectro da amostra de BRM de lodo bacteriano. Isso indica a presença de um menor número de grupos funcionais e, conseqüentemente, uma maior remoção de compostos por este tratamento. Esse resultado também é corroborado pela identificação de compostos pelo CG-MS, discutidos anteriormente.

É importante ressaltar que a presença de diversos compostos na amostra ocasiona na possível sobreposição de bandas, o que dificulta a identificação de grupos funcionais.

A **Figura 5.14** apresenta os espectros da análise de infravermelho (IV) dos permeados da nanofiltração após o BRM (BRM-NF) e BRML (BRML-NF), onde ambos apresentam diversos compostos orgânicos, mas apenas um é tóxico, BRML-NF.

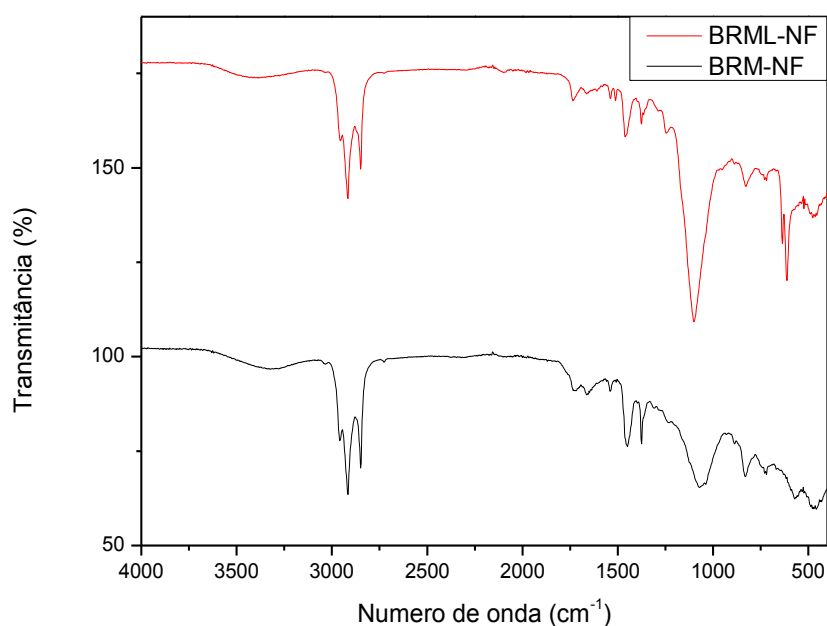


Figura 5.14 - Espectro da análise de infravermelho do permeado da nanofiltração após o BRM (BRM-NF) e o BRML (BRML-NF).

Observa-se, em ambos os espectros, uma banda de baixa intensidade, próximo a 3300 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento dos grupos hidroxila (O-H), corroborando com os

resultados do GC-MS, no qual foram identificados, entre outros, os compostos 4-metil-2-pentanol e 2,3-dimetil-5-trifluorometil-fen-1,4-diol, em ambas as amostras.

As bandas em 2900 cm^{-1} e em 1400 cm^{-1} , por sua vez, correspondem à vibração de estiramento da ligação C-H de carbono sp^3 , indicando a presença de compostos cujas cadeias carbônicas são saturadas, como 2,6,10-trimetiltetradecano, identificado por GC-MS nas duas amostras e os compostos tetradecano e 4-metiloctano, identificados na amostra de BRML-NF.

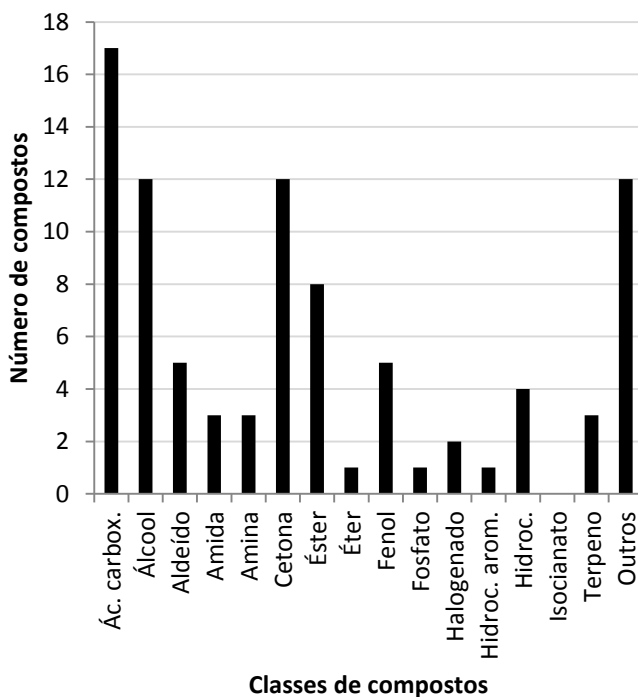
Em 1500 cm^{-1} , banda de deformação fora do plano do grupo C-O-H, que pode ser relacionado com os álcoois identificados, como 4-metil-2-pentanol identificado nas duas amostras e o 2-etil-1-hexanol, identificado na amostra de BRML-NF.

A banda em 1100 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação C-O, característico de compostos fenólicos, confirmando a presença destas substâncias nas amostras, como 2,5-diisopropilfenol e 2,3-dimetil-5-trifluorometil-fen-1,4-diol, identificados nas duas amostras.

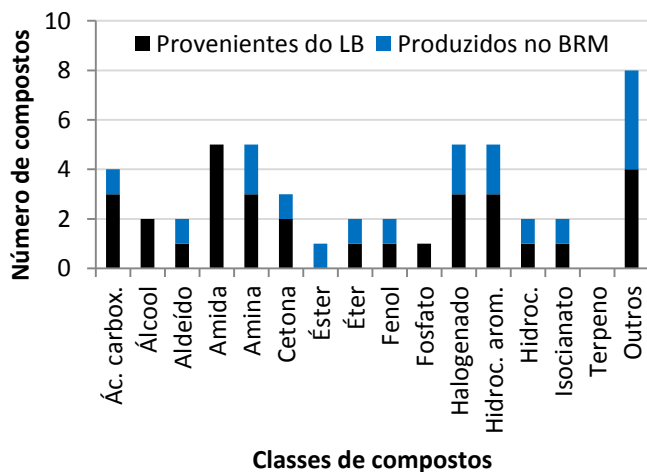
É importante ressaltar que, para as amostras de BRM-NF e BRML-NF as mesmas bandas foram identificadas, indicando a presença de compostos dos mesmos grupos funcionais. Sendo assim, o diferente comportamento dessas amostras com relação à toxicidade reside na composição de cada uma delas e interações que ocorrem entre esses compostos. Isso reforça a importância da identificação dos compostos orgânicos e investigação de suas propriedades.

A **Figura 5.15** apresenta uma relação das classes de compostos presentes em cada efluente analisado, destacados para as etapas de tratamento aqueles compostos provenientes do lixiviado bruto e aqueles produzidos durante as etapas de tratamento secundário.

a) LB



b) BRM



c) BRM-NF

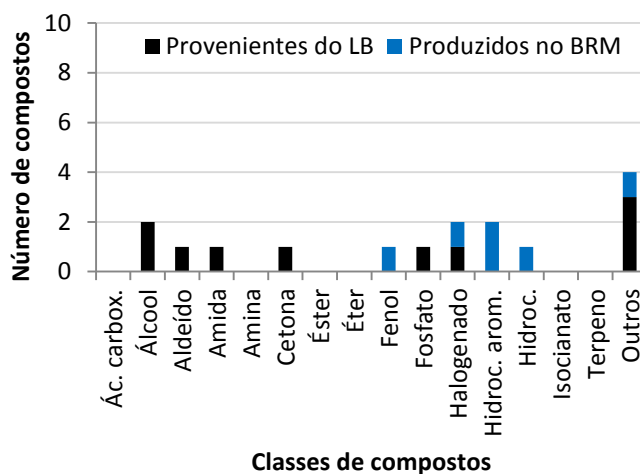


Figura 5.15 – Relação de classes de compostos presente nos efluentes: LB: Lixiviado bruto; BRM: BRM com lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após FMF. Ác. Carbox.: Ácido carboxílico; Hidroc.: Hidrocarboneto; Hidroc. Arom.: Hidrocarboneto aromático.

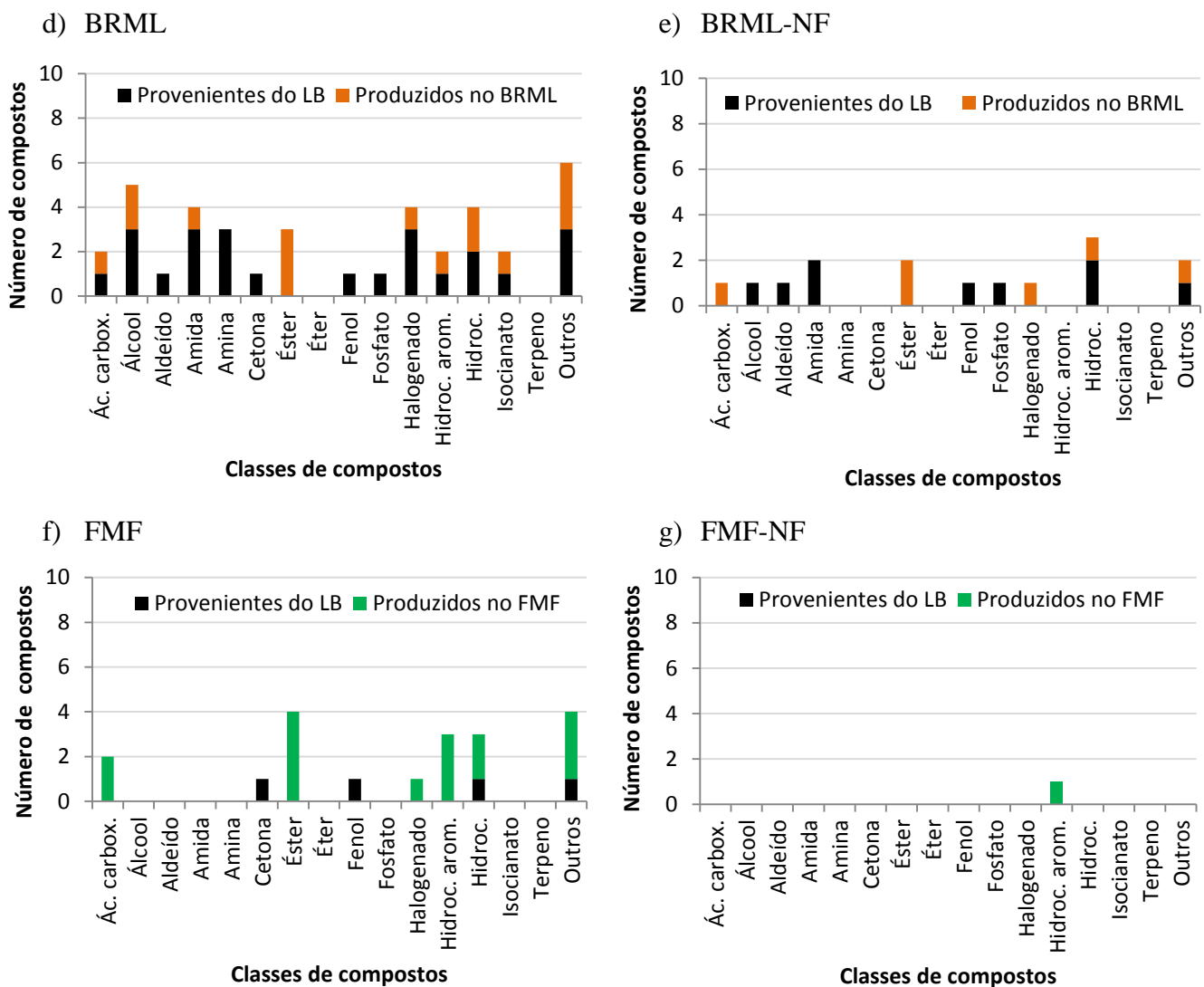


Figura 5.15 (cont.) - Relação de classes de compostos presente nos efluentes: LB: Lixiviado bruto; BRM: BRM com lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após FMF. Ác. Carbox.: Ácido carboxílico; Hidroc.: Hidrocarboneto; Hidroc. Arom.: Hidrocarboneto aromático.

Observa-se a presença majoritária de ácidos carboxílicos no lixiviado bruto, seguido por álcoois, cetonas e compostos mistos. Grande parte dos compostos presentes no lixiviado bruto é removida nas etapas de tratamento secundário.

Destaca-se a redução drástica principalmente das classes majoritárias do lixiviado bruto. Com relação aos biorreatores, o BRML foi o que alcançou maior remoção de compostos provenientes do lixiviado bruto. Observa-se remoção completa de ésteres e terpenos por essas rotas e produção de compostos de uma ampla gama de classes. Apesar do permeado do BRM apresentar um maior número de compostos, é o permeado do BRML que apresenta maior

toxicidade, reforçando a contribuição dos compostos produzidos exclusivamente por esse sistema de tratamento na toxicidade aguda apresentada, principalmente pela interação com outros compostos, gerando possivelmente efeitos aditivos, sinérgicos e/ou de potenciação.

Ellouze *et al.* (2008), estudando o tratamento de lixiviado por fungos filamentosos, observaram que o fungo *A. niger* não foi capaz de degradar fenóis e hidrocarbonetos. Nesse aspecto, a utilização da levedura *S. cerevisiae* é vantajosa, uma vez que esse organismo se mostrou capaz de degradar tanto fenóis quanto hidrocarbonetos, sendo promissora no tratamento de lixiviado.

Para a etapa de nanofiltração após os biorreatores, foi encontrado o mesmo número de compostos que persistiram durante o tratamento e de compostos produzidos durante as etapas precedentes, porém esses estão distribuídos de forma distinta entre as classes. Mesmo assim, o permeado da nanofiltração pós-BRM não apresenta toxicidade. Dessa forma, a toxicidade apresentada pela nanofiltração pós-BRML pode ser devido tanto à persistência de compostos tóxicos provenientes do lixiviado como de compostos tóxicos produzidos no BRML.

Para o sistema FMF, observa-se a maior taxa de remoção de compostos, como discutido anteriormente. A maior parte dos compostos encontrados no permeado do sistema FMF são subprodutos de degradação dos compostos presentes no lixiviado bruto. De todos esses compostos, apenas um composto foi encontrado no efluente final da rota de tratamento, um hidrocarboneto aromático.

Sendo assim, uma ampla gama de compostos, de classes diferentes, são produzidos em todas as etapas de tratamento secundário, bem como compostos diversos também persistem nessas etapas. A grande variedade de compostos presente nesses efluentes justifica o fato de que, mesmo passando por uma mesma membrana de nanofiltração, os resultados encontrados para cada rota é completamente distinto, apresentando não só classes de compostos diferentes, como composição e toxicidade distintas. Isso reforça a importância da identificação de compostos orgânicos nos efluentes e investigação de suas propriedades e potencial tóxico. Essa análise permite identificar quais são os compostos capazes de causar toxicidade, individualmente ou em grupo (interações).

5.3 Estimativa preliminar de custos

A Tabela 5.16 mostra um comparativo da estimativa preliminar de custos de cada rota de tratamento com os valores de investimento inicial, gastos operacionais anuais e custo do tratamento para as três rotas de tratamento estudadas.

Tabela 5.16 – Comparativo da estimativa preliminar de custos das três rotas de tratamento estudadas considerando investimentos iniciais, custos anuais e custo do tratamento.

	Tecnologias empregadas na planta de tratamento		
	BRM	BRML	FMF
Investimento inicial	R\$ 3.333.333,33	R\$ 10.446.261,33 R\$ 3.396.309,33*	R\$ 1.968.351,85
Pessoal	R\$ 320.450,00	R\$ 320.450,00	R\$ 320.450,00
Troca de membranas	R\$ 416.000,00	R\$ 416.000,00	R\$ 1.040.000,00
Energia	R\$ 1.523.679,97	R\$ 1.523.679,97	R\$ 25.707,89
Reagentes (ajuste pH)	R\$ 0,00	R\$ 280.946,34	R\$ 1.186.629,60
Reagentes (oxidação)	R\$ 0,00	R\$ 0,00	R\$ 5.755.454,77
Fundo para manutenção unidades	R\$ 1.666.666,67	R\$ 1.698.154,67	R\$ 984.175,93
Produtos químicos (limpeza das membranas)	R\$ 666.666,67	R\$ 679.261,87	R\$ 393.670,37
Total Gastos Anuais	R\$ 4.593.463,31	R\$ 4.918.492,85*	R\$ 9.706.088,56
Custo do tratamento (R\$/m³ lixiviado tratado)	R\$ 27,49	R\$ 29,37*	R\$ 56,15

* - Substituindo o caldo Sabouraud por melação de cana na etapa de aclimação.

Observa-se que a planta de tratamento empregando o BRML é a que requer maior investimento inicial, principalmente quando se utiliza o caldo Sabouraud na etapa de aclimação. O uso de melação de cana faz com que o investimento inicial da planta se aproxime daquele referente à planta empregando BRM de lodo bacteriano.

Ressalta-se que foi considerada a mesma planta pra ambas as rotas que envolvem biorreatores (BRM e BRML). Dessa forma, as diferenças existentes entre os custos dessas plantas consistem basicamente nos custos com reagentes para ajuste de pH e com fermento e meio nutritivo para aclimação. Essa diferença faz com que o custo do tratamento por BRML seja mais caro que aquele por BRM.

A rota que envolve sistema FMF se difere das demais, apresentando uma distribuição de custos distinta. Primeiramente, essa rota foi a que apresentou menor investimento inicial. Isso porque a reação de Fenton tem um tempo de residência bem menor que os biorreatores, o que diminui o volume necessário para o tanque e conseqüentemente, diminuindo os custos associados, mesmo quando esse tanque é feito de material mais resistente.

Além disso, a rota do FMF apresenta menor gasto energético, já que a área do tanque é menor, e menores custo relativos ao fundo para manutenção e aos produtos químicos, uma vez que esses são calculados a partir do investimento inicial. Por outro lado, essa rota apresenta os maiores gastos com reagentes. Apesar da rota com BRML também requerer reagentes para ajustes de pH, a diferença entre essa rota e a do FMF se difere principalmente devido à neutralização do pH, que deve ser feito com todo o lixiviado que sofre oxidação e não somente com o permeado da nanofiltração, como ocorre na rota do BRML.

Com relação aos custos operacionais anuais, a **Figura 5.16** mostra a porcentagem de cada categoria de gastos nos gastos anuais totais.

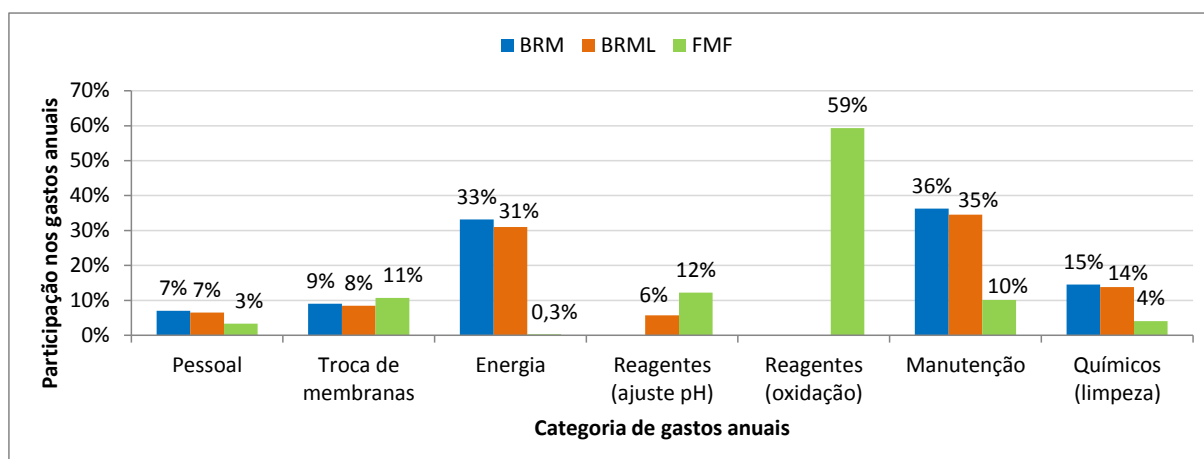


Figura 5.16 - Relação da categoria de gastos anuais e sua respectiva participação (em %) nos gastos anuais totais.

Observa-se que para a planta envolvendo o sistema de BRM com lodo bacteriano os gastos relativos à manutenção são os que têm maior participação nos custos totais (36%), seguido pelos gastos relativos ao consumo de energia (33%) e pelos produtos químicos (15%). Dessa forma, a limpeza das membranas tem considerável impacto nas despesas anuais.

Destaca-se a importância do controle da incrustação das membranas em sistemas de tratamento de efluente. Controlando-se a incrustação das membranas, é possível diminuir a

frequência de limpezas. Essa redução tem refletido tanto na redução dos custos com produtos químicos (destinado à limpeza dessas membranas) como no gasto energético, uma vez que menos energia será consumida para manter a taxa de permeação no sistema. Da mesma forma, a frequência de limpeza também aumenta a vida útil das membranas, podendo diminuir a frequência com que essas precisam ser trocadas.

Um padrão semelhante pode ser observado para a planta envolvendo o sistema de BRML, onde os gastos relativos à manutenção também são os que têm maior participação nos custos totais (35%), seguido pelos gastos com energia (31%) produtos químicos (14%).

Os gastos com reagentes para ajuste de pH têm participação semelhante aos gastos com pessoal, 6% e 7%, respectivamente. Sendo o lixiviado um efluente com alta alcalinidade, sua acidificação requer uma quantidade relativamente alta de reagente e como esse ajuste é necessário antes da etapa do biorreator, o volume de lixiviado acidificado é muito alto. A etapa de neutralização também consome muito reagente, porém, sua realização somente no efluente final (permeado na nanofiltração após BRML) permite reduzir o volume de reagente necessário e, logo, diminuir os gastos associados.

Por outro lado, para a planta que envolve o sistema FMF, observa-se uma situação completamente diferente. Os gastos com maior participação nos gastos anuais totais são aqueles relativos aos reagentes necessários para oxidação (59%). Por se tratar de um efluente com elevada carga orgânica, a reação de Fenton requer grandes quantidades de reagentes para a oxidação do lixiviado. Isso faz com que esses reagentes tenham participação substancialmente maior que as outras categorias nos gastos anuais.

Os gastos relativos aos reagentes para ajuste de pH vêm em seguida, junto com aqueles relativos à troca de membranas, com uma participação bem menor (12%). O custo do tratamento de lixiviado pela planta do FMF é quase o dobro do custo das demais rotas (empregando BRM ou BRML).

É importante ressaltar que os gastos com troca de membranas podem variar conforme as práticas adotadas. Assim, vale a pena destacar a importância da adoção de procedimentos operacionais para a manutenção dos módulos, evitando ações que possam danificar a estrutura da membrana e levam à necessidade de substituições frequentes. Isso permite aumentar a vida útil das membranas, e, conseqüentemente, diminuir os gastos anuais.

Observa-se que para todas as plantas, os gastos com pessoal é relativamente baixo frente os gastos totais (entre 3% e 7%). Isso ocorre, pois as unidades consideradas são unidades automatizadas. Esses sistemas requerem um investimento inicial maior, porém, ao demandarem menos mão de obra, possibilitam a diminuição dos gastos anuais totais.

É importante ressaltar que essa foi apenas uma estimativa preliminar de custos. Para se estimar os custos reais de uma planta em larga escala é preciso realizar uma avaliação econômica com levantamento de custos mais detalhado.

5.4 Comparativo entre rotas

Com relação à eficiência das rotas de tratamento estudadas, a **Tabela 5.17** mostra resumidamente os resultados obtidos nesse trabalho para os parâmetros físico-químicos e toxicidade. De uma forma geral, todas as rotas apresentaram altos valores de remoção para os parâmetros estudados.

Tabela 5.17 – Tabela comparativa de rotas de tratamento com valores de média e mediana da concentração dos parâmetros físico-químicos e valores de pH e toxicidade para todos os efluentes estudados, eficiência de cada etapa de tratamento e eficiência global das rotas de tratamento.

Parâmetros		LB	BRM							POA		
			AST	Rota BRM			Rota BRML			FMF	FMF-NF	EG*
				BRM	BRM-NF	EG*	BRML	BRML-NF	EG*			
pH	Mediana	8,5	7,8	6,5	6,7	-	4,3	5,7	-	7,6	7,9	-
	Média	8,6	8,1	7	7,4	-	4,2	5,4	-	7,6	8,1	-
Cor (mg/L)	Mediana	1126	1405	975 (31%)	1,1 (100%)	100%	649 (54%)	36 (94%)	97%	598 (47%)	54 (91%)	95%
	Média	1147	1366	915 (33%)	2,7 (100%)	100%	628 (54%)	40 (94%)	97%	607 (47%)	55	95%
Condutividade (µS)	Mediana	21,5	17 (19%)	17	5 (71%)	77%	14 (20%)	3 (82%)	88%	28	10 (64%)	53%
	Média	20	16 (21%)	17	5,4 (68%)	73%	13 (16%)	3 (79%)	86%	29	10 (62%)	47%
DQO (mg/L)	Mediana	3945	4325	3374 (22%)	457 (86%)	88%	1445 (67%)	77 (95%)	98%	1305 (67%)	205 (84%)	95%
	Média	4200	4463	3238 (27%)	464 (86%)	89%	1403 (69%)	95 (93%)	98%	1438 (66%)	278 (81%)	93%
Nitrogênio total (mg/L)	Mediana	1928	1391 (28%)	1750	699 (60%)	64%	888 (36%)	230 (74%)	88%	1918 (1%)	500 (74%)	74%
	Média	1925	1282 (33%)	1724	714 (59%)	63%	847 (34%)	347 (59%)	82%	1834 (5%)	623 (66%)	68%
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	Mediana	1551	590 (62%)	431 (27%)	126 (71%)	92%	288 (51%)	58 (80%)	96%	971 (37%)	305 (69%)	80%
	Média	1476	615 (58%)	448 (27%)	131 (71%)	91%	307 (50%)	85 (72%)	92%	992 (33%)	331 (67%)	78%
Nitrito (mg/L)	Mediana	0,2	0,3	772	356 (54%)	-	0,5	3	-	-	-	-
	Média	0,2	0,3	675	351 (48%)	-	1,4	4	-	-	-	-
Nitrato (mg/L)	Mediana	2,7	28,4	235	116 (51%)	-	247	131 (47%)	-	-	-	-
	Média	2,7	28,4	235	10 (45%)	-	238	125 (47%)	-	-	-	-
Fósforo total (mg/L)	Mediana	26	19 (25%)	17 (10%)	2,2 (87%)	91%	20	0,8 (96%)	97%	2,9 (8%)	0,3 (90%)	99%
	Média	27	19 (27%)	18 (7%)	2,3 (87%)	91%	20	0,7 (96%)	97%	3,2 (8%)	0,6 (82%)	98%
Cloreto (mg/L)	Mediana	2465	3657	2732 (25%)	433 (84%)	82%	2066 (44%)	350 (83%)	86%	2399 (3%)	2366 (1%)	-
	Média	2503	4121	2965 (28%)	672 (77%)	73%	2030 (50%)	370 (82%)	85%	2392 (4%)	2523	-
Alcalinidade (mg/L)	Mediana	7043	4700 (33%)	255 (95%)	109 (57%)	98%	-	7	100%	510 (93%)	299 (41%)	96%
	Média	7306	5206 (29%)	258 (95%)	171 (34%)	98%	-	14	100%	508 (93%)	366 (28%)	95%
Toxicidade (CE50 30min)	Mediana	4,6	9,6 (46%)	14,6 (44%)	>81,9 (100%)	100%	1,7	11,0 (88%)	56%	>81,9 (100%)	>81,9 (100%)	100%
	Média	4,7	8,7 (54%)	15,6 (31%)	>81,9 (100%)	100%	1,3	10,6 (86%)	57%	>81,9 (100%)	>81,9 (100%)	100%

Legenda: LB: Lixiviado bruto; AST: Lixiviado pós-air stripping; BRM: BRM com lodo bacteriano; BRM-NF: Nanofiltração após BRM; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Nanofiltração após BRML; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: Nanofiltração após FMF; EG*: Eficiência global da rota de tratamento. Eficiência relativa à etapa anterior entre parênteses.

Comparando-se as três rotas de tratamento, pode-se verificar que a rota envolvendo BRM de lodo bacteriano é a rota mais simples, com relativa facilidade operacional, e com menores custos associados. A utilização de lodo de ETE para aclimação do BRM torna essa rota ainda mais atrativa uma vez que a maior parte dos municípios brasileiros adota o processo biológico no tratamento de esgotos.

Apesar de não ter apresentado taxas de remoção tão altas quanto às outras duas rotas, essa rota de tratamento apresenta remoção dos parâmetros físico-química bastante satisfatória, capaz de enquadrar o efluente nos padrões da legislação, com exceção dos níveis de nitrogênio. Além disso, a configuração adotada possibilitou a remoção completa de toxicidade.

A configuração alternativa de BRM utilizando inóculo de levedura parece ser um sistema promissor que tem se mostrado muito eficiente. Além disso, por se tratar de uma levedura comercial bastante conhecida na indústria, a aquisição das leveduras necessárias para dar partida ao BRM é bastante facilitada. A *S. cerevisiae* é encontrada facilmente na forma de fermento biológico seco.

A rota de tratamento envolvendo o BRML apresentou eficiências de remoção dos parâmetros físico-químicos mais altas que aquela envolvendo o BRM de lodo bacteriano. A eficiência dessa rota pode ser comparada a do sistema FMF, alcançando inclusive taxas de remoção maior que esse, para alguns parâmetros. Porém, ao passo em que a rota do sistema FMF apresenta custo de tratamento elevado, a rota do BRML tem custo de tratamento comparável à do BRM, sendo uma alternativa mais acessível.

Porém, apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo, ajuste de pH necessário. O BRM leveduras opera em faixas de pH ácido (entre 3,0 e 4,0) e após o tratamento é preciso elevar novamente o pH para faixa neutra, já que a legislação requer valores de pH entre 6,0 e 9,0. Essas oscilações acarretam custos adicionais com reagentes (ácidos e bases), contribuindo para o aumento do custo do processo. Outro inconveniente importante é a não remoção completa da toxicidade. Por mais que o efluente do BRML apresente ótimos resultados com relação aos parâmetros físico-químicos, a alta toxicidade do efluente final inviabiliza seu lançamento em corpos d'água e restringe o seu reuso.

A reação de Fenton, assim com os POA em geral, também compartilha a desvantagem de custos operacionais. Os ajustes de pH também são necessárias para otimização da reação (pH

próximo de 3,0) e para precipitação dos sais de ferro e remoção do lodo ao final da reação (pH = 7,0). Além disso, o Fenton ainda requer gastos com outros reagentes, como o peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro II, necessários para que ocorra a reação, o que eleva ainda mais seu custo.

Além disso, identificam-se certas dificuldades na operação de plantas de tratamentos baseados em POA instaladas em escala piloto em aterros sanitários. A reação de Fenton demanda dois reagentes relativamente perigosos, a saber, ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ajustes de pH e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para início da reação. O armazenamento desses reagentes podem trazer sérios riscos à saúde e segurança dos trabalhadores, já que vazamentos e acidentes envolvendo tanto ácido sulfúrico (extremamente corrosivo) e peróxido de hidrogênio (explosivo) podem ter consequências catastróficas.

Para a instalação e manutenção de uma planta piloto que empregue Fenton são necessárias unidades automatizadas, de monitoramento remoto, que precisam ser de qualidade, resistentes aos reagentes e às condições do efluente. Isso implica na necessidade de investimentos um pouco mais altos, além da necessidade de aquisição dos reagentes, já tratado anteriormente. A demanda por investimento torna sua instalação e manutenção da unidade mais difícil já que uma vez fora do processo produtivo, essa etapa não é um processo lucrativo, não atraindo dessa forma investimentos capazes de sustentar uma rota de tratamento como essa.

Apesar dessas desvantagens, a rota de tratamento envolvendo o sistema FMF foi o que apresentou os melhores resultados com relação à remoção dos compostos orgânicos, além de ter alcançado remoção completa da toxicidade já na etapa de tratamento secundário. Os POA, por consistirem em tratamento físico-químico, não dependem da atividade de microrganismos e são capazes de degradar compostos que outros processos não o são. Dessa forma, mesmo apresentando custos elevados, muitas vezes a adoção desses processos é necessária.

6 CONCLUSÕES

De uma forma geral, todos os tratamentos apresentaram remoção de toxicidade ao longo do processo. Porém, cada rota apresentou um comportamento distinto de remoção de toxicidade. As rotas do BRM de lodo bacteriano e o do Fenton foram as rotas de tratamentos que apresentaram os maiores valores de remoção de toxicidade, alcançando a remoção completa.

É possível observar um papel importante da etapa de *air stripping* na remoção de amônia, o que permite boas condições para o processo biológico dos biorreatores, diminuindo a toxicidade. Também nota-se o papel crucial desempenhado pela etapa de nanofiltração no polimento dos efluentes finais, que apresentaram qualidade elevada.

O BRML parece ser a configuração que apresentou maior eficiência no que diz respeito aos parâmetros físico-químicos, gerando apenas maior concentração de nitrito e nitrato no efluente final. Mas gerou efluente tóxico e essa inconformidade é indesejada.

A identificação de compostos permite avaliar tanto a remoção desses como a formação de novos compostos ao longo das rotas de tratamento. A remoção de compostos se dá tanto pela sua oxidação, seja por via metabólica de microrganismos ou via oxidação química, como por sua retenção nas membranas de microfiltração e/ou nanofiltração. A formação de novos compostos, por sua vez, se dá pela oxidação incompleta destes, seja por restrições no metabolismo dos organismos ou pela complexidade desses compostos ou por falta de tempo e/ou reagente na reação de oxidação química.

A diversidade de compostos com diferentes propriedades em efluentes com diferentes padrões de toxicidade ressaltam a complexidade das relações que ocorrem nessas matrizes aquosas e os efeitos que causam, capazes de influenciar diretamente a toxicidade dos efluentes.

Em todas as rotas de tratamento foi observada a formação de novos compostos e destaca-se a presença de compostos clorados e fenólicos na etapa de Fenton, cujas amostras não apresentaram toxicidade aguda. É possível que esses compostos, ao interagirem entre si, causem efeito antagonico, não sendo dessa forma nocivos ao meio ambiente.

Os resultados encontrados nesse trabalho, principalmente no que diz respeito àqueles encontrados para o BRML, destacam e comprovam o importante papel da toxicidade como parâmetro de monitoramento da qualidade dos efluentes. A toxicidade permite obter

informações a respeito dos efluentes que muitas vezes não podem ser obtidas por meio das análises físico-químicas isoladamente.

RECOMENDAÇÕES

Sugere-se como recomendações para trabalhos futuros os seguintes pontos:

- Realização de testes de toxicidade crônica com as amostras que não apresentaram toxicidade aguda.
- Realização de testes de toxicidade com outros organismos de outros níveis tróficos a fim de se confirmar principalmente a toxicidade apresentada pelo efluente da rota que envolve BRM de lodo leveduriforme.
- Investigação do metabolismo dos outros microrganismos presentes no BRML, além da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, e verificar se a toxicidade apresentada pela rota que envolve esse biorreator pode ser devido à formação de compostos mais tóxicos por meio da via metabólica de organismos contaminantes.
- Realização do teste de investigação da toxicidade, *Toxicity Investigation and Evaluation* (TIE), e relacionar os resultados com os dados de toxicidade e das análises de GC-MS e Infravermelho.
- Realização de testes de toxicidade com os compostos identificados em amostras tóxicas, principalmente os efluentes do BRML e da nanofiltração que o sucede, e avaliar seu potencial tóxico individual e ocorrência de efeitos aditivos, sinérgicos e/ou de potenciação quando em conjunto com os demais compostos identificados.
- Avaliação econômica detalhada de todas as rotas estudadas, comparando custos de implantação e manutenção de todos os sistemas em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- AHMED, F. N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: a review. *Desalination*, 287, p. 41-54, 2012.
- ALMEIDA, I. S. *Avaliação da toxicidade aguda de efluentes industriais utilizando organismos de três níveis tróficos*. 2013. 142p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2013.
- ALVAREZ-VAZQUEZ, H.; JEFFERSON, B.; JUDD, S. J. Review: Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, p. 1043-1049, 2004.
- AMARAL, M. C. S. *Caracterização de Lixiviados Empregando Parâmetros Coletivos e Identificação de Compostos*. 2007. 270p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.
- ANDRADE, L. H. *Tratamento de Efluentes de Indústria de Laticínios por Duas Configurações de Biorreator com Membranas e Nanofiltração Visando o Reuso*. 2011. 231p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2011.
- ANDRADE, S. M. A. *Caracterização Físico-Química e Tratabilidade por Coagulação-Floculação dos Líquidos Percolados Gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG*. 2002. 182p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQ/UFU), Uberlândia, 2002.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- AQUINO, S.F. Caracterização da DQO efluente de sistemas de tratamento biológico. *Revista Engenharia Sanitária*, v. 8, n. 3, p. 135-144, 2003.
- ARAÚJO, C. V. M.; NASCIMENTO, R. B.; OLIVEIRA, C. A.; STROTMAN, U. J.; SILVA, E. M. The use of Microtox® to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camaçari (BA, Brazil). *Chemosphere*, 58, p. 1277-1281, 2005.
- AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, 81, n.5, 2009.
- AMARAL, M. C. S.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; ROBERTO, M. M. Z.; MAGALHÃES, N. C.; SANTOS, T. L. (in press) Nanofiltration as post-treatment of MBR treating landfill leachate. *Desalination and water treatment*.
- ARTIOLA-FORTUNY, J.; FULLER, W. H. Humic substances in landfill leachates: I. Humic acid extraction and identification, *Journal of Environmental Quality*, n. 11, p. 663–668, 1982. apud AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, 81, n.5, 2009.
- AYALA, D. F.; FERREA, V.; JUDD, S. J. Membrane life estimation in full-scale immersed membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 95–100, 2011.

- BADERNA, D.; MAGGIONI, S.; BORIAN , E.; GEMMA, S.; MOLTENI, M.; LOMBARDO, A.; COLOMBO, A.; BORDONALI, S. D.; ROTELLA, G.; LODI, M.; BENFENATI, E. A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: Chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environmental Research*, 111, p. 603-613, 2011.
- BARRETO, J.C.N. Caracterização de toxicidade de efluentes de usina siderúrgica mediante bioensaios com microrganismos. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública. Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo-SP, 1995.
- BAUER, F. F.; GOVENDER, P.; BESTER, M. C. Yeast flocculation and its biotechnological relevance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 88, p. 31-39, 2010.
- BAUMGARTNER, V.; HOLH, C.; SCHWACK, W. Rolling - A new application technique for luminescent bacteria on high-performance thin-layer chromatography plates. *Journal of Chromatography A*, 1218, 2692-2699, 2011.
- BELUCI, N. C. L.; MORAES, F. F. Inclusão Molecular de Álcool Fenilético em Beta-Ciclodextrina. *Biochemistry and Biotechnology Reports*, v. 2, n. 3, p. 355-358, 2013.
- BENFENATI, E.; GENAH, D.; VERRA, R.; MAZZATORTA, P. Chemical analysis distributed modelling and risk indices. Three fundamental pillars in risk assessment. *Scientific World Journal*, n. 2, p. 1617-1625, 2002.
- BENFENATI, E.; PIERUCCI, P.; FANELLI, R.; PREISS, A.; GODEJOHANN, M.; ASTRATOV, M.; LEVSEN, K.; BARCELÓ, D. Comparative studies of the leachate of an industrial landfill by gas chromatography–mass spectrometry, liquid chromatography–nuclear magnetic resonance and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 83, i. 2, p. 243–256, 1999.
- BERONIUS, A.; RUDE, C.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A. Risk to all or none? A comparative analysis of controversies in the health risk assessment of bisphenol A. *Reproductive Toxicology*, n. 29, 2009.
- BICKHAM, J. W.; SANDHU, S.; HEBERT, P.D.N.; CHIKHI, L.; ATHWAL, R. Effects of chemical contaminants on genetic diversity in natural populations: implications for biomonitoring and ecotoxicology. *Mutation Research* 463, p. 33-51, 2000.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, B117, p. 235-242, 2005.
- BLUM, D. J. W.; SPEECE, R. E. A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 6, n. 3, 1991.
- BOONYAROJ, V.; CHIEMCHAISRI, C.; CHIEMCHAISRI, W.; THEEPHARAKSAPAN, S.; YAMAMOTO, K. Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. *Biosource Technology*, n. 113, p. 174-180, 2012.
- BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea). Brasil: p. 17. 2004.
- BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de

Vibrio fischeri (Ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias biofilizadas. Brasil, 2006.

BRASIL. CONAMA. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 17 de março de 2005, edição n.53, seção 1, p.58-63.

BRASIL. CONAMA. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre 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." Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 13 de maio de 2011, edição n.92, p.89.

BRITO, G. C. B. *Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (Saccharomyces cerevisiae) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2013. 201p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2013.

CARBALLEIRA, C.; ORTE, M.R. de; VIANA, I.G.; CARBALLEIRA, A. Implementation of a minimal set of biological tests to assess the ecotoxic effects of effluents from land-based marine fish farms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78, 148-161, 2012.

CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C. *The fungi*. San Diego: Academic, 1994. 428p

CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C.; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setup for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 172, p. 250-257, 2011.

CASTILHOS, A. B.; FERNANDES, F. LANGE, L. C.; LOPES, D. D.; COSTA, R. H. R.; SILVA, S. M.; MARTINS, C. L.; FERREIRA, C. F. A.; MORAVIA, W. G. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário em Sistemas de Lagoas. In: GOMES, L. P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 5, p. 140-171.

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*. Rio de Janeiro: ABES, 2003. cap. 2, p.19-50.

CASTILLO, M.; BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 426, p. 253-264, 2001.

CEÇEN, F.; AKTAS, O. Aerobic co-treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Environmental Engineering Science*, n. 21, p. 303-312, 2004.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, NADIA; BADOT, P-M; DEGIORGI, F; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, 2057-206, 2011.

- CHIAN, E. S. K.; DEWALLE, F. B. Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of Environmental Engineering Division*, p. 411-431, 1976.
- CHEUNG, C.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Ammonia stripping as pretreatment for landfill leachate. *Water, Air & Soil Pollution*, n. 94, p. 209-221, 1997.
- COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS (CEMIG). Disponível em: www.cemig.com.br. Último acesso em 16/01/2014.
- CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R. MOTA, M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, n. 92, p. 749-755, 2011.
- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, O. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31, n. 7, 2008.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; ALBRECHTSEN, H. -J.; HERON, G.; NIELSEN, P. H.; BJERG, P. L.; HOLM, P. E. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers, Critical Review. *Environmental Science Technology*, n. 24, v. 119, 1994.
- DAHMS, H-U; HAGIWARA, A.; LEE, J-S. Ecotoxicology, ecophysiology, and mechanistic studies with rotifers. *Aquatic Toxicology* 101, p. 1-12, 2011.
- DAN, N. P. Biological treatment of high salinity wastewater using yeast and bacterial systems. 2002. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Asian Institute of Technology, Thailand, 2002.
- DAN, N. P.; VISVANATHAN, C.; POLPRASERT, C.; BEN AIM, R. High salinity wastewater treatment using yeast and bacterial membrane bioreactors. *Water Science and Technology*, v. 46, n. 9, p. 201-209, 2002.
- DAVE, G.; NILSSON, E. Increased reproductive toxicity of landfill leachate after degradation was caused by nitrite. *Aquatic Toxicology*, 73, p. 11-30, 2005.
- DEAK, T. *Environmental Factors Influencing Yeast*. In: ROSA, C. A.; PÉTER, G. (Eds.). *Yeast Handbook: Biodiversity and Ecophysiology*. Berlim: Springer Verlag, 2005. cap. 8, p. 155-174.
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, 40, p. 3683 - 3694, 2006.
- DERCO, J.; GOTVAJN, A. Z.; ZAGORC-KONCAN, J.; ALMÁSIOVÁ, B.; KASSAI, A. Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. *Chemical Papers*, 62, p. 237-245, 2010.
- DOUGLAS, L. J. *Adhesion to surfaces*. In: ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. (Eds.). *The Yeasts*. Vol. 2: Yeasts and the Environment. 2 Ed. Londres: Academic Press, 1987. cap. 8, p. 239-280.
- ECKENFELDER, W.W.J.; FORD, D.L.; ENGLANDE, A.J.J. *Industrial Water Quality*. Fourth Edition, 2009.
- 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.
- ELLOUZE, M.; ALOUI, F.; SAYADI, S. Detoxification of Tunisian landfill leachates by selected fungi. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 642-648, 2008.

- ELLOUZE, M.; ALOUI, F.; SAYADI, S. Effect of high ammonia concentrations on fungal treatment of Tunisian landfill leachates. *Desalination*, v. 246, p. 468-477, 2009.
- FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP). Conservação e Reuso das Águas em Edificações. Disponível em: www.fiesp.com.br. Último acesso: 13 de Janeiro de 2014.
- FERNANDES, F.; COSTA, R. H. R.; GOMES, L. P.; FERREIRA, J. A.; BEAL, L. L.; CASTILHOS JR, A. B.; SILVA, S. M. C. P.; CAMPOS J. C.; LOPES, D. D.; BOFF, R. D.; SILVA, J. D. Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A. B. (Org.). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. Brasil, Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 5, p. 209-300.
- FERRAZ, E.R.A.; GRANDO, M.D.; OLIVEIRA, D.P. The azo dye Disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials* 192, 628- 633, 2011.
- FILSER, J. Ecotoxicology and Ecosystems: Relevance, restrictions, research needs. *Basic and Applied Ecology* 9, p. 333-336, 2007.
- FOTH, H. *Ecotoxicology*. Institute of Environmental Toxicology. Martin Luther University of Halle. Chapter 45, p. 1067-1085, 1999.
- FOX, D.D. A Bayesian approach for determining the no effect concentration and hazardous concentration in ecotoxicology. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, p. 123-131, 2010.
- FULLADOSA, E.; MURAT, J.C.; MARTÍNEZ, M.; VILLAESCUSA, I. Patterns of metals and arsenic poisoning in *Vibrio fischeri* bacteria. *Chemosphere* 60, p. 43-48, 2005.
- FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA – FATMA. Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. In: Portaria nº 017/02, Santa Catarina. FATMA, 2002.
- GARCIA, F.; CICERONE, D.; SABONI, A.; ALEXANDROVA, S. Nitrate ions elimination from water by Nanofiltration: membrane choice. *Separation and Purification Technology*, n. 52, p. 196-200, 2006.
- GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; AMORIM, A.; MIRANDA, A. S.; FERREIRA, C. F. A.; MORAVIA, W. G.; GOMES, L. A. Aplicação de Tratamentos Biológicos Anaeróbios para Lixiviados de Resíduos Sólidos Urbanos. In: GOMES, L. P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 6, p. 172-203.
- GOMES, L. P.; LAGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. Processos e monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A. B. (Org.). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. Brasil, Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 3, p. 65-108.
- GOTVAJN, A. Z.; ZAGORC-KONCAN, J.; COTMAN, N. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. *Desalination*, 275, p. 269-275, 2011.

- GOTVAJN, Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 1446-1456, 2009.
- GRIFFIN, D. H. *Fungal Physiology*. 2 ed. New York: Wiley-Liss, 1994. 458p. INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL - IBAM. *Gestão Integrada de Resíduos Sólidos: manual gerenciamento integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 2001. 200p.
- GURUNP, A.; OH, S-E; KIM, K. D.; SHIN, B-S. Semi-continuous detection of toxic hexavalent chromium using a sulfur-oxidizing bacteria biosensor. *Journal of Environmental Management* 106, 110-112, 2012.
- HARMS, H.; SCHLOSSER, D.; WICK, L. Y. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. *Nature Reviews - Microbiology*, 9, p. 177-192, 2011.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P.; Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, 407, p. 3473-3481, 2009.
- HIGA, M.H. Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.-USP. São Paulo-SP, 2008.
- HUANG, X.; WANG, X.-M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O₃/UV. *Chemosphere*, 69, p. 747-754, 2007.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. CENSO 2010. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br/>> Acesso em: 15 de novembro de 2013
- JAKOPOVIĆ, H. K.; MATOŠIĆ, M.; MUFTIĆ, M.; ČURLIN, M.; MIJATOVIĆ, I. Treatment of landfill leachate by ozonation, ultrafiltration, nanofiltration and membrane bioreactor. *Fresenius Environmental Bulletin*, n. 17, p. 687-695, 2008.
- JARDIM, F. Destino final: problema ou solução? *Gestão de Resíduos*, v. 1, n. 1, p. 14-20, 2006.
- JUCÁ, J. F. T.; FERREIRA, J. A.; GOMES, L. P.; ALVES, M. C. M.; RITTER, E.; LINS, C. M. M.; BARROSO, I. M. Tratamentos Não Convencionais: Estudos Iniciais em Barreiras, Banhados e Camadas de Cobertura Superficial. In: GOMES, L. P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 9, p. 294-331.
- JUDD, S. *The MBR Book. Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. 2 ed. Elsevier, 2010.
- JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnology*, v. 26, p.109-116, 2008.
- KIM, J.-S.; KIM, H.-Y.; WON, C.-H.; KIM; J.-G. Treatment of leachate produced in stabilized landfills by coagulation and Fenton oxidation processes. *Journal of Chinese Institute of Chemical Engineers*, 32, p. 425-429, 2001.
- KISS, I.; KOVÁTS, N.; SZALAY, T. Evaluation of some alternative guideline for risk assessment of various habitats. *Toxicology Letters*, 140-141, p.411-417, 2003.

- KJELDSEN, P.; 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, n. 4, p. 297-336, 2002.
- KOCHANY, J.; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation – A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, n. 166, p. 248-254, 2009.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, p. 80-100, 2006.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G.; SILLANPAA, M. E. T. Biological process for treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p. 2032-2047, 2010.
- LAITINEN, N.; LUONSI, A.; VILEN, J. Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor. *Desalination*, 191, p. 86-91, 2006.
- LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Revista Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 2, 2006.
- LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L. P. (Org.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 2, p. 26-59.
- LE-CLECH, P. Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 88, p. 1253-1260, 2010.
- LEE, A. H.; NIKRAZ, H.; HUNG, Y. T. Influence of waste age on landfill leachate quality. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 1, n. 4, 2010.
- LEE, Y.; CHUMG, C.; OH, Y. S. Effectiveness of propofol pretreatment on the extent of deranged cerebral mitochondrial oxidative enzyme system after incomplete forebrain ischemia/reperfusion in rats. *Journal of Korean Medical Science*, v. 15, n. 6, p. 627-630, 2000.
- LESJEAN, B.; GNIRSSB, R.; ADAM, C. Process configurations adapted to membrane bioreactors for enhanced biological phosphorous and nitrogen removal. *Desalination*, v. 149, p. 217-224, 2002.
- LESJEAN, B.; HUISJES, E. H. Survey of the European MBR market: trends and perspectives. *Desalination*, v. 231, p. 71-81, 2008.
- LIMA, T.M.S.; PROCÓPIO, L.C.; BRANDÃO, F.D.; LEÃO, B.A.; TÓTOLA, M.R.; BORGES, A.C. Evaluation of bacterial surfactant toxicity towards petroleum degrading microorganisms. *Bioresource Technology* 102, 2957-2964, 2011.
- LOPES, D. D.; SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F.; AMORIM, A. K. B.; HASSAKA, A. L.; MARINGONDA, A.; FREITAS, B. O.; BRITES, E. C. F.; TRENNEPOHL, F. G.; BATISTA, G. A. Tratamento Biológico de Lixiviado com Remoção de Nitrogênio: Sistema de Lodos Ativado. In: GOMES, L. P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 7, p. 204-244.
- LOPEZ, A.; PAGANO, A.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, n. 54, p. 1005-1010, 2004.

- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, p. 1-59, 2009.
- 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*, 46, p. 851-858, 2002.
- MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D.; CERBONI, L. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 137, p. 886-892, 2006.
- MELIN, T.; JEFFERSON, B.; BIXIO, D.; THOEYE, C.; DE WILDE, W.; DE KONING, J.; VAN DER GRAAF, J.; WINTGENS, T. Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse. *Desalination*, v. 187, p. 271-282, 2006.
- MELO, E.D. de; MOUNTEER, A.H.; LEÃO, L.H.S.; BAHIA, R.C.B.; CAMPOS, I.M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 244- 245, 329- 334, 2013.
- MERICİ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*, 39, p. 1147-1153, 2005.
- METCALF e EDDY. *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, and Reuse*. New York: McGraw-Hill International Editions, 1991. 920 p.
- METCALF e EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill International Editions, 2003. 1408 p.
- MICROBICS. *How to run a Standard Microtox Test*. Microbics Corporation. Carlsband, CA. Part n. 555880, r. 2, p. 45, 1988 *apud* PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, 26, p. 1148-1155, 2006.
- MINAS GERAIS (Estado). Secretaria do Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG no 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Diário do Executivo, Belo Horizonte, MG, 13 maio de 2008.
- MINKITTRICK, K. R.; POWER, E. A. An evaluation of the sensitivity of microassays relative to trout and daphnid acute lethality tests. E. V. S. Consultants, North Vancouver, B. C., Report for Environment Canada, 1989 *apud* PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, 26, p. 1148-1155, 2006.
- MOLINOS-SENANTE, M.; HERNÁNDEZ-SANCHO, F.; SALA-GARRIDO, R. Economic feasibility study for new technological alternatives in wastewater treatment processes: a review. *Water Science and Technology*, v. 65, n. 5. p. 898-906, 2012.
- MONCLÚS, H.; SIPMA, J.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. Optimization of biological nutrient removal in a pilot plant UCT-MBR treating municipal wastewater during start-up. *Desalination*, v. 250, p. 592-597, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management*, v. 33, p. 89-101, 2013.

MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 261p. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MOURA, D. A. G. *Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários*. 2008. 131p. Dissertação (Mestrado). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2008.

NASCIMENTO FILHO, I.; VON MÜHLEN, C.; CAMARÃO, E.B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). *Lemna sp. Growth Inhibition Test*. In: GUIDELINE for testing of chemicals, 2006.

OKADA, H.; TOKUNAGA, T.; LIU, X.; TAKAYANAGI, S.; MATSUSHIMA, A.; SHIMOHIGASHI, Y. Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol A to human estrogen-related receptor-gamma. *Environmental Health Perspective*, n. 116, v. 1, p. 32-38, 2008.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of the Total Environment*, 409, i. 20, p. 4141-4166, 2010.

OMAN, C.; HYNNING, P. A. Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. *Environmental Pollution*, v. 80, p. 265-271, 1993.

PABLOS, M. V.; MARTINI, F.; FERNANDEZ, C.; BABIN, M. M.; HERRAEZ, I.; MIRANDA, J.; MARTINEZ, J.; CARBONELL, G.; LAN-SEGUNDO, L.; GARCIA-HORTIGUELA, P.; TARAZONA, J. V. Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity. *Waste Management*, 31, p. 1841-1847, 2011.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. *Toxicology in Vitro*, 1806-1813, 2008.

PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, 26, p. 1148-1155, 2006.

POVINELLI, J.; SOBRINHO, P. A. Introdução. In: GOMES, L. P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. 1 ed. Rio de Janeiro: Abes, 2009. cap. 1, p. 19-25.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. *Sanitary landill leachate: generation, control and treatment*. Lancaster: Technomic, 1994. 339p.

REINHART, D. R.; GROSH, C. J. Analysis of Florida MSW landfill leachate quality. University of Central Florida, 1998.

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

- REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVA, M.; KELLER, J. Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. *Water Research* 45, 2751- 2762, 2011.
- RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, p. 4311-4340, 2011.
- RIZZO, L.; MERIÇ, S.; GUILDA, M.; KASSINOS, D.; BELGIORNO, V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research*, n. 43, p. 4070-4078, 2009.
- ROCHA, P.S.; AZAB, E.A.; SCHMIDT, B.; STORCH, V.; HOLLERT, H.; BRAUNBECK, T. Changes in toxicity and dioxin-like activity of sediments from the Tietê River (São Paulo, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, 550- 558, 2010.
- ROSE, A. H. *Responses to the chemical environment*. In: ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. (Eds.). *The Yeasts*. Vol. 2: Yeasts and the Environment. 2ª edição. Londres: Academic Press, 1987. cap. 2, p. 5-40.
- ROSE, A. H.; HARRISON, J. S. *The Yeasts*. Vol. 1: Biology of Yeasts. 2 ed. Londres: Academic Press, 1987. 423 p.
- RUBINGER, C.F. Seleção de métodos biológicos para a avaliação toxicológica de efluentes industriais. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2009.
- SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Norma técnica L5.227: "Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*: método de ensaio". São Paulo, 2001.
- SCHWARZENBACK, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1993.
- SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14, i. 2, p. 88-103, 1995.
- SHAOHUA, C.; JUNXIN, L. Landfill leachate treatment by MBR: Performance and molecular weight distribution of organic contaminant. *Chinese Science Bulletin*, v. 51, n. 23, p. 2831-2838, 2006.
- SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
- STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley, 1994. 496p.
- STOLTE, S.; STEUDT, S.; AREITIOAURTENA, O.; PAGANO, F. THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P.; IGARTUA, A. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. *Chemosphere* 89, 1135-1141, 2012.
- SUPERINTENDÊNCIA DE LIMPEZA URBANA - Prefeitura de Belo Horizonte (SLU/PBH). Disponível em: <portalpbh.pbh.gov.br> Acesso em: 15 de novembro de 2013.
- TANGUE, A.; PRIOR, B.; M., T. J. *Yeast Responses to Stresses*. In: ROSA, C. A.; PÉTER, G. (Eds.). *Yeast Handbook: Biodiversity and Ecophysiology of Yeasts*. Berlin: Springer Verlag, 2005. cap. 9, p.175-195.

- TARALDSEN, J. E. & NORBERG-KING, T. J. New method for determining effluent toxicity using duckweed (*Lemna Minor*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, i. 6, p. 761-767, 1990.
- TARALDSEN, J. E.; NORBERG-KING, T. J. New method for determining effluent toxicity using duckweed (*Lemna Minor*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, i. 6, p. 761-767, 1990.
- TSARPALI, V.; KAMILARI, M.; DAILIANIS, S. Seasonal alterations of landfill leachate composition and toxic potency in semi-arid regions. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, p. 163-171, 2012.
- UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Review: Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30, p. 2113-2121, 2010.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Methods for aquatic toxicity identification evaluations: phase I - Toxicity characterization procedures. EPA/600/6-91-003U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1991.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em: www.epa.gov. Último acesso em: 16/01/2014.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Vol. 1 - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005. 243 p.
- WALKER, G. M. *Yeast Physiology and Biotechnology*. New York: John Wiley & Sons, 1998, 350 p.
- WICHITSATHIAN, B. Application of membrane bioreactor systems for landfill leachate treatment. 2004. 197 f. Tese (Doutorado em Ciência Técnica) - Asian Institute of Technology, Thailand, 2004.
- WICHITSATHIAN, B.; SINDHUJA, S.; VISVANATHAN, C.; AHN, K. H. Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors. *Journal of Environmental Science and Health part A -Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39, n. 9, p. 2391-2404, 2004.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 4, p. 51-61, 2006.
- YANO, T.; NAKAYAMA, R.; USHIJIMA, K. Intracerebroventricular propofol is neuroprotective against transient global ischemia in rats: extracellular glutamate level is not a major determinant. *Brain Research*, v. 883, p. 69-76, 2000.
- ZAGATTO, P.A. & BERTOLLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. Rima, São Carlos, São Paulo, 486p, 2008.
- ZHENG, X.; ZHOU, Y.; CHEN, S.; ZHENG, H.; ZHOU, C. Survey of MBR market: Trends and perspectives in China. *Desalination*, v. 250, p. 609-612, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Resultado do teste de normalidade Shapiro-Wilk, tabelas e figuras considerando valores médios.

Tabela I.0.1 – Teste de Normalidade Shapiro-Wilk a um nível de significância de 0,05, para todos os parâmetros analisados, de todas as etapas de tratamento estudadas.

Parâmetros	Valores de p							
	LB	AST	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF
pH	0,000	0,101	0,009	0,003	0,914	0,798	0,152	0,135
Cor (mg/L)	0,210	0,908	0,562	0,037	0,511	0,827	0,875	0,385
Condutividade (µS)	0,001	0,000	0,992	0,027	0,729	0,639	0,252	0,542
DQO (mg/L)	0,040	0,110	0,313	0,983	0,629	0,407	0,187	0,466
Nitrogênio total (mg/L)	0,361	0,519	0,114	0,455	0,808	0,154	0,306	0,003
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	0,017	0,418	0,166	0,760	0,991	0,003	0,612	0,619
Nitrito (mg/L)	0,155	0,839	0,074	0,630	0,000	0,476	-	-
Nitrato (mg/L)	0,616	-	0,518	0,463	0,705	0,697	-	-
Fósforo (mg/L)	0,968	0,921	0,883	0,535	0,690	0,839	0,590	0,126
Cloreto (mg/L)	0,180	-	0,229	0,036	0,516	0,330	0,734	0,108
Alcalinidade (mg/L)	0,054	0,395	0,711	0,011	0,988	0,018	0,458	0,100
Toxicidade (CE50 30min)	0,342	0,292	0,521	*	0,004	0,539	*	*

Valores de $p < 0,05$ destacados em negrito.

Legenda: LB: Lixiviado bruto; AST: Lixiviado pós-*air stripping*; BRM: Permeado do BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: Permeado da nanofiltração após BRM; BRML: Permeado do BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Permeado da nanofiltração após BRML; FMF: Permeado do sistema de Fenton-microfiltração; FMF-NF: Permeado da nanofiltração após sistema FMF. * - não apresentou variação.

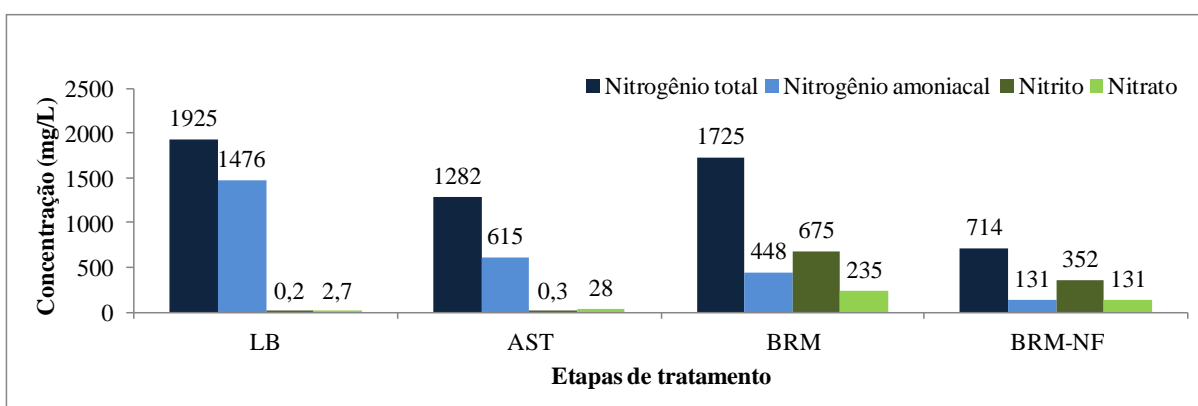


Figura I.0.1 - Perfil das formas de nitrogênio (valores médios) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*stripping*; BRM: BRM; BRM-NF: nanofiltração após BRM, utilizando dados médios.

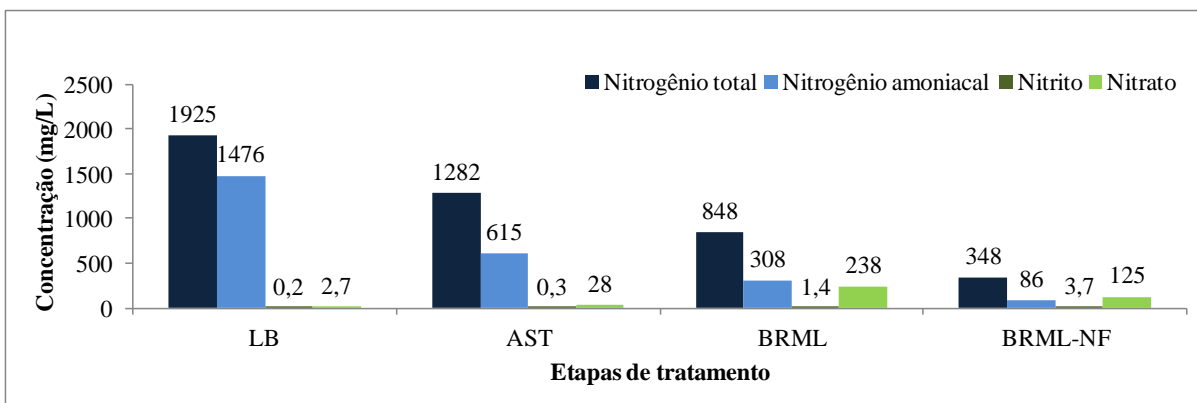


Figura I.0.2 - Perfil das formas de nitrogênio (valores médios) ao longo das etapas da rota de tratamento envolvendo BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRML: BRM levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML, utilizando dados médios.

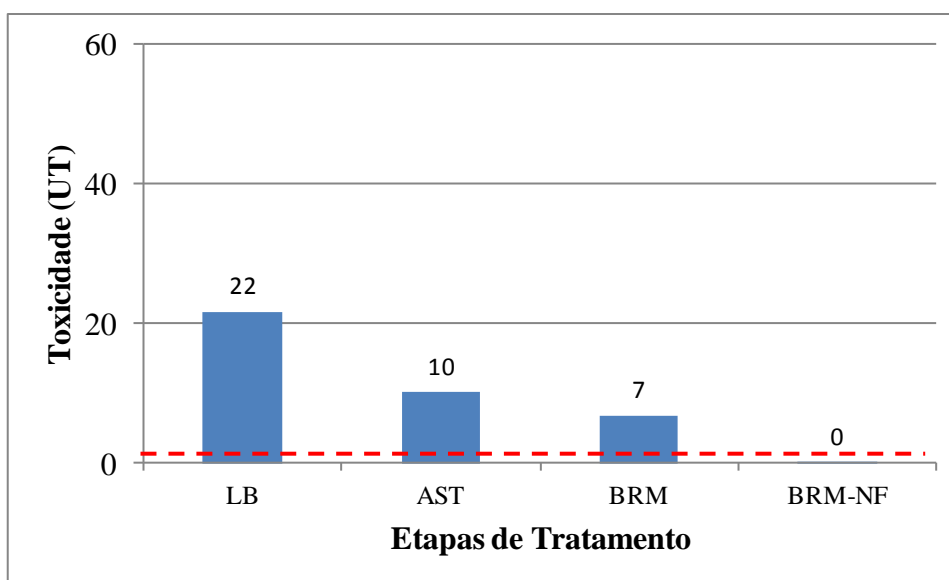


Figura I.0.3 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRM de lodo bacteriano. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRM: BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: nanofiltração após BRM.

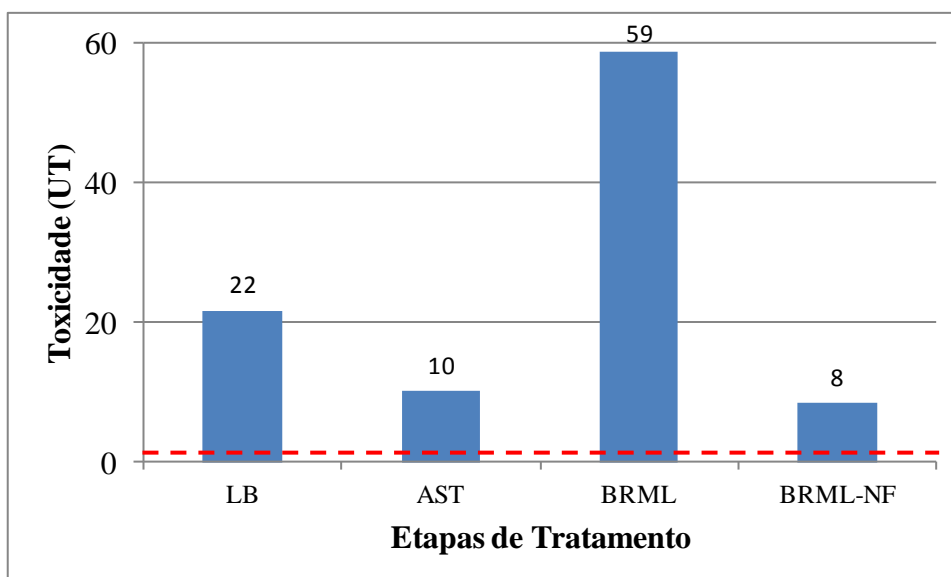


Figura I.0.4 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do BRML. LB: lixiviado bruto; AST: lixiviado pós-*air stripping*; BRML: BRM inoculado com levedura; BRML-NF: nanofiltração após BRML.

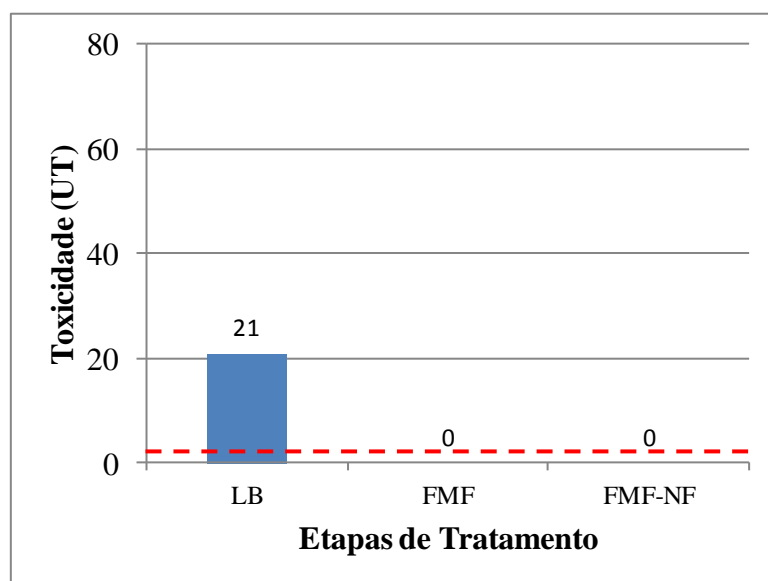


Figura I.0.5 - Evolução da toxicidade (valores médios, em UT) ao longo da rota de tratamento do sistema FMF. LB: lixiviado bruto; FMF: sistema Fenton-microfiltração; FMF-NF: nanofiltração após FMF.

APÊNDICE II

Tabela de compostos orgânicos identificados pela análise de GC-MS e cromatogramas de GC-MS individuais das amostras de lixiviado bruto, permeado do BRM, e do BRM-NF, permeado do BRML e do BRML-NF e permeado do sistema FMF e do FMF-NF .

Tabela II.0.1 - Relação dos compostos orgânicos identificados pela análise de GC-MS para as etapas das três rotas de tratamentos estudadas.

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
<i>Compostos presentes no lixiviado bruto</i>								
1-fenil-1,2-butanediol	X			X				
3-cloro-2-metil-1-buteno	X			X				
4-metiloctano	X			X	X			
N-acetilmorfolina	X			X				
N-acetilpirrolidina	X			X				
2,3-dicloro-2-metilbutano	X	X	X					
2,3-dimetilpirazina	X	X						
3,3'-oxybis-1-propanol	X	X						
Ácido 3,5,5-trimetilhexanóico	X	X						Baderna <i>et al.</i> (2001)
Ácido 3-metilbenzóico	X	X						Amaral (2007)*
Benzotiazolone	X	X	X					Amaral (2007); Benfenati <i>et al.</i> (1999); Nascimento <i>et al.</i> (2001)
Ciclohexanona	X	X						
Estireno	X	X						
N,N-dietil-2,2-dimetil-2-[(3,5-dimetoxi)fenil]-etanamina	X	X						
N,N-dietilformamida	X	X						
N,N-dimetilacetamida	X	X						Amaral (2007)
1,1-dimetil-3-cloropropanol	X	X		X				
2,3-dimetil-5-trifluorometilfen-1,4-diol	X	X	X	X	X			
2-etil-1-hexanol	X	X	X	X	X			
4-metil-2-pentanol	X	X	X	X				
Ácido 2,4,6-trimetilbenzóico	X	X		X				
Benzaldeído	X	X	X	X	X			

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
Cloreto fenilcarbânico	X	X		X				
Forbol	X	X		X				
Isocianatociclohexano	X	X		X				
N-acetilpiperidina	X	X		X				
N-butilbenzenosulfonamida	X	X		X	X			Baderna <i>et al.</i> (2001); Amaral (2007); Benfenati <i>et al.</i> (1999); Oman e Hynning (1993).
N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	X	X		X	X			Amaral (2007).
N-etil-4-metilbenzenosulfonamida	X	X	X	X				Amaral (2007).
Trietil fosfato	X	X	X	X	X			
α,α' -dihidroxi-m-diisopropilbenzeno	X	X		X				
(10E)-10-heptadecen-8-inoato de metila	X							
(2-[(2Z)-5-hidroxi-2-pentenil]-3-oxociclopentil)etanotioato de S-(tert-butila)	X							
(2E)-3-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-propenal	X							
(2E,3Z)-2-etilidene-6-metil-3,5-heptadienal	X							
(3E)-4-(2-hidroxi-2,6,6-trimetilciclohexil)-3-buten-2-ona	X							
(3Z)-3-pent-2-enol	X							
1,3,3-trimetil oxabicyclo[2.2.2]octano (eucaliptol)	X							
1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol	X							
1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ona	X							
1,5,5-trimetil-6-metilene-1-ciclohexeno	X							
1-[4-(1-hidroxi-1-metiletil)fenil]etanona	X							
11,13-dihidroxitetradec-5-inoato de metila	X							
1-etil-2-metilpirrolidina	X							
2-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina (nicotina)	X							Baderna <i>et al.</i> (2011); Amaral (2007).
2-(4a-metil-8-metilenedecahidro-2-naftalenil)-2-propanol	X							

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
2,2-dimetil-6-oxoheptanoato de metila	X							
2-cloro-2-metilbutano	X							
2-cloro-4-fluorobenzenotiol	X							
2E,4E-nonadienal	X							
2-fenil-2-butanol	X							
2-isopropil-5-metilciclohexanol (mentol)	X							
2-metilciclopentanona	X							
2-metilfenol	X							Baderna <i>et al.</i> (2011)*; Baun <i>et al.</i> (2004)*; Qasim e Chiang (1994)*; Oman e Hynning (1993)*.
2-metilpropanoato de 2-etila-3-hidroxihexila	X							
3,3,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona	X							
3,3,5-trimetilciclohexanona	X							
3,6-dimetil-2-octanona	X							
3,7-dimetil-6-nonenal	X							
3-deoxiestradiol	X							
3-metilciclohexanona	X							
3-propil-2,4-pentadien-1-ol	X							
4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexenil)-2-butanona	X							
4-(3,4-dimetoxifenil)-5-metil-2-tiazolamina	X							
4,5,6,7-tetrametil-1-benzofuran-2(3H)-ona (4,5,6,7-Tetramethylphthalide)	X							
4a-Metil-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-2-naftalenol	X							
4-etil-1,4-dimetil-2-ciclohexen-1-ol	X							
4-hidroxi-4-metilhex-5-enoato de tert-butila	X							
4-Isopropenil-1-metil-1,2-ciclohexanediol	X							
4-Isopropenil-1-metil-1,2-ciclohexanediol	X							
4-isopropil-1-metil-1,2,3-ciclohexanotriol	X							

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexeno-1-carbaldeído	X							
5-hexildihidro-2(3H)-furaniona (γ -tionodecalactona)	X							
5-isopropildihidro-3(2H)-furanona	X							
5-Isopropilideno-1,3-ciclopentadieno	X							
5-metil-2,3-dihidrotiofeno	X							
6-isopropenil-4,8a-dimetildecahidro-1-naftalenol	X							
7-Isopropil-1-metil-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahidrofenantreno	X							
9-heptadecanona	X							
Acetato de 3-hidroxiciclopentilmetila	X							
Acetato de Z-7-metiltetradecen-1-ol	X							
Ácido 2-metil-3-[4-tert-butil]fenil propanóico	X							
Ácido 2-metil-3-fenilpropanóico	X							
Ácido 2-octenóico	X							
Ácido 3,3-dimetilbiciclo[2.2.1]heptano-2-carboxílico	X							
Ácido 3,4-dimetilbenzóico	X							
Ácido 3,5-dimetilbenzóico	X							
Ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropanóico	X							
Ácido 3-[2-(1,2,3,4-tetrahydro-2-naftalenilmetil)fenil]propanóico	X							
Ácido 3-etilheptanóico	X							Amaral (2007)
Ácido 3-hidroxidodecanóico	X							
Ácido 3-metildecenóico	X							
Ácido 3-pirrolidin-2-ilpropiônico	X							
Ácido 4-fenilbutanóico	X							
Ácido 4-metilciclohexanocarboxílico	X							
Ácido 4-metiloctanóico	X							
Ácido 9-octadecenóico (oleico)	X							

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
Ácido p-tert-butilbenzóico	X							
Ácido trans-2-octenóico	X							
Epoxi-linalooloxide	X							
Fenol	X							Baderna <i>et al.</i> (2011); Castillo e Barceló (2001)
Fosfato de tris(2-cloro-1-metiletil)	X							
Hexanal	X							
Hexanodiato de dioctila	X							
Metil 2-(3,6-dimetil-2-oxo-6-vinil-2,4,5,6,7,7a-hexahidro-1-benzofuran-5-il)acrilato	X							
N,N-dietil-3-metilbenzamida	X							Amaral (2007)*; Oman e Hynning (1993)*
N,N-dimetilformamida	X							
N-[4-(3-hidroxi-1-pirrolidinil)-2-butilil]-N-metilacetamida	X							
N-metil-2-pirrolidinona	X							
Nona-3,5-dien-2-ol	X							
p,p'-isopropilidenebisfenol (bisfenol A)	X							Boonyaroj <i>et al.</i> (2012); Baderna <i>et al.</i> (2011)
Pirrolizidina-3-ona-5-ol, etil éter	X							
p-tert-butilfenol	X							Baderna <i>et al.</i> (2011); Amaral (2007)*; Oman e Hynning (1993)*
α,α -dimetilbenzenoetanol	X							
α,α -dimetilbenzenometanol	X							
ϵ -N-formil-L-lisina	X							
2,5-di-tert-butilfenol	X	X		X	X	X		Boonyaroj <i>et al.</i> (2012)*
7,9-di-tert-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	X	X	X	X		X		Amaral (2007)*
Benzotiazole	X	X	X	X		X		
Tetradecano	X	X		X	X	X		

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
<i>Compostos produzidos nos tratamentos secundários</i>								
1,1-dimetil-2-feniletanol		X						
1-ciclopentiletanona		X						
1-etoxi-2-(2-etoxietoxi)etano		X						
2,3-dehidro-4-oxo-β-ionol		X						
2,5-diisopropilfenol		X	X					
2-[4-metil-6-(2,6,6-trimetilciclohex-1-enil)hexa-1,3,5-trienil]ciclohex-1-en-1-carboxaldeído		X						
2-metil-5-acetilpiridina		X						
4,4-dimetil-2-fenil-4a,5,6,7,8a-hexahidro-4H-3,1-benzoxazina		X						
Ácido 4-amino-3-nitrobenzenosulfônico		X						
Bromodiclorometano		X	X					Amaral (2007)
Tetracloroeto de carbono		X						
1-isocianato-2-metilbenzeno		X		X				
2,4-dimetilquinolina		X	X	X				
Fenantreno		X	X	X				
1,4-dimetilnaftaleno		X	X			X		
1,6-dioxaciclododeca-7,12-diona				X	X			
1-etoxioctano				X				
4-cloro-1-fenil-1-butanona				X				
Benzenoetanol				X				
N-ciclohexilacetamida				X				
α,α,α',α'-tetrametil-1,4-benzenodimetanol				X				Baderna <i>et al.</i> (2011)
1,1,2,3,3-pentacloropropano				X	X	X		
2,4,6-trimetildecano				X		X		Amaral (2007)*
Ácido 4-etoxibenzóico				X	X	X		
Hexadecanoato de metila				X	X	X		

Composto	LB	BRM	BRM-NF	BRML	BRML-NF	FMF	FMF-NF	Referências
2-Benzofuran-1,3-diona						X		
3,4,5-trimetoxibenzoato de metila						X		
3,4-dimetoxifenol						X		
4-hidroxibenzoato de etila						X		
Ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico						X		
Ácido hexanóico						X		
m-xileno						X		
p-xileno						X	X	
2,6,10-trimetiltetradecano		X	X	X	X	X		Amaral (2007)*
Hexanodiato de bis(2-etilhexila)		X		X	X	X	X	

Legenda: LB: Lixiviado bruto; AST: Lixiviado pós-*air stripping*; BRM: Permeado do BRM de lodo bacteriano; BRM-NF: Permeado da nanofiltração após BRM; BRML: Permeado do BRM inoculado com levedura; BRML-NF: Permeado da nanofiltração após BRML; FMF: Permeado do sistema de Fenton-microfiltração; FMF-NF: Permeado da nanofiltração após sistema FMF. * - isômeros identificados.

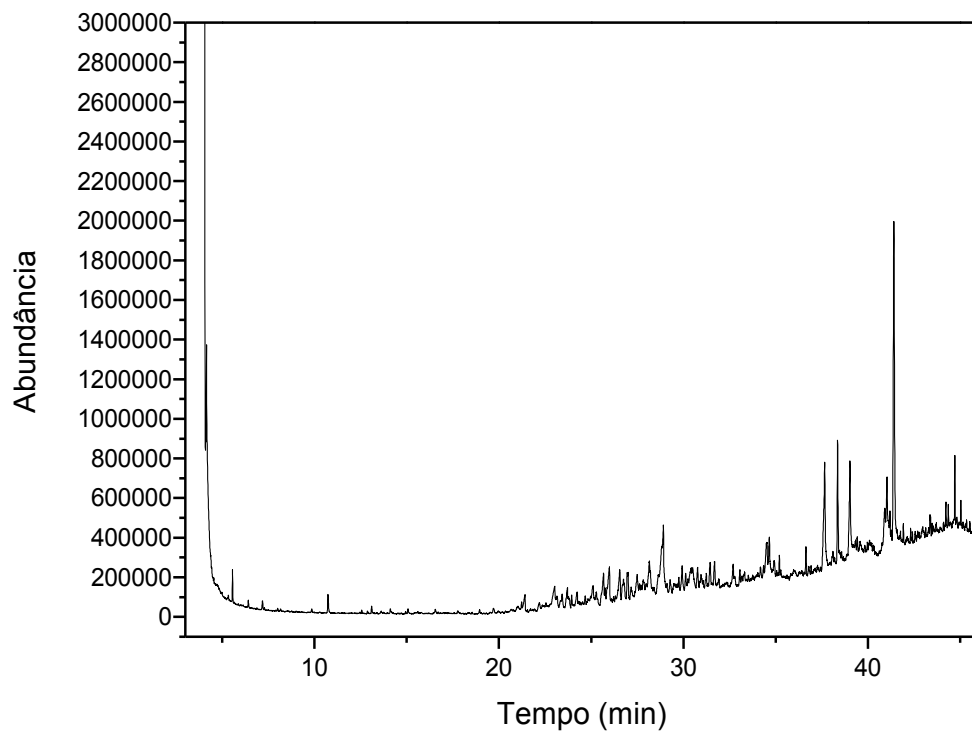


Figura II.0.1 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=3,0.

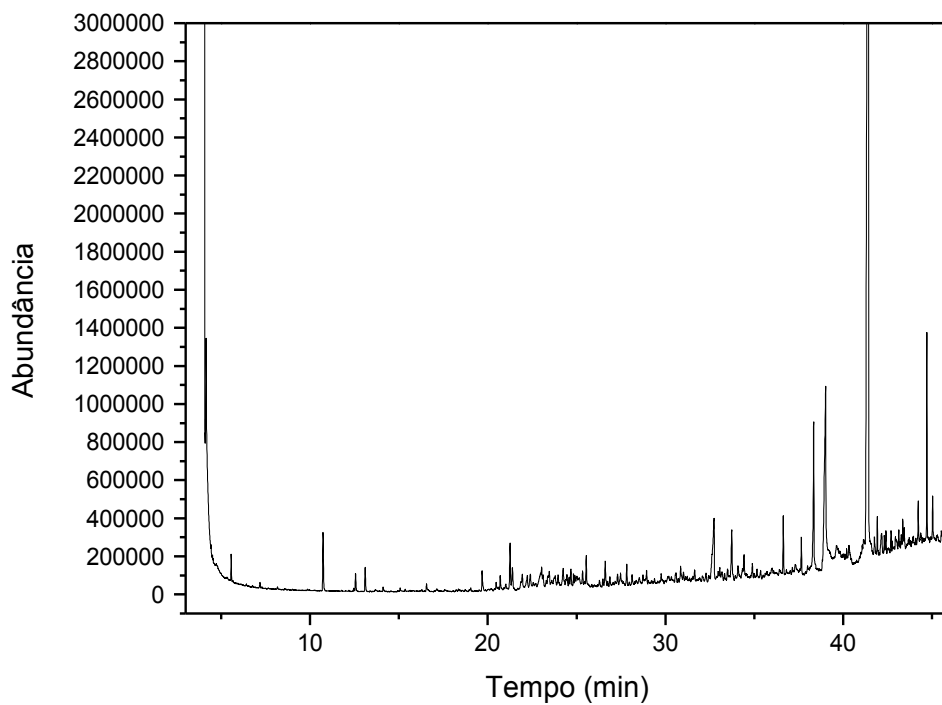


Figura II.0.2 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=7,0.

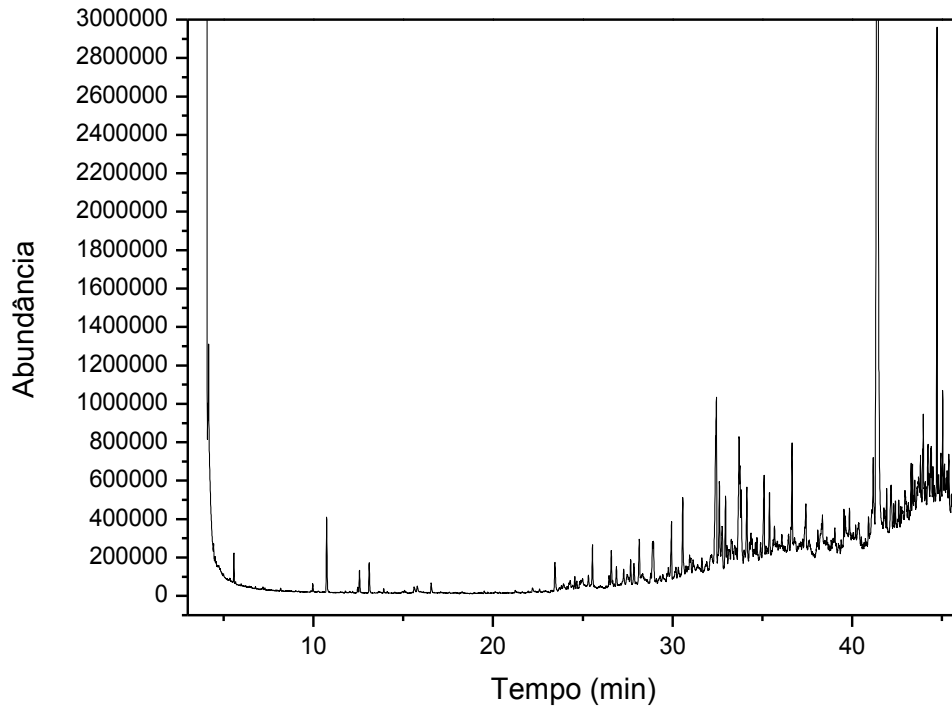


Figura II.0.3 - Cromatograma de GC-MS do lixiviado bruto em pH=10,0.

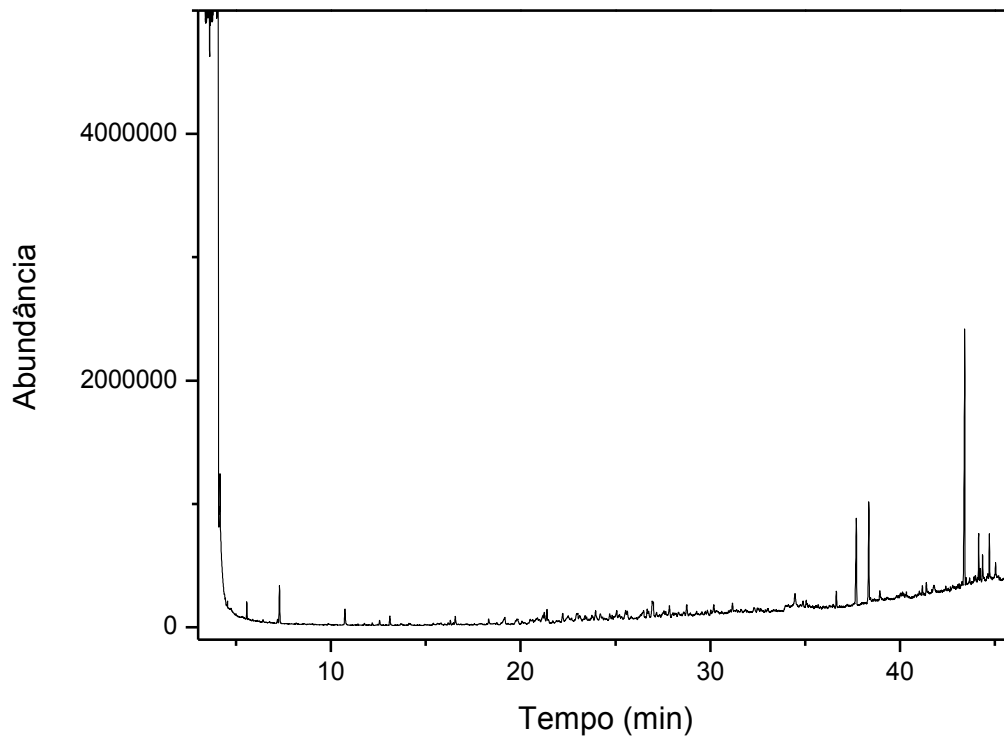


Figura II.0.4 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=3,0.

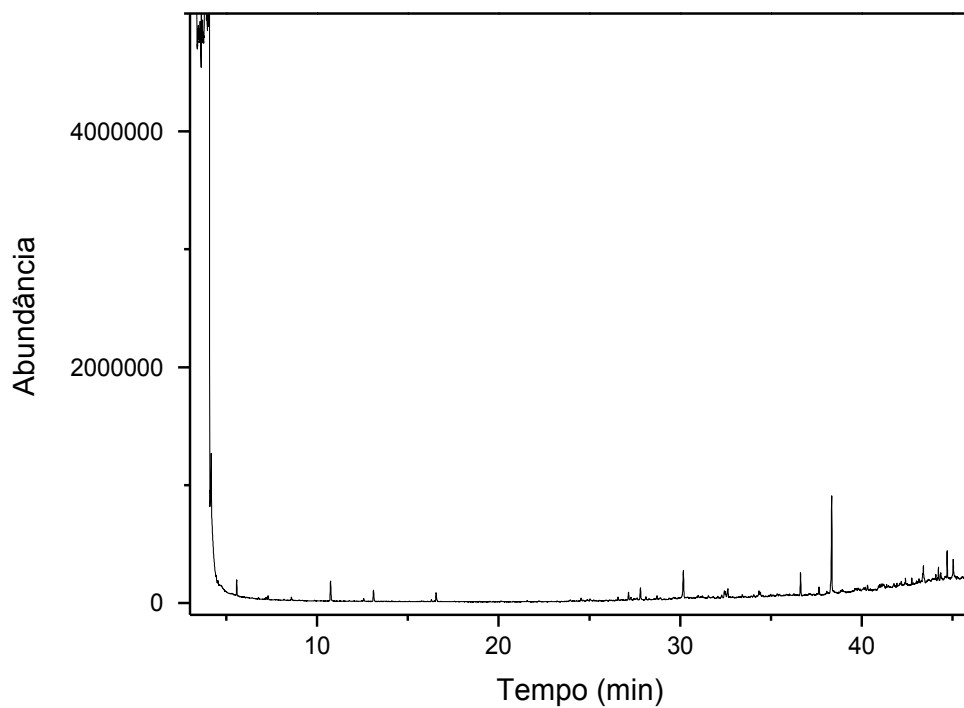


Figura II.0.5 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=7,0.

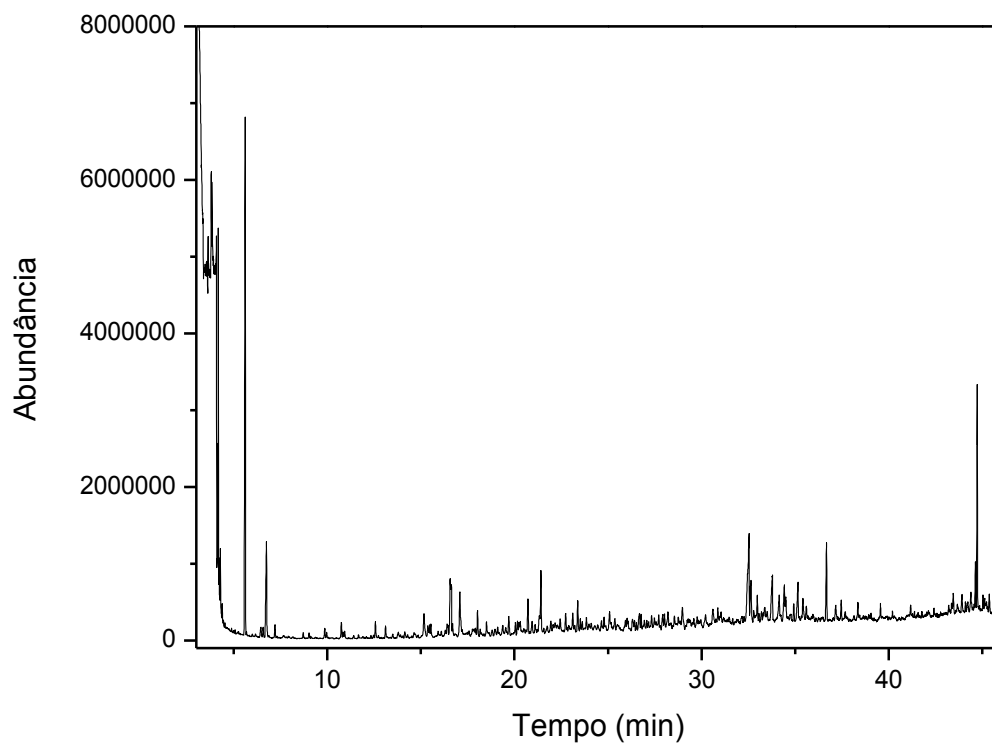


Figura II.0.6 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM em pH=10,0.

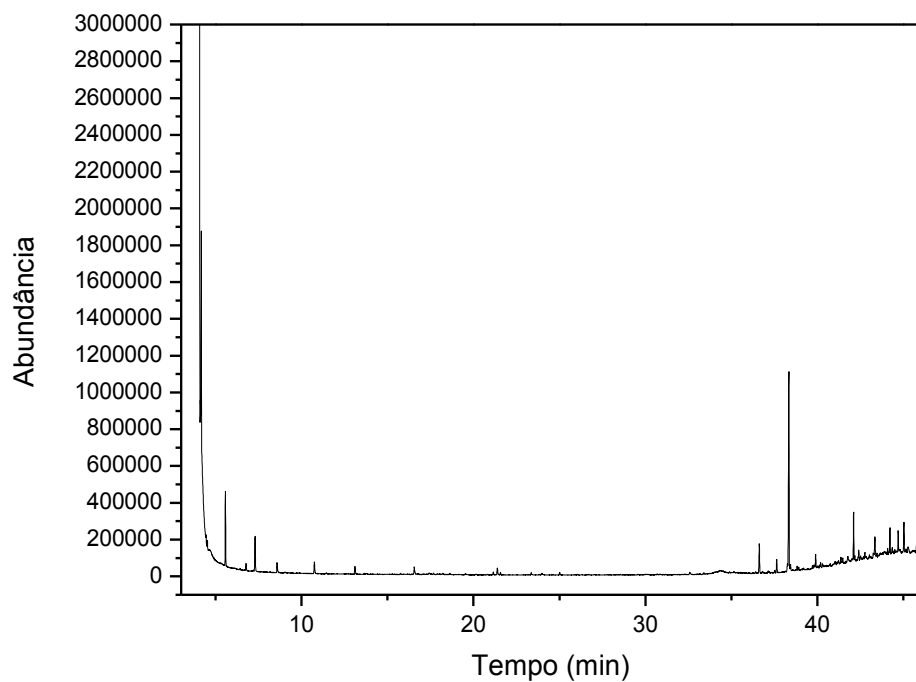


Figura II.0.7 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=3,0.

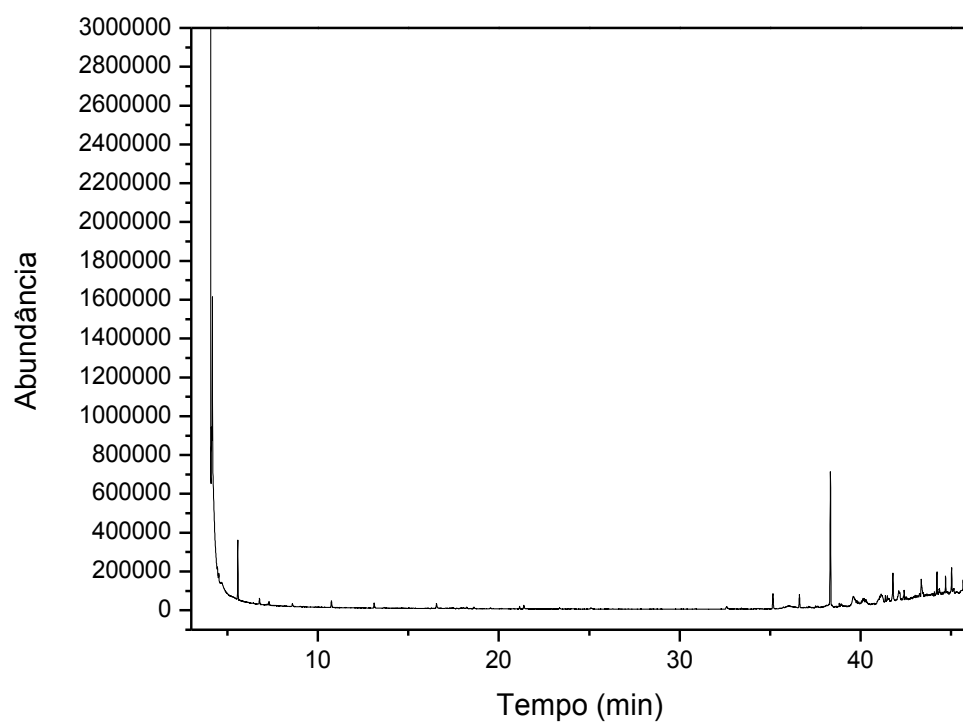


Figura II.0.8 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=7,0.

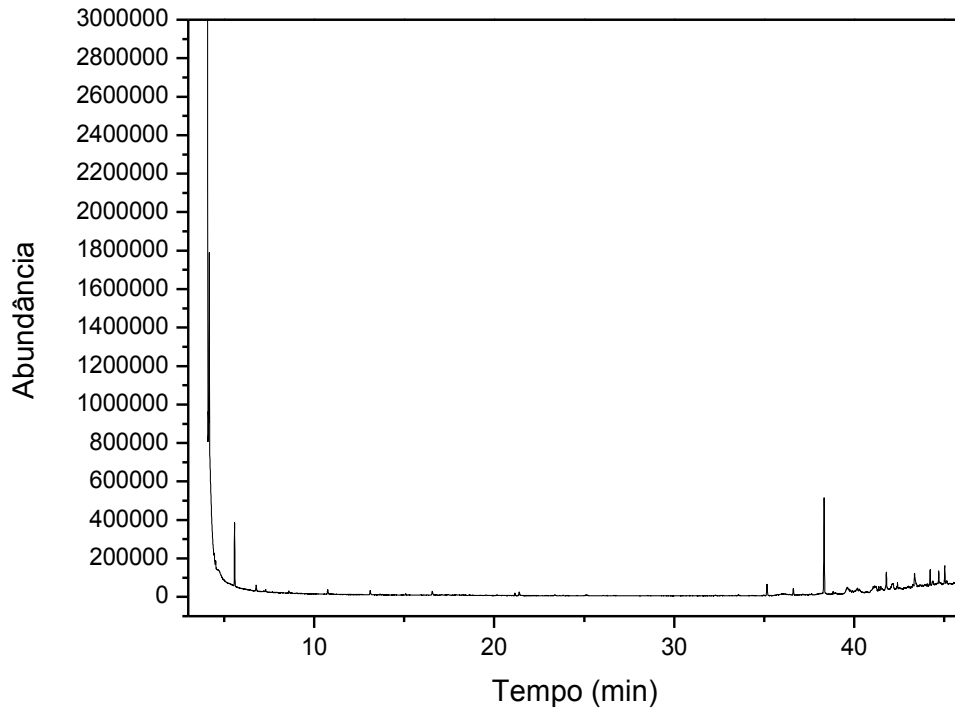


Figura II.0.9 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRM-NF em pH=10,0.

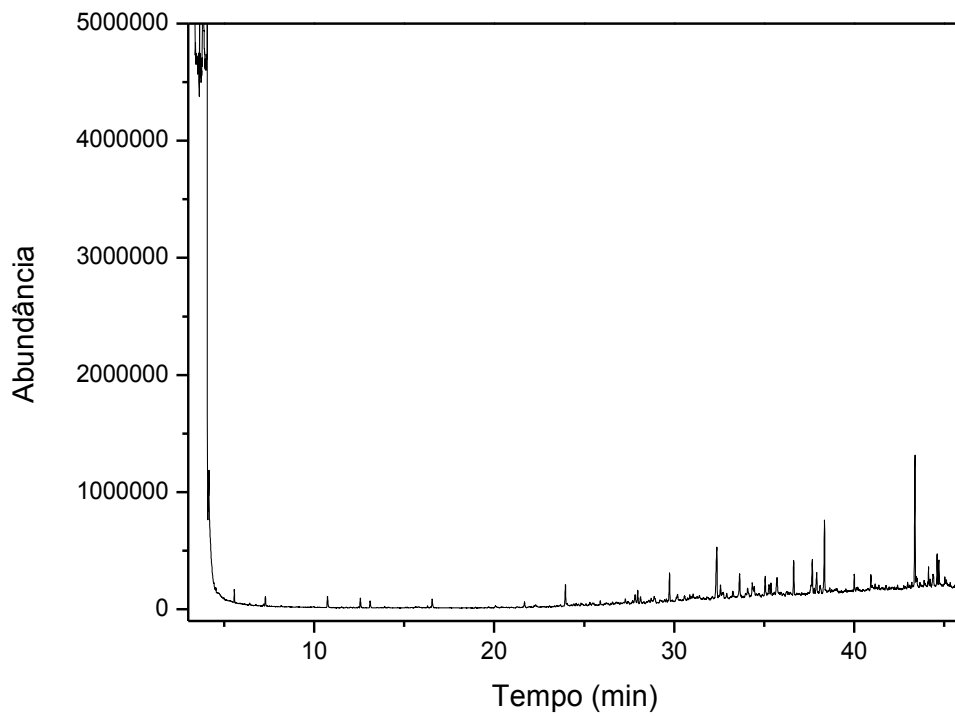


Figura II.0.10 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=3,0.

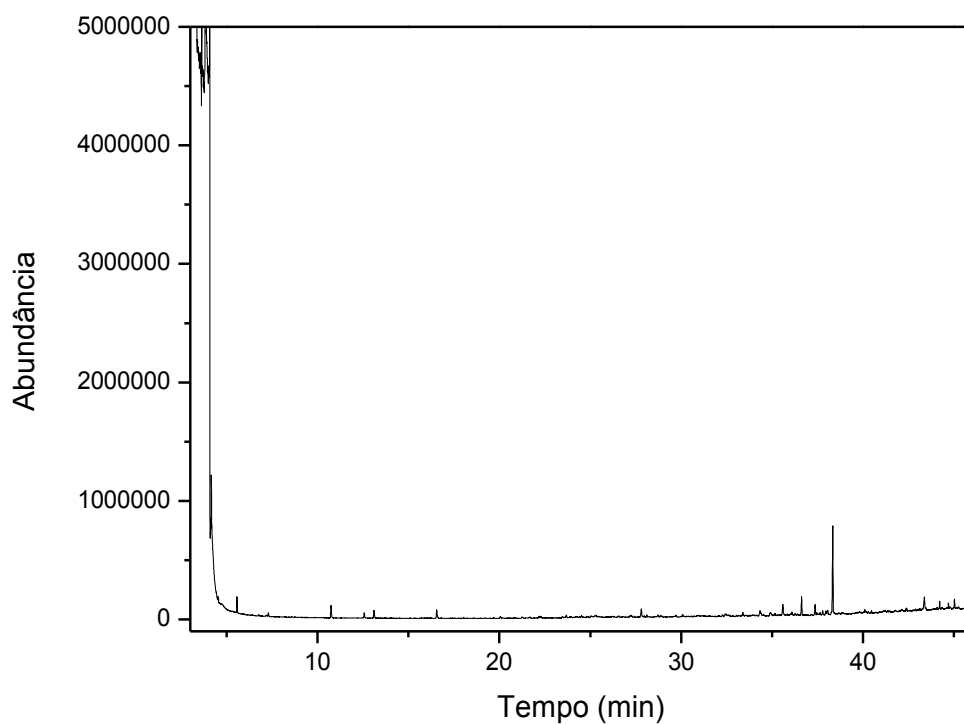


Figura II.0.11 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=7,0.

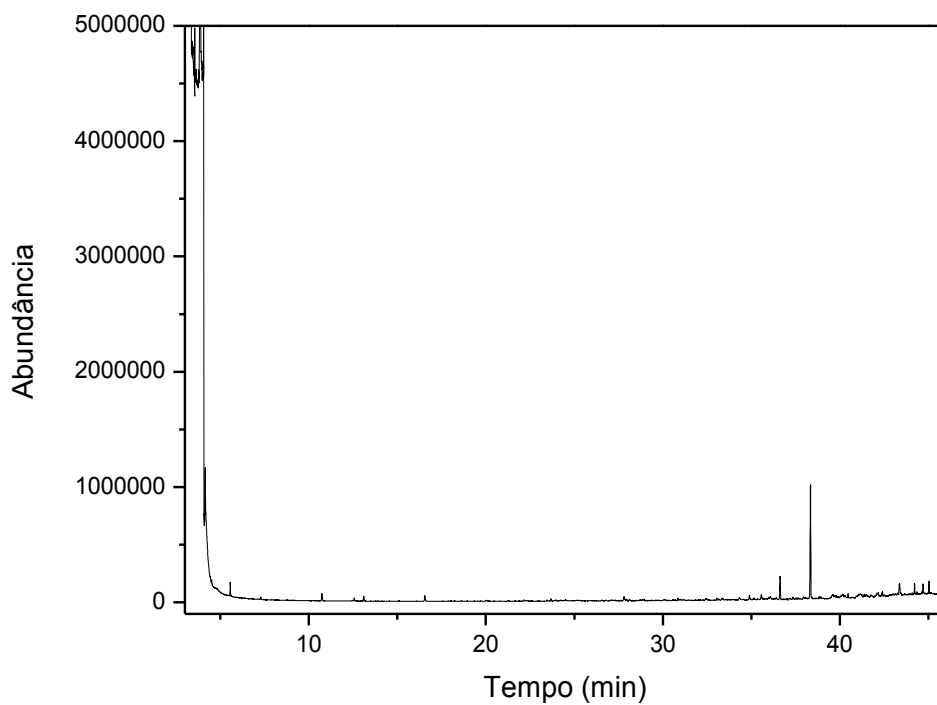


Figura II.0.12 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML em pH=10,0.

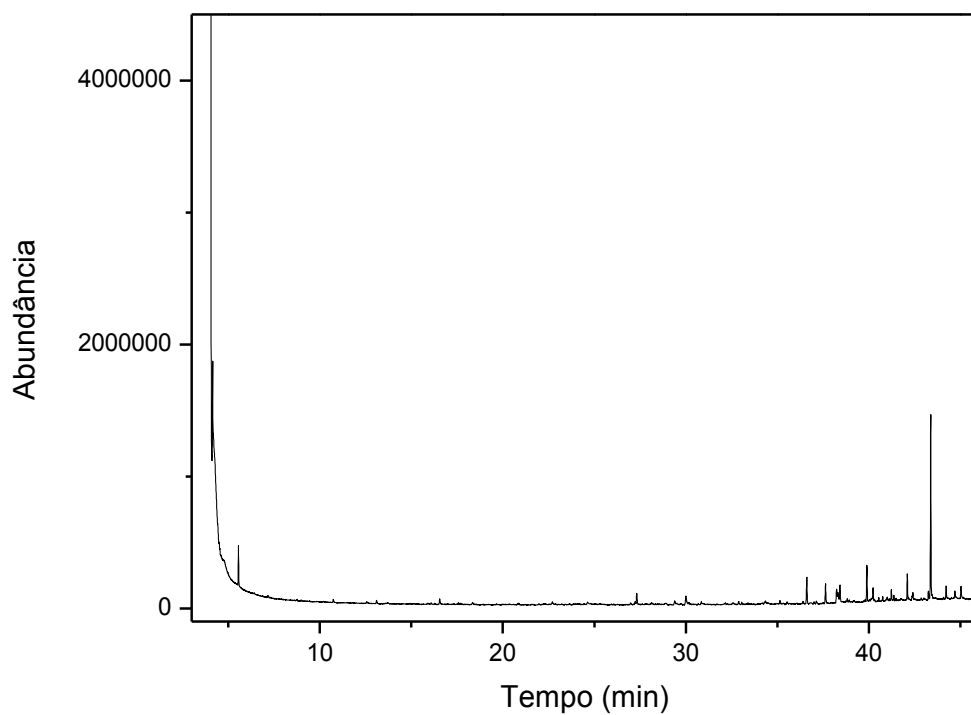


Figura II.0.13 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=3,0.

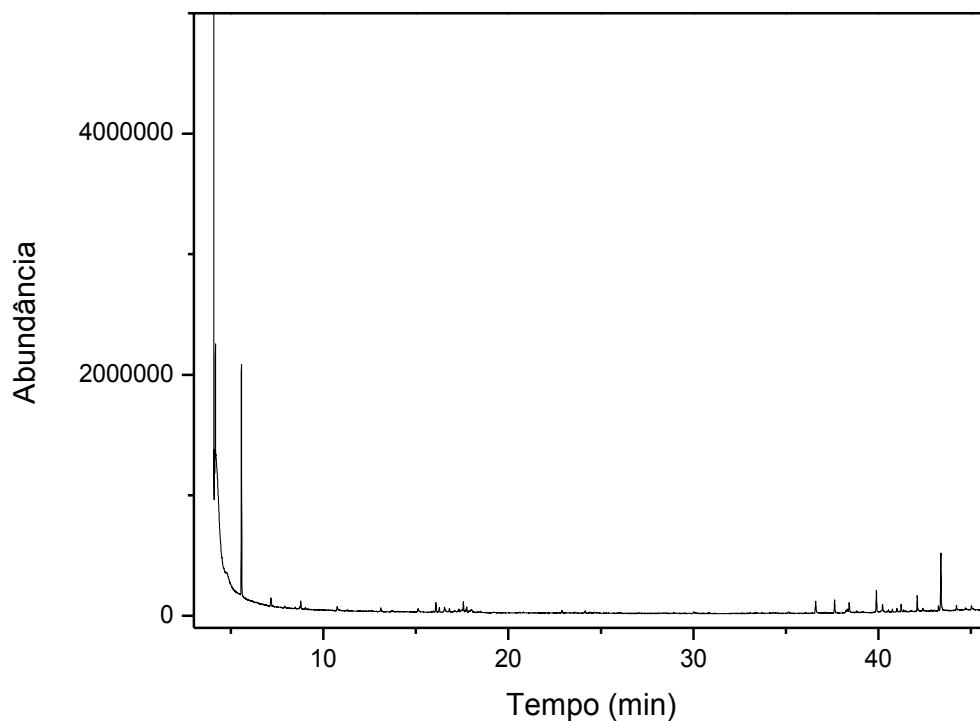


Figura II.0.14 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=7,0.

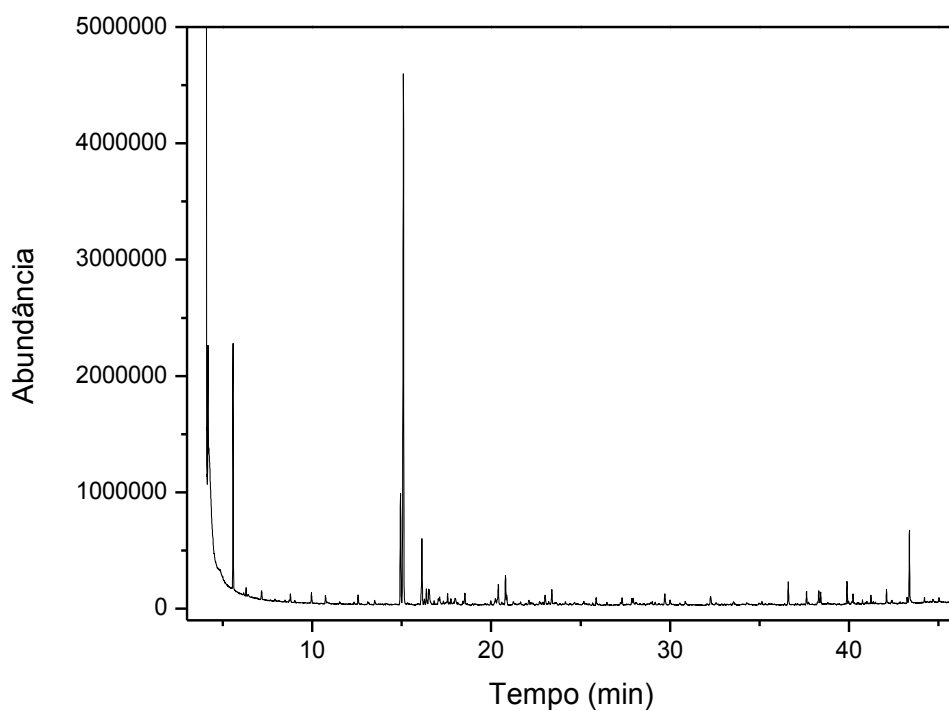


Figura II.0.15 - Cromatograma de GC-MS do permeado do BRML-NF em pH=10,0.

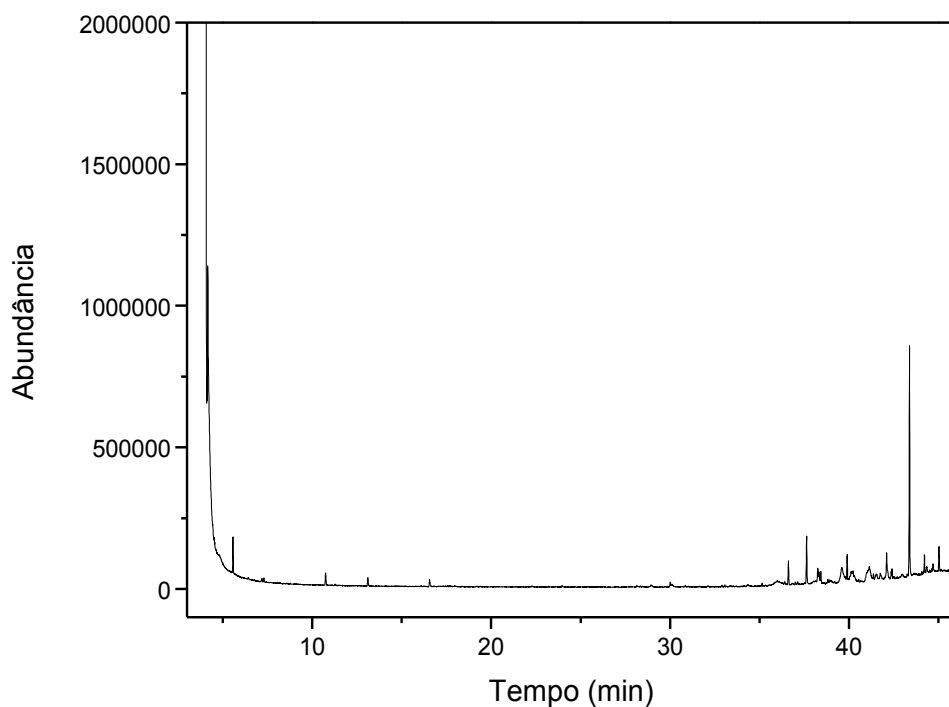


Figura II.0.16 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=3,0.

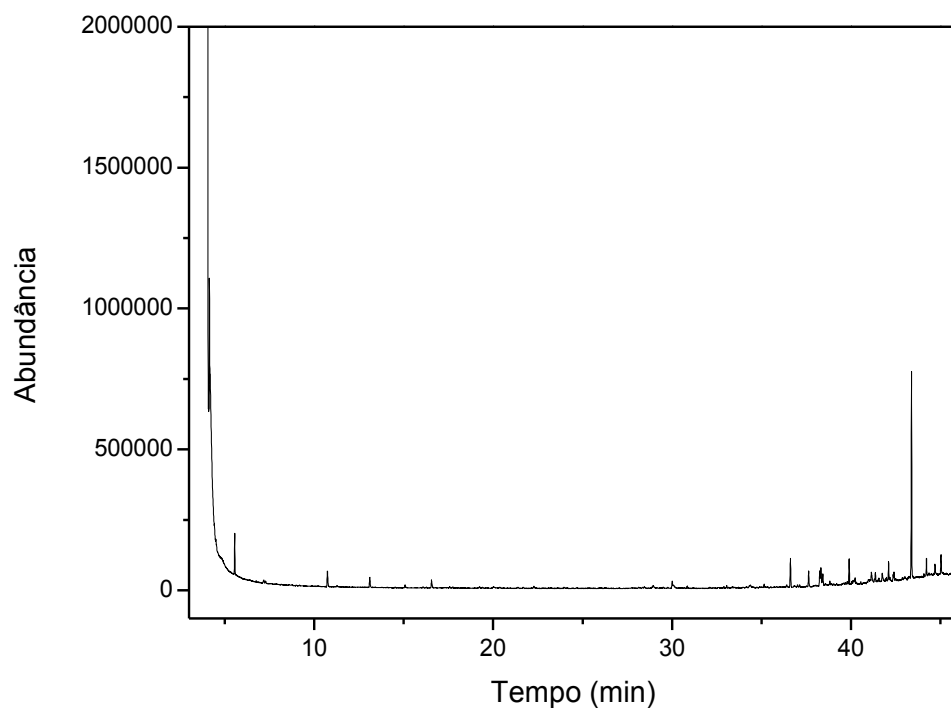


Figura II.0.17 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=7,0.

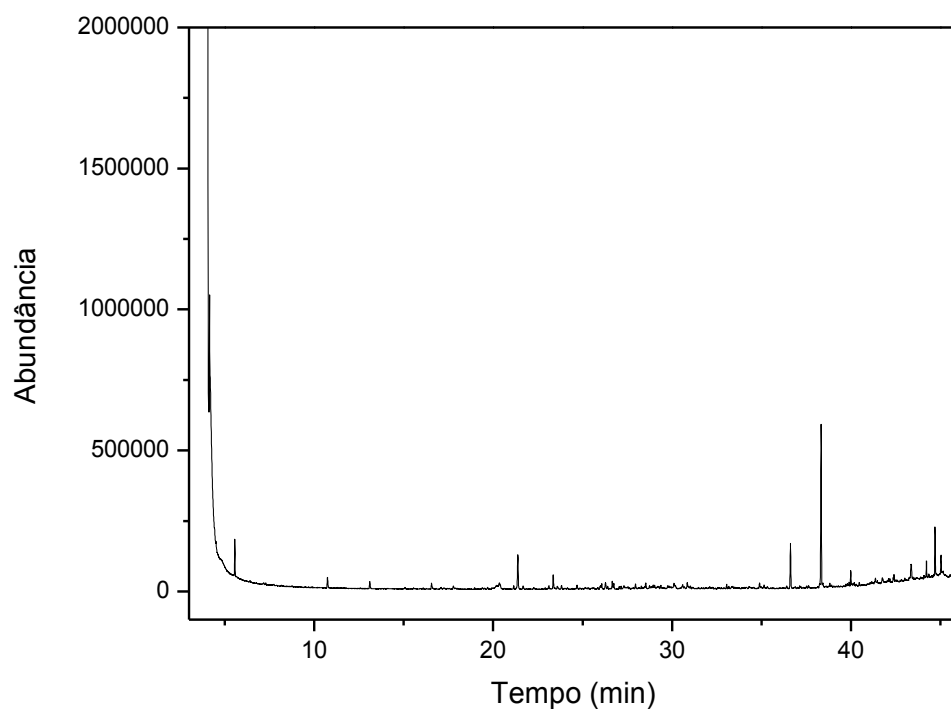


Figura II.0.18 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF em pH=10,0.

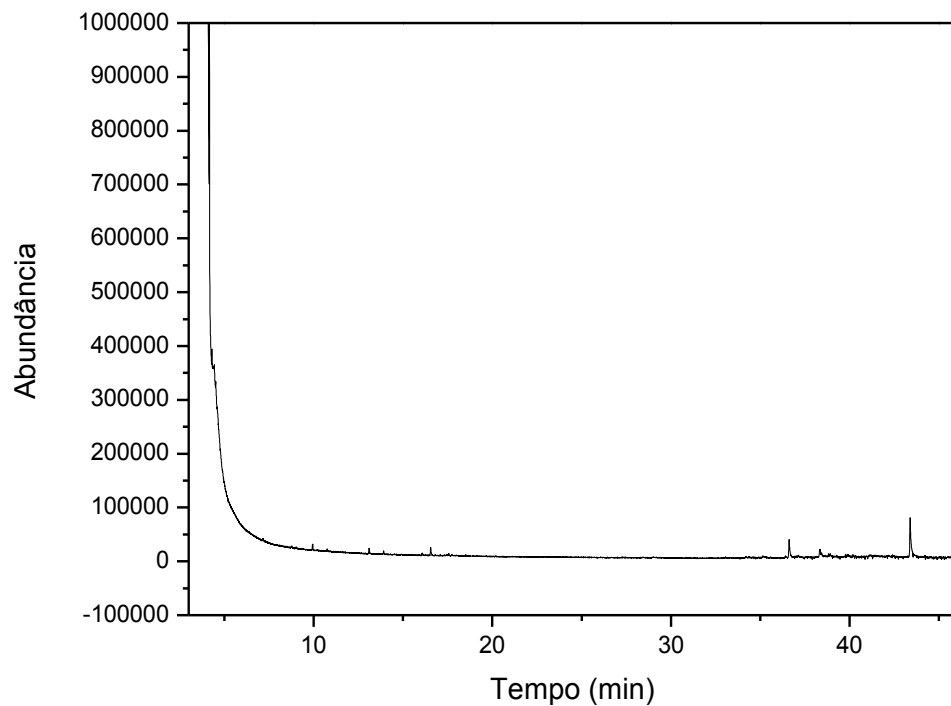


Figura II.0.19 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=3,0.

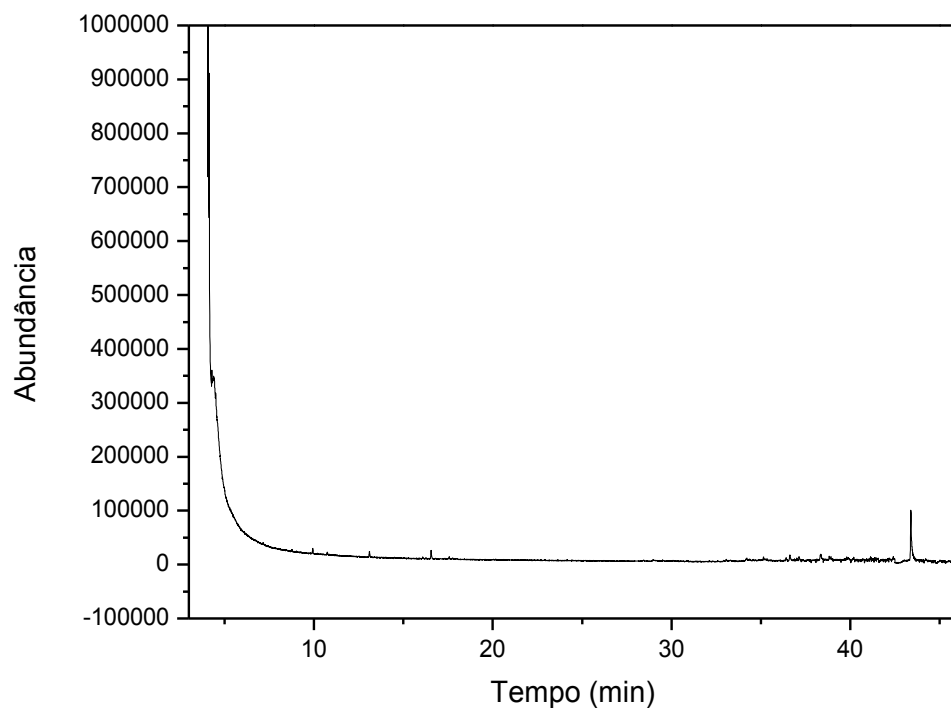


Figura II.0.20 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=7,0.

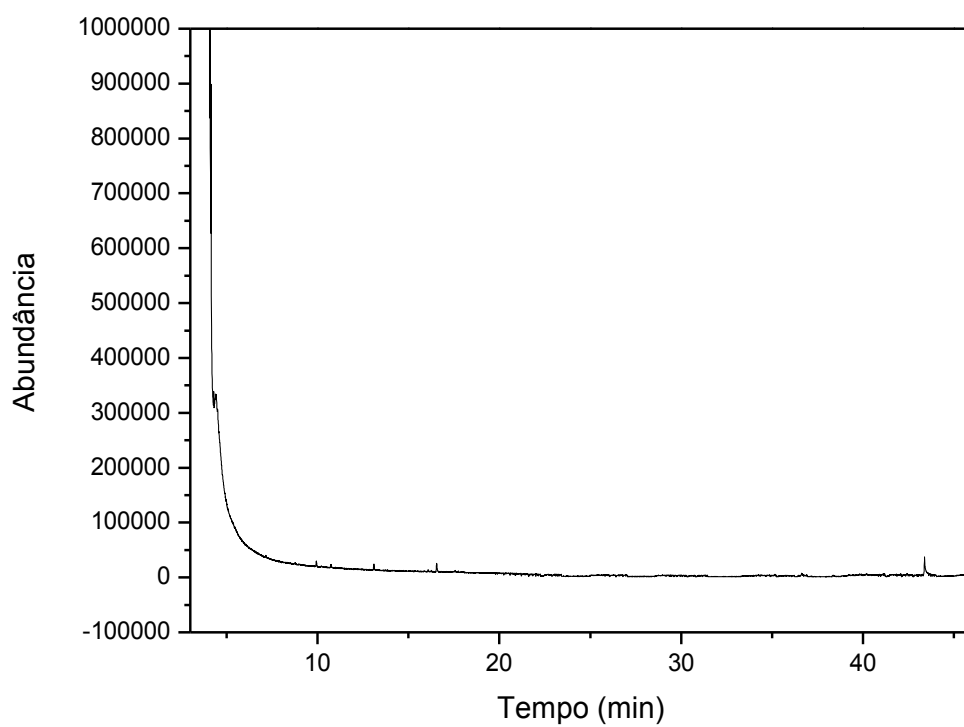


Figura II.0.21 - Cromatograma de GC-MS do permeado do FMF-NF em pH=10,0.