UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

LETÍCIA SOBRAL MAIA DOS SANTOS LIMA

QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM LIXIVIADOS PROVENIENTES DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

RIO DE JANEIRO

2017

Letícia Sobral Maia dos Santos Lima

QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM LIXIVIADOS PROVENIENTES DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos

Daniele Maia Bila (UERJ)

RIO DE JANEIRO

2017

Lima, Letícia Sobral Maia dos Santos

Quantificação e remoção de substâncias húmicas em lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos urbanos / Letícia Sobral Maia dos Santos Lima. – 2017.

194 f.: il.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Daniele Maia Bila

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2017.

1. Substâncias Húmicas. 2. Lixiviado. 3. Resíduos Sólidos Urbanos. 4. Matéria Orgânica Recalcitrante. 5. Ácido Húmico. 6. Ácido Fúlvico. 7. Resinas 8.Coagulação/floculação. 9. Fenton. I. Lima, Letícia Sobral Maia dos Santos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

QUANTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM LIXIVIADOS PROVENIENTES DE ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Letícia Sobral Mais dos Santos Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DO PROGRAMA DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Examinada por:

_____
Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
EQ/UFRJ (Orientadora)

_____
Profa. Daniele Maia Bila, D.Sc.
FEN/UERJ (Orientadora)

_____
Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.
UERJ

_____
Antonio Filipe de Falcão Montalvão, D.Sc.
PETROBRAS

_____
Prof. Jaime Lopes da Mota Oliveira, D.Sc.
ENSP/FIOCRUZ

_____
Profa. Leila Yone Reznik, D.Sc.
EQ/ UFRJ

_____
Prof. Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.
EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2017

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese primeiramente a Deus, à minha mãe, irmãs e ao meu marido Darcio, por todo o incentivo, atenção, compreensão e amor.

Agradecimentos

✓ A Deus, por sempre estar presente me dando força, tornando os meus dias mais felizes e as dificuldades bem menores;

✓ A melhor mãe Ana Maria Sobral Maia por ter cuidado de três vidas, pelo incomparável e impagável amor a mim dedicado, pelo carinho e por ser minha maior incentivadora;

✓ As minhas irmãs, Flávia e Jéssica, por todo companheirismo, por terem acompanhado todos os meus passos nessa caminhada, pelas risadas, pelas brigas de sempre e por serem realmente superpoderosas;

✓ Ao meu amigo e marido Darcio pela confiança, admiração e pela compreensão todas as vezes que fui obrigada a trocá-lo pelos estudos;

✓ Ao meu pai André Luis Pinto Maia por toda torcida e dedicação constante em minha vida;

✓ As minhas Orientadoras Juacyara Carbonelli Campos e Daniele Maia Bila pela orientação deste trabalho, pelo empenho, dedicação, competência, confiança, paciência, bom humor de sempre e por não terem se limitado a serem apenas orientadoras, e sim amigas e até psicólogas, pelas quais tenho profunda admiração. Vocês deram sentido a minha vida profissional;

✓ Ao melhor e mais competente amigo e bolsista Ronei pelo comprometimento e precioso auxílio em diversos momentos da realização desta pesquisa;

✓ Aos queridos amigos Leandro, Déborah, Carla, Mariana, Felipe, Maria Jullyana, e a todos os meus amigos do Labtare pelos momentos compartilhados, pelo apoio, incentivo, paciência e confiança sempre creditados a mim;

✓ Aos professores Antônio Filipe, Claudinei, Geraldo, Jaime e Leila por participarem desse momento tão sonhado, importante na minha vida e fundamental na minha profissão;

✓ A toda a minha família pelo carinho, amor, incentivo, torcida e presença constante em todas as etapas da minha vida.

✓ À Escola de Química - UFRJ e ao Laboratório de Engenharia Sanitária LES-UERJ por ter permitido a realização dos experimentos em suas instalações e pelo comprometimento para com os alunos;

✓ À Comlurb pela coleta e fornecimento do lixiviado e a Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

LIMA, Letícia Sobral Maia dos Santos. Quantificação e remoção de substâncias húmicas em lixiviados provenientes em aterros de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 2017. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Este trabalho tem como objetivo avaliar metodologia alternativa de quantificação colorimétrica (Método de Sheng modificado) de substâncias húmicas (SH) e suas frações, ácidos húmico (AH) e fúlvico (AF), e os processos de coagulação/floculação e reação de Fenton para a remoção de SH para três diferentes lixiviados oriundos do Aterro Controlado de Gericinó (AGE), Aterro Metropolitano de Gramacho (AGR), e Aterro Sanitário de Seropédica (ASE), todos situados no Estado do Rio de Janeiro. Os resultados mostraram que o método colorimétrico de quantificação foi similar estatisticamente ao método que vem sendo utilizado para quantificar as SH de lixiviados (Método Lowry modificado), porém ele é mais rápido, tem baixo consumo de amostra e é de fácil execução. Os valores médios de SH para os três lixiviados foram 787mg.L^{-1}(AGE), 1247mg.L^{-1}(AGR) e 3000mg.L^{-1}(ASE). No processo de coagulação/ floculação com pH igual a 4,0 e 3000mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, para os lixiviados oriundos de aterros maduros do AGE e AGR, obteve-se redução da absorbância em 254nm (abs254) acima de 80%, e foram obtidas remoções acima de 91% de cor, 75% de COT, 80% da DQO, 83% de SH, 71% de AH e 88% de AF. Para o lixiviado oriundo do aterro novo ASE obteve-se redução de 81% da abs254, e remoções de 88% da cor, 70% de COT, 75% de DQO, 73% de SH, 72% de AH e 75% de AF. No processo Fenton, em pH 3,0 e concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2, respectivamente, de 644 e 3219 mgL^{-1} para AGE, de 1404 e 7019 mg.L^{-1} para AGR e de 1086 e 5431 mg.L^{-1} para ASE, esses valores representam relações mássicas de DQO:H_2O_2 = 1/1 e Fe^{+2}:H_2O_2 = 1/5. Para os lixiviados gerados em AGE e AGR, a abs254 obteve mais que 87% de redução e foram obtidas eficiências de remoção maiores que 93% (cor), 78% (COT), 81% (DQO), 85% (SH), 75% (AH) e 90% (AF). Para o lixiviado de ASE, obteve-se 81% de redução da abs254, e eficiências de remoção de 85% da cor, 71% do COT, 77% da DQO, 76% de SH, 74% de AH e 78% de AF. Os dois processos foram mais eficientes na remoção de AF para os três lixiviados. Isso ocorre pelo fato dos AF apresentarem estrutura menos complexa, com menor quantidade de anéis aromáticos, estando em menores concentrações nos lixiviados que os AH.

PALAVRAS CHAVE: Substâncias húmicas, ácido húmico, ácido fúlvico, lixiviado, quantificação, tratamento de lixiviados, resíduos sólidos urbanos.

ABSTRACT

LIMA, Letícia Sobral Maia dos Santos. Quantification and removal of humic substances from municipal solid waste landfill leachates. Rio de Janeiro, 2017. Thesis (Doctorate in Technology of Chemical and Biochemical Processes) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The objective of this work was to evaluate the colorimetric quantification method (Sheng method modified) of humic substances (HS) and its fractions, humic (HA) and fulvic (FA) acids, and Fenton coagulation/flocculation and reaction The removal of SH for three different leachates from Gericino Controlled Landfill (AGE), Gramacho Metropolitan Landfill (AGR), and Seropédica Sanitary Landfill (ASE), all located in the State of Rio de Janeiro. The results showed that the colorimetric method of quantification was statistically similar to the method that has been used to quantify leachate SH (modified Lowry method), but it is faster, has low sample consumption and is easier to perform. The mean SH values for the three leachates were 787mg.L^{-1} (AGE), 1247mg.L^{-1} (AGR) and 3000mg.L^{-1} (ASE). In the coagulation/ flocculation process with pH of 4.0 and 3000mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, for the leachate from mature AGE and AGR dumps, the absorbance was reduced by 254nm (abs254) above 80%, and removals were obtained above 91% color, 75% TOC, 80% COD, 83% HS, 71% HA and 88% FA. For the leachate from the new ASE landfill it was obtained a reduction of 81% of abs254, and removals of 88% of the color, 70% of TOC, 75% of COD, 73% of HS, 72% of HA and 75% of FA. In the Fenton process, at pH 3.0 and concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2, respectively, from 644 and 3219 mgL^{-1} to AGE, from 1404 and 7019 mg.L^{-1} to AGR and from 1086 and 5431 mg.L^{-1} to ASE, where these values represent COD:H_2O_2 ratio = 1/1 and Fe^{2+}: H_2O_2 = 1/5. For the leachates generated in AGE and AGR, abs254 obtained more than 87% reduction and removal efficiencies greater than 93% (color), 78% (TOC), 81% (COD), 85% (HS) were obtained 75% (HA) and 90% (FA). For the ASE leachate, 81% abs254 reduction was obtained, and removal efficiencies of 85% of the color, 71% of the TOC, 77% of COD, 76% of HS, 74% of HA and 78% of FA. The two processes were more efficient in the removal of FA for the three leachates.This is due to the fact that the FAs present a less complex structure, with less amount of aromatic rings, being in lower concentrations in the leachates than the HAs.

KEY WORDS: Humic substances, humic acid, fulvic acid, leachate, quantification, treatment of leachate, urban solid waste.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Objetivo Geral 3
1.2 Objetivos Específicos 3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Disposição final de resíduos sólidos 4
2.1.1 Processo de degradação de RSU em aterros sanitários 8
2.2 Lixiviados de Aterros de Resíduos 8
2.2.1 Geração e composição do lixiviado 9
2.2.2 Caracterização do lixiviado 12
2.3 Substâncias húmicas orgânicas recalcitrantes presentes no lixiviado 14
2.3.1 Substâncias Húmicas 15
2.3.1.1 Formação e estrutura molecular das substâncias húmicas 18
2.4 Quantificação das substâncias húmicas 23
2.4.1 Método de Sheng modificado 24
2.4.2 Método de Lowry modificado 26
2.5 Fracionamento das SH utilizando resinas 27
2.6 Processos de tratamento de lixiviados 30
2.6.1 Processo de Coagulação/floculação 30
2.6.1.1 Coagulante Cloreto Férrico 33
2.6.1.2 Coagulação/floculação aplicada ao tratamento de lixiviado 35
2.6.2 Processos Oxidativos Avançados - POA 38
2.6.2.1 Processo Fenton 38
2.6.2.2 Processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado 40
3. MATERIAIS E MÉTODOS 44
3.1 Lixiviados em estudo 45
3.2 Caracterização do lixiviado 46
3.2.1 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourrier (FTIR) 47
3.2.2 Aromaticida no lixiviados de aterros de resíduos sólidos 48
3.3 Quantificação das substâncias húmicas 49
3.3.1 Quantificação de SH pelo método de Sheng modificado 49
3.3.2 Quantificação de SH pelo método de Lowry modificado 50
3.4 Fracionamento das substâncias húmicas 52
3.4.1 Uso de reinas no fracionamento de SH 52
3.5 Processos de remoção das SH 54
3.5.1 Processo de coagulação/floculação 54
3.5.2 Processo Fenton 55
3.6 Cálculo da eficiência de remoção 57
3.7 Tratamento dos resultados e análise estatística 57

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
4.1 Caracterização do lixiviado 59
4.1.1 Caracterização físico-química do lixiviado 59
4.1.2 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourrier (FTIR) 60
4.1.3 Aromaticidade nos lixiviados de aterros de resíduos sólidos 71
4.2 Estabelecimento das metodolodias de quantificação de SH 71
4.2.1 Método de Sheng modificado 72
4.2.2 Método de Lowry modificado 75
4.2.3 Comparação entre os métodos de Sheng e Lowry modificados 77
4.3 Fracionamento de SH 80
4.4 Correlação entre o fator SH e os parâmetros físico-químicos 86
4.5 Processos de remoção das SH 88
4.5.1 Processo de Coagulação/floculação 88
4.5.2 Processo Fenton 101
4.6 Comparação entre os processos de coagulação/floculação e Fenton 115
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 122
5.1 Conclusões 122
5.2 Sugestões 124
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125
APÊNDICE 144

Lista de Figuras

Figura 1. Destinação final de RSU no Brasil, em toneladas por dia, por tipo de destinação, no ano de 2015. _____5
Figura 2. Fases de estabilização dos RSU: variação de parâmetros selecionados e indicadores das fases de estabilização da matéria orgânica de um aterro sanitário._7
Figura 3. Balanço hídrico da formação dos lixiviados. _____9
Figura 4. Estágios de decomposição da matéria orgânica no solo. _____16
Figura 5. Esquema de fracionamento do material orgânico e substâncias húmicas no solo. _____16
Figura 6. Principais vias propostas para a formação das substâncias húmicas pela decomposição de resíduos no solo._____19
Figura 7. Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos. _____20
Figura 8. Estrutura hipotética dos ácidos fúlvicos. _____21
Figura 9. Modelos conceituais propostos pela teoria macromolecular: (a) moléculas das substâncias húmicas aleatoriamente enoveladas e (b) ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1997), carbono=azul, oxigênio=vermelho, nitrogênio=preto e hidrogênio=branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outrs compostos ___22
Figura 10. Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidadae pretas os polissacarídeos, as unidadae azuis os polipeptídeos, as unidades verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina _____22
Figura 11. Fórmula estrutural do corante azul de toluidina (AT). _____25
Figura 12. Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação. _____34
Figura 13. Fluxograma mostrando as etapas de trabalho realizadas. _____44
Figura 14. Resíduos sólidos provenientes da evaporação dos lixiviados de (a) AGE, (B) AGR e (c) ASE. _____48
Figura 15. Resina XAD-8 utilizada nos processos de extração e fracionamento das substâncias húmicas (a) em processo de purificação e (b) empacotada em colunas de vidro_____53
Figura 16. Aparelhagem de “jar-test” utilizada nos experimentos de coagulação/floculação._____54

Figura 17. Gráficos boxplot das concentrações de (a) nitrogênio amoniacal, (b) cloreto, (c) absorbância em 254 nm, (d) cor, (e) COT e (f) DQO e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE. _____60
Figura 18. Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do AGE. _____66
Figura 19. Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do AGR. _____67
Figura 20. Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do ASE. _____67
Figura 21. Sobreposição dos espectros de infravermelho obtidos para o resíduo sólido resultante da evaporação dos lixiviados provenientes do AGE, AGR e ASE. 68
Figura 22. Boxplot da aromaticidade e mediana das amostras dos lixiviados AGE, AGR e ASE. _____71
Figura 23. Gráficos boxplot da quantificação de SH pelos métodos de Sheng e Lowry modificados para os lixiviados (a) AGE, (b) AGR e (c) ASE, e mediana das amotras dos lixiviados. _____79
Figura 24. Aparência visual das frações AH, AF e NH (não húmico) após o fracionamento das amostras de lixiviado AGE1, AGR1 e ASE1. _____81
Figura 25. Gráficos boxplot das concentrações de AH e AF e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE._____82
Figura 26. Resultados do monitoramento dos parâmetros (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e suas respectivas eficiências de remoção (e), (f), (g) e (h), durante o processo de coagulação/floculação em pH 4,0 e variando as concentrações do coagulante cloreto férrico hexahidratado para os lixiviados de AGE, AGR e ASE. _____89
Figura 27. Gráficos boxplot das concentrações de (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGr e ASE após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 na maior concentração de coagulante 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$._____92
Figura 28. Gráficos boxplot com os resultados da redução da (a) absorbância em 254 nm, e eficiências de remoção de (b) cor, (c) COT e (d) DQO dos lixiviados do AGE, AGR e ASE após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e na maior concentração de coagulante 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. _____93
Figura 29. Aparência visual dos testes da amostra AGE1 após o processo de coagulação/ floculação, nas concentrações (a) 500mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (b)

1000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (c) 1500mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (d) 2000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (e) 2500mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. _____94
Figura 30. Gráficos boxplot das concentrações de (a) SH, (b) AH e (c) AF e medianas das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/ floculação, em pH 4,0 e na maior concentração do coagulante 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. _____97
Figura 31. Gráficos boxplot das eficiências de remoção de (a) SH, (b) AH e (c) AF dos lixiviados de AGE, AGR eASE, após tratamento com processo de coagulação/ floculação, em pH 4,0 e na maior concentração do coagulante 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. _____98
Figura 32. Resultados do monitoramento dos parâmetros (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e suas respectivas eficiências de remoção (e), (f), (g) e (h), dos ensaios para a escolha das condições ótimas do processo Fenton, variando pH, a razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 em 60 minutos de reação para os lixiviados de AGE, AGR e ASE._____102
Figura 33. Gráficos boxplot das concentrações de (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e medianas das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos. _____105
Figura 34. Gráficos boxplot com redução de (a) absorbância em 254 nm e as eficiências de remoção de (b) cor, (c) COT e (d) DQO dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos. _____106
Figura 35. Aparência visual dos testes da amostra AGE1 após o processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e após (a) 20, (b) 40 e (c) 60 minutos. _____107
Figura 36. Gráficos boxplot das concentrações de (a) SH, (b) AH e (c) AF e medianas das amostras dos lixiviados AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos._____111
Figura 37. Gráficos boxplot com eficiências de remoção de (a) SH, (b) AH e (c) AF para os dos lixiviados AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos . _____112
Figura 38. Gráficos boxplot das concentrações de (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT, (d) DQO, (e) SH, (f) AH e (g) AF e mediana das amostras dos lixiviados

do AGE, AGR e ASE, após tratamento com o processso de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000mg$FeCl_3.6H_20.L^{-1}$, e processo Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos._____119

Lista de Quadros

Quadro 1. Compilação de procedimentos utilizados na extração de SH descritos na literatura. _____24

Lista de Tabelas

Tabela 1. Variação da composição de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros _____ 11

Tabela 2. Caracterização do lixiviado produzido em função da idade dos resíduos. _____ 13

Tabela 3. Nível de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) e qualidade do lixiviado. ____ 14

Tabela 4. Propriedades químicas das diferentes frações húmicas _____ 17

Tabela 5. Resumo de estudos de quantificação e fracionamento de SH de lixiviados de aterros de resíduos sólidos. _____ 29

Tabela 6. Resumos de alguns trabalhos realizados nos últimos dez anos que utilizaram o processo de coagulação/floculação para a remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados de diferentes aterros de resíduos. _____ 37

Tabela 7. Resumos de alguns trabalhos realizados nos últimos dez anos que utilizaram o processo Fenton para a remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados de diferentes aterros de resíduos.. _____ 42

Tabela 8. Datas das coletas de lixiviado realixadas neste estudo._____ 45

Tabela 9. Parâmetros e metodologias analíticas utilizadas neste tranbalho._____ 47

Tabela 10. Condições operacionais para a realização do processo de coagulação/floculação._____ 55

Tabela 11. Valores de ferro e peróxido de hidrogênio utilizados nos ensaios para a escolha das condições ótimas do processo Fenton. _____ 56

Tabela 12. Resumo das condições experimentais adotadas no processo Fenton. _56

Tabela 13. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney dos parâmetros nitrogênio amoniacal, cloreto, absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE. _____ 61

Tabela 14. Resultados dos parâmetros físico-químicos convencionais encontrados para os lixiviados dos três aterros desse estudo, em comparação com os levantamentos realizados por Souto e Povinelli (2007) e por Lange et al(2009). __65

Tabela 15. Descrição dos picos do espectro na região do infravermelho para os lixiviados do AGE e AGR. _____ 69

Tabela 16. Descrição dos picos do espectro na região do infravermelho para o lixiviado do ASE. _____ 70

Tabela 17. Concentração de SH nas amostras dos lixiviados oriundos dos aterros de AGE, AGR e ASE, pelo método Sheng modificado._____ 73

Tabela 18. Concentração de SH nas amostras dos lixiviados oriundos dos aterros de AGE, AGR e ASE, pelo método Lowry modificado. _____76
Tabela 19. Concentração de SH nas amostras dos lixiviados oriundos dos AGE, AGR e ASE, pelo método de Sheng modificado e Lowry modificado (n=6). _____78
Tabela 20. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney do parâmetro SH, para os métodos de Sheng e Lowry modificados, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE. _____79
Tabela 21. Fracionamento das SH das amostras de lixiviado provenientes do AGE, AGR e ASE (n=6), quantificadas pelos métodos de Sheng e Lowry modificados. __80
Tabela 22. Resultados do fracionamento de soluções com concentração de SH previamente estabelecidas pelos dois métodos de quantificação estudados. _____82
Tabela 23. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney das frações AH e AF, quantificadas pelos métodos de Sheng e Lowry modificados, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE. _____83
Tabela 24. Caracterização físico-química das frações húmicas. _____84
Tabela 25. Resultados dos ensaios de regeneração da resina XAD-8. _____86
Tabela 26. Correlação de Pearson entre SH e os parâmetros físico-químicos. ____87
Tabela 27. Resultados dos coeficientes de correlação linear (R^2) entre as SH e os parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO, para os três lixiviados. _____88
Tabela 28. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney para a redução da absorbância em 254 nm, e eficiências de remoção dos parâmetros cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo de coagulação/floculação nas condições pH 4,0 e 3000mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. _____99
Tabela 30. Resltados do ensaio de coagulação/floculação para os lixiviados AGE, AGR e ASE, valor do lixiviado bruto (VB) e valor do lixiviado tratado (VT), antes e após a extração dos ácidos húmicos. _____100
Tabela 31. Resultados do monitoramento do H_2O_2 residual ao londo do tempo reacional do processo Fenton, a pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5. _____108
Tabela 32. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney para a redução da absorbância em 254 nm, e eficiências de remoção dos parâmetros cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo Fenton nas condições pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos. _____109
Tabela 33. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney das eficiências de remoção das SH e suas frações AH e AF, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o

processo Fenton nas condições pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos. 113
Tabela 34. Resultados do ensaio com processo Fenton para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, valor do lixiviado bruto (VB) e valor do lixiviado tratado (VT), após extração dos ácidos húmicos 114
Tabela 35. Caracterização das amostras de lixiviados brtos AGE, AGR e ASE e spós o tratamento com os processos de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e concentrações médias de 755 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 3774 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para AGE, 1147 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 5734 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para AGR e 1544 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 7719 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para ASE. 116
Tabela 36. Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney da redução da absorbância em 254 nm e das eficiências de remoção dos parâmetros cor, COT, DQO, SH, AH e AF, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tartamento com os processos coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos. 120

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

AT – Azul de Toluidina

AGE – Aterro Controlado de Gericinó

AGR – Aterro Metropolitano de Gramacho

ASCE – American Society os Civil Engineers

ASE – Aterro Sanitário de Seropédica

CF – Coagulação/floculação

COT – Carbono Orgânico Total

COX – Compostos Orgânicos Xenobióticos

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ER – Eficiência de Remoção

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

FTIR – Análise de infravermelho por transformada de Fourrier

LES – Laboratório de Engenharia Sanitária

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

NBR – Norma Brasileira

NH – Fração Não Húmica

pH – Potencial de Hidrogênio

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SHA – Substâncias Húmicas Aquáticas

SHT – Substâncias Húmicas do Solo

SH – Substâncias Húmicas

SNH – Substâncias Não Húmicas

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

VB – Valor do lixiviado bruto

VT – Valor do lixiviado tratado

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O crescimento industrial, as mudanças nos processos de produção e o aumento do padrão de consumo nas cidades têm sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Tais fatores somados à ascensão da urbanização, foram responsáveis pelo desenvolvimento e implementação de técnicas de engenharia sanitária para dar um destino ambientalmente seguro aos resíduos sólidos urbanos.

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), lei nº12.305/10, dispõe sobre princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativas à gestão integrada e o gerenciamento de resíduos sólidos. A destinação final ambientalmente adequada inclui a reutilização, reciclagem, a compostagem, a recuperação e o reaproveitamento energético e a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, além de minimizar os impactos ambientais adversos.

O aterro sanitário apresenta-se como um método de disposição de resíduos no solo, sem prejudicar o meio ambiente, sem provocar doenças ou riscos para a saúde pública, empregando princípios de Engenharia para confinar os resíduos na menor área possível e reduzir ao máximo seu volume (YABROUDI BAYRAM, 2012).

Neste contexto, o aterro sanitário apresenta-se como a solução mais econômica para a destinação final dos resíduos sólidos, quando comparada a alternativas como a incineração, a compostagem e a pirólise. Mesmo no caso em que estes processos são economicamente viáveis, há a necessidade de um aterro sanitário que receba os rejeitos desses tratamentos.

Uma das grandes consequências desse tipo de destinação final de resíduos é a geração do lixiviado, nome dado ao efluente líquido derivado da decomposição parcial da matéria orgânica, com uma série de compostos naturais, dissolvidos e suspensos (RENOU et al., 2008). Tal efluente, se não tratado adequadamente antes do descarte, pode ocasionar séria depreciação à qualidade de vida das populações que o produzem (FLECK, 2003).

O lixiviado oriundo da disposição de resíduos sólidos urbanos é uma matriz aquosa potencialmente poluidora e de extrema complexidade, e seu tratamento se torna um desafio na Engenharia Ambiental em todo o mundo (CHRISTENSEN et al., 2001). Substâncias orgânicas e inorgânicas, produtos da biodegradação aeróbia e anaeróbia, além de compostos químicos lixiviados dos resíduos sólidos podem estar presentes nessa matriz (KJELDSEN et al., 2002).

Por apresentar grande variabilidade em sua composição, não há uma simples e universal solução para o seu tratamento (RENOU et al., 2008). Deve-se ainda levar em conta a variação na composição do lixiviado com a idade do aterro, com o tipo de resíduo, forma de operação do aterro, etc. Sobre isso, a literatura relata que essa variação interfere fortemente na eficiência dos processos de tratamento dos lixiviados, que se tornam igualmente complexos (ZIYANG e YOUCAI, 2007).

Os processos biológicos de tratamento, aeróbios e anaeróbios, têm sido aplicados para reduzir efetivamente a carga poluidora de lixiviado gerado em aterros sanitários jovens (ZHANG, 2013). Entretanto, a principal fração de contaminantes de lixiviado oriundo de aterros maduros é composta de substâncias biologicamente refratárias como, por exemplo, as substâncias húmicas (SH), exigindo, portanto, a associação de outras técnicas de tratamento para que a qualidade do efluente final adquira os padrões requeridos (COSTA, 2010).

A definição de substâncias húmicas não é simples e reflete bem a complexidade do material orgânico presente no lixiviado. De composição extremamente variada, as SH apresentam-se como uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas com elevadas massas molares e grupos funcionais distintos (STEVENSON, 1994), compostas de carbono, oxigênio, hidrogênio e algumas vezes pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre (SILVA, 2002).

São constituídas de anéis aromáticos ligados por grupos $–CH_2O-$ e –CN, nos quais carboidratos e peptídeos estariam ligados aos C que unem os anéis e a grupos CH_2 ligados diretamente aos anéis (LANDGRAF et al., 2005). Todavia, em todas elas, a característica principal é que o componente estrutural básico é o núcleo dado pelo anel benzeno (DOMMERGUES & MONGENOT, 1970 apud CONJITO, 2012).

A grande variação no grau de polimerização e no número de cadeias laterais e radicais que podem ser encontrados nas substâncias húmicas faz com que não existam duas moléculas húmicas idênticas (DOMMERGUES & MONGENOT, 1970 apud CONJITO, 2012). A presença de elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante, composta por essas substâncias de estruturas complexas e variáveis, no lixiviado, demostra a complexidade deste tipo de efluente, fazendo com que os tratamentos biológicos tenham sua eficiência limitada.

Diante disso, este trabalho consiste no estudo das substâncias húmicas por meio de metodologias de quantificação, extração e fracionamento, e posteriores processos de tratamentos adequados ao lixiviado de forma a minimizar o impacto ocasionado pela elevada concentração dessas substâncias recalcitrantes.

A seguir estão elencados os objetivos deste trabalho.

1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo geral avaliar metodologias de quantificação e fracionamento de substâncias húmicas, assim como a sua degradação e remoção de lixiviados oriundos de três diferentes aterros situados no Estado do Rio de Janeiro.

1.2. Objetivos específicos

Para tal, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar, com base em parâmetros físico-químicos (absorbância em 254 nm, cor verdadeira, COT e DQO), a caracterização de amostras coletadas de três diferentes lixiviados, provenientes do Aterro Controlado de Gericinó (AGE), Aterro Metropolitano de Gramacho (AGR) e Aterro Sanitário de Seropédica (ASE), todos localizados no estado do Rio de Janeiro.

- Identificar, por meio de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), grupos funcionais característicos de substâncias húmicas presentes nos lixiviados;

- Comparar duas metodologias de quantificação de substâncias húmicas (Sheng modificado e Lowry modificado) presentes nos três diferentes lixiviados;

- Avaliar correlações entre os teores de substâncias húmicas e parâmetros físico-químicos de caracterização de efluentes (cor, COT, DQO e absorbância em 254 nm);

- Avaliar as diferentes frações de substâncias húmicas presentes nos lixiviados por meio da utilização de resinas XAD;

- Avaliar e determinar as condições ótimas do processo de coagulação/floculação para remoção de substâncias húmicas para os três diferentes lixiviados.

- Avaliar e determinar as condições ótimas do processo de Fenton para degradação de substâncias húmicas para os três diferentes lixiviados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Disposição Final de Resíduos Sólidos

A norma brasileira NBR-10004/2004 define resíduos sólidos como resíduos nos estados sólidos ou semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (ABNT, 2004). Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

A origem dos resíduos sólidos urbanos (RSU) varia de acordo com sua composição: resíduos residenciais, comerciais, industriais, de serviços de saúde, limpeza pública e da construção civil (MORAVIA, 2010).

O crescimento demográfico, a intensificação das atividades humanas e a melhoria do nível de vida são responsáveis pelo aumento exponencial das quantidades de resíduos sólidos geradas, bem como pela alteração das suas características, constituindo um grande problema para as administrações públicas (ABRELPE, 2016). Como fator agravante, o manejo inadequado dos resíduos sólidos, desde a geração até a destinação final (por exemplo, em lixões a céu aberto ou até em cursos d'água), pode resultar em riscos ambientais, sociais e econômicos, além de prejuízos à saúde pública. Nesse contexto, o aterro sanitário tem sido aceito como um dos meios de tratamento e destinação final dos RSU mais adequados quando corretamente implantados e monitorados.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, feita pelo Ministério do Meio Ambiente, em seu Art. 3° define a disposição final ambientalmente adequada da seguinte maneira: Lei 12.305/2010 Art. 3° Inciso VII – Disposição Final ambientalmente adequada - distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; (Título I – Capítulo II – Parágrafo VIII).

A PNRS (2010) elaborou como um de seus principais instrumentos o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, num amplo processo de mobilização e participação social. Este contempla a problemática dos diversos tipos de resíduos gerados, as alternativas de gestão e gerenciamento passíveis de implementação, planos de metas, programas, projetos e ações correspondentes. De acordo com o Plano Nacional de

Resíduos Sólidos (2011), o Brasil produz cerca de 230 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos diariamente que são dispostos em aterros sanitários, aterros controlados ou vazadouros a céu aberto. No Brasil a única forma permitida por lei é o aterro sanitário.

De acordo com pesquisa realizada pela ABRELPE, publicada no panorama dos resíduos sólidos no Brasil (ABRELPE, 2016), referente ao ano de 2015, os números relacionados à geração de RSU revelam um total anual de 79,9 milhões de toneladas no país, configurando um crescimento a um índice inferior ao registrado em anos anteriores.

A comparação entre a quantidade de RSU gerada e o montante coletado em 2015, que foi de 72,5 milhões de toneladas, resulta em um índice de cobertura de coleta de 90,8% para o país, o que leva a cerca de 7,3 milhões de toneladas de resíduos sem coleta no país e, consequentemente, com destino impróprio (ABRELPE, 2016).

O Panorama 2015, no tocante à disposição final, relata que houve aumento em números absolutos e no índice de disposição adequada em 2015: cerca de 42,6 milhões de toneladas de RSU, ou 58,7% do coletado, seguiram para aterros sanitários. Por outro lado, registrou-se aumento também no volume de resíduos enviados para destinação inadequada, com quase 30 milhões de toneladas de resíduos dispostas em lixões ou aterros controlados, que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações (ABRELPE, 2016). A Figura 1 apresenta o gráfico da destinação final de RSU no Brasil por tipo de destinação, em toneladas por dia, no ano de 2015.

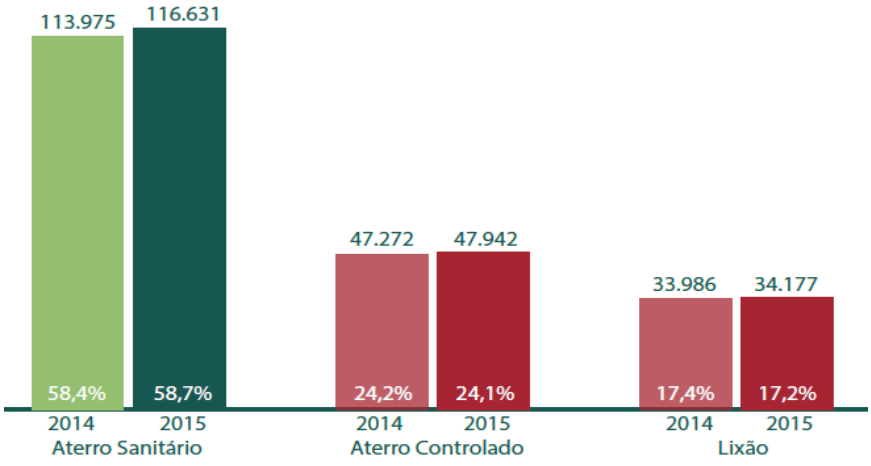


Figura 1: Destinação final de RSU no Brasil, em toneladas por dia, por tipo de destinação, no ano de 2015.

Fonte: ABRELPE (2016).

A disposição final de RSU apresenta sinais de evolução e aprimoramento, com a maioria dos resíduos coletados (58,7%) sendo encaminhados para aterros sanitários, que se constituem como unidades adequadas. Em contrapartida, as unidades inadequadas de disposição de RSU, como os lixões e aterros controlados, ainda estão presentes em todas as regiões do país e recebem mais de 82.000 toneladas (41,3%) de resíduos por dia, com elevado potencial de poluição ambiental (ABRELPE, 2016).

Assim como a quantidade de resíduos, a composição dos resíduos também está atrelada ao modo de vida da população, uma vez que, de acordo com Cabral (2012), à medida que as cidades vão se tornando mais desenvolvidas, a quantidade de matéria orgânica no resíduo diminui e a de materiais recicláveis aumenta.

2.1.1 Processo de Degradação de RSU em aterros sanitários

O aterro sanitário é um dos meios de destinação final de RSU mais utilizados, pois é uma opção mais econômica quando comparado à incineração ou a compostagem (AHMED, 2012).

De acordo com a NBR-8419 (ABNT, 1992), aterro sanitário é definido como uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, de forma a minimizar os impactos ambientais. Esta técnica utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área e reduzi-los ao menor volume possível. Pode ser ainda considerado como um grande reator onde ocorrem transformações químicas, físicas e biológicas que são controladas por diferentes fatores como condições climáticas, tipo de resíduos dispostos no aterro, infiltração de água da chuva, grau de compactação e forma de operação do aterro, por exemplo, que precisam ser administrados da melhor forma no intuito de minimizar os riscos para o meio ambiente e saúde pública.

Sua elaboração e implantação seguem as normas técnicas da ABNT 8419/1992 e ABNT NBR 15849/2010 que tem por objetivo a disposição do resíduo no solo, minimizando os impactos ambientais. A concepção do projeto deve prever o sistema de operação, drenagem das águas pluviais, impermeabilização da base do aterro, cobertura final, sistemas de coleta de percolados e gases gerados e sistema de monitoramento e fechamento do aterro. Outro fator a ser considerado são as distâncias mínimas de corpos hídricos, lençóis freáticos e núcleos residenciais. Os

aterros devem ser capazes de conter os poluentes passíveis de dissipação no solo por meio de processos de degradação ou retenção físico-química.

A degradação dos resíduos em um aterro sanitário é um processo demorado e dependente da composição dos diversos substratos. No processo de decomposição dos resíduos, a degradação anaeróbia é predominante, sendo esta um processo bioquímico complexo composto de várias reações sequenciais, cada uma com sua população bacteriana específica.

O estudo da biodegradabilidade dos resíduos e o monitoramento de alguns parâmetros em aterros levam à conclusão, que a estabilização da matéria orgânica passa por diversas fases no interior dos mesmos, o que levou ao surgimento de vários modelos que representam este fato. Pohland e Harper (1986) definem cinco fases distintas para avaliar a estabilização dos resíduos sólidos em aterros sanitários, ilustradas na Figura 2 e descritas a seguir.

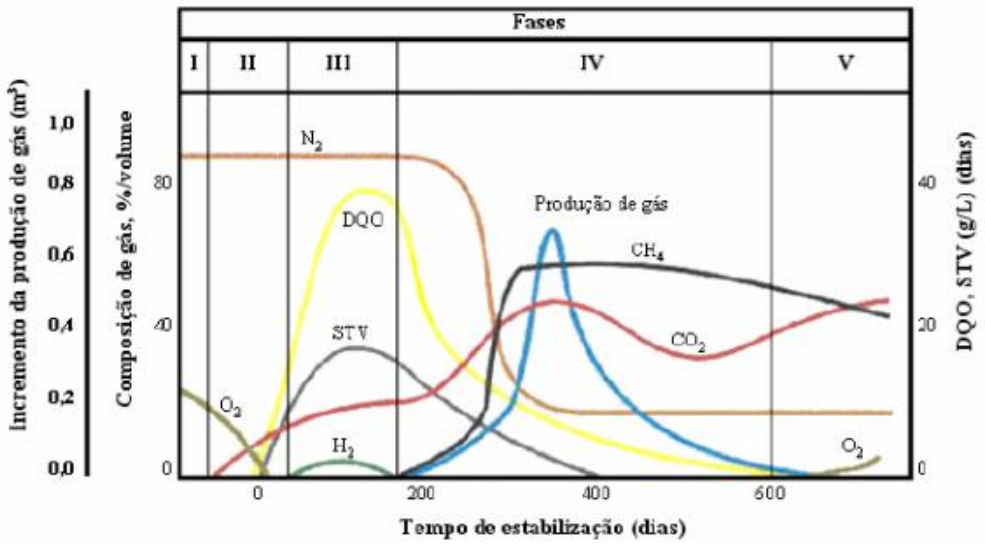


Figura 2: Fases de estabilização dos RSU: variação de parâmetros selecionados e indicadores das fases de estabilização da matéria orgânica de um aterro sanitário.

Fonte: Pohland e Harper (1986)

- Fase 1 ou fase de ajustamento inicial: É uma fase de curta duração, onde o aterro inicia o acúmulo da umidade no solo que ocorre a partir da disposição atual dos resíduos sólidos urbanos. Observa-se a decomposição microbiana aeróbia dos componentes orgânicos biodegradáveis dos resíduos sólidos urbanos.

- Fase 2 ou fase de transição: Quando no aterro ocorre a transição da fase aeróbia para a fase anaeróbia, indica o começo da primeira etapa para formação do lixiviado. Na fase anaeróbia são observadas altas concentrações de ácidos voláteis em decorrência da fermentação ácida. As reações de oxirredução que são analisadas

nessa fase são favoráveis dando início à digestão anaeróbia, com isso as proteínas, os carboidratos e os lipídios pertencentes à massa sólida são convertidos em compostos mais simples, facilitado sua absorção por parte dos micro-organismos.

- Fase 3 ou fase de formação de ácidos: fase que apresenta a formação exclusiva de ácidos voláteis (propiônico, butírico, entre outros). A oxidação dos ácidos voláteis e dos ácidos graxos de cadeia longa é responsável pela geração do ácido acético e hidrogênio (precursores diretos do metano). Também, sobrevém uma queda do pH e provável complexação de espécies metálicas. Existe o consumo de nutrientes (nitrogênio e fósforo) associado ao desenvolvimento dos micro-organismos e a produção de ácidos.

- Fase 4 ou fase da fermentação metanogênica: essa fase apresenta a formação de ácidos convertidos em CH_4 e CO_2; também, verifica-se que o pH volta à condição tampão, controlado pelos ácidos voláteis e potenciais redox nos valores mais baixos.

- Fase 5 ou fase de maturação final: essa fase apresenta uma inatividade relativa e um equilíbrio da atividade biológica. Sua composição apresenta baixa concentração de nutrientes e a produção de gases é interrompida, acarretando a elevação do potencial redox com o surgimento de O_2 e espécies oxidantes.

A composição do lixiviado e a sua taxa de geração variam de uma fase para a outra e refletem a atividade microbiológica que ocorre na massa de resíduos (MORAVIA, 2010). Em função das contínuas descargas de resíduos nos aterros é comum se observar a ocorrência simultânea das fases de estabilização, tornando complexa a identificação do estágio de degradação dos resíduos por meio das características do lixiviado gerado (LANGE, 2009).

2.2. Lixiviado de Aterro de Resíduos

Um dos principais problemas relacionados ao gerenciamento de resíduos sólidos é o efetivo tratamento dos líquidos lixiviados produzidos em aterros sanitários.

A norma brasileira NBR 8849/1985 (ABNT, 1985) define percolado, como o líquido que passou através de um meio poroso e define chorume ou lixiviado, como o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Esta mesma norma define lixiviação como o deslocamento ou arraste, por meio líquido, de certas substâncias contidas nos RSU.

Neste trabalho será utilizada a denominação “lixiviado” de aterro sanitário por se acreditar que esta denominação define melhor este líquido e também para se padronizar com as definições internacionais, visto que em Portugal e em países de língua espanhola também se utiliza o termo lixiviado, em inglês se utiliza o termo *leachate* e em francês se utiliza o termo *lixiviat*.

2.2.1 Geração e Composição do Lixiviado

O volume e a intensidade com que o lixiviado é produzido dependem das atividades química, física e biológica do aterro que o gera. De acordo com Yao (2013), a geração do lixiviado acontece quando o teor de umidade dos resíduos satura sua capacidade de campo, que é definida como a máxima umidade que é retida em um meio poroso sem produzir percolação. A taxa de saturação dependerá da presença ou ausência de cobertura, do material de cobertura, da composição do resíduo, do grau de compactação, das condições climáticas e da umidade inicial do resíduo (YAO, 2013).

São três os fatores principais que influenciam na produção do lixiviado: a água intersticial dos RSU; o balanço hídrico e a impermeabilização do aterro. A impermeabilização é importante para evitar a entrada de águas superficiais ou mesmo pluviais, o que aumentaria a produção de lixiviado (SILVA, 2005). O esquema apresentado na Figura 3 ilustra o balanço hídrico da formação do lixiviado em um aterro de resíduo.

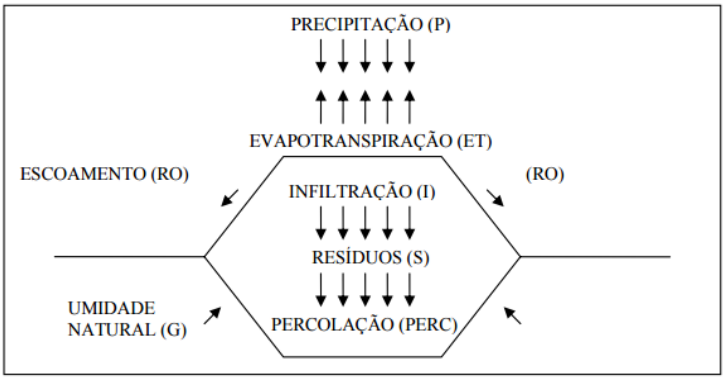


Figura 3: Balanço Hídrico da formação dos lixiviados
Fonte: Farquhar (1988)

Como observado na Figura 3, o lixiviado gerado no aterro resulta do processo de degradação natural dos resíduos sólidos e da infiltração da água da chuva que percola os mesmos resíduos, se tornando uma complexa mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas (SOUTO, 2009). Por isso, quando não tratado de forma

adequada, pode contaminar o lençol freático e os cursos d`água próximos quando em contato, devido à toxicidade de algumas de suas substâncias constituintes (REIS, 2014).

Fatores não controláveis, como o regime pluviométrico a que está submetida a região onde se localiza o aterro sanitário e a velocidade de degradação dos resíduos pela ação dos micro-organismos, tornam difícil uma estimativa precisa da geração do lixiviado (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003). Essa estimativa aproximada da quantidade de lixiviado gerado é necessária para realização do dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em um aterro sanitário (REIS, 2014).

As características físico-químicas e biológicas dos lixiviados dependem do tipo de resíduo aterrado, do grau de decomposição destes resíduos, de fatores climatológicos, da idade do aterro, da profundidade dos resíduos aterrados, entre outros. Isso mostra que a composição do lixiviado pode variar consideravelmente de um aterro para outro e entre épocas diferentes do ano (ZHANG, 2013).

Os lixiviados produzidos nos aterros sanitários são formados pela decomposição de resíduos domésticos, comerciais e industriais, mas sem quantidades significativas de resíduos químicos específicos, caracterizados, portanto, por uma solução aquosa de material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários como as substâncias húmicas), compostos inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos, presentes em menor concentração, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas e outros (GOMES, 2009).

Castilhos et al. (2006) dividem os compostos presentes no lixiviado em cinco grandes categorias:

- Matéria Orgânica Dissolvida (MOD): corresponde a macromoléculas como ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. Expressa pela DQO, DBO ou COT. Na fase ácida de decomposição quase a totalidade desses compostos têm massa molar menor que 500 Daltons, enquanto na fase metanogênica esse número sobe para 1000 Daltons;

- Compostos Orgânicos Xenobióticos (COX): constituem-se de hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente tóxicas, presentes em concentrações muito menores que a dos compostos húmicos e fúlvicos, porém com toxicidade muitas vezes maior que a dos outros componentes presentes no lixiviado;

- Macrocomponentes Inorgânicos: apresentam espécies inorgânicas essenciais em grandes quantidades, como sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio

(Mg^{2+}), ferro (Fe^{2+}), cloretos (Cl^{-}), sulfato (SO_4^{2-}) e amônio (NH_4^{+}). A elevada concentração desses compostos está associada à sua alta solubilidade em água, variando consideravelmente sua concentração ao longo das várias fases de decomposição do resíduo.

- Elementos Traços: presentes em pequenas concentrações, as quais ainda diminuem ao longo dos anos. Grande quantidade se encontra precipitada devido à formação de sulfetos, uma pequena parcela está complexada e/ou adsorvida na MOD, devido à alta afinidade com coloides. São eles Cádmio (Cd^{2+}), Cromo (Cr^{3+}), Cobre (Cu^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}), Níquel (Ni^{2+}), Zinco (Zn^{2+}).

- Outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, apesar de serem encontrados em baixas concentrações, são potencialmente tóxicos.

Com a finalidade de disponibilizar uma descrição das características do lixiviado de aterro de resíduos brasileiros, Souto e Povinelli (2007) reuniram dados disponíveis na literatura referentes ao lixiviado de 25 aterros, localizados em nove estados e, a partir destas informações, construíram distribuições de frequência que permitiram determinar as faixas mais prováveis de concentração para 30 variáveis físico-químicas. Ao final do estudo os autores elaboraram uma tabela, de forma resumida, com as características mais prováveis do lixiviado de aterros brasileiros. Essa composição do lixiviado dos principais aterros brasileiros está apresentada na Tabela 1 e os valores encontrados mostram as variações existentes nos diferentes aterros brasileiros.

Tabela 1 - Variação da composição de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros.

Parâmetro	**Faixa Máxima**	**Faixa Mais Provável**	**FVMP (%)**
Alcalinidade ($mgCaCO_3.L^{-1}$)	750 - 11400	750 – 7100	69
Cloreto ($mgCl.L^{-1}$)	500 - 5200	500 – 3000	72
DBO ($mgO_2.L^{-1}$)	<20 - 30000	<20 – 8600	75
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	190 - 80000	190 – 22300	83
$N_{amoniacal}$ ($mg[N\text{-}NH_3].L^{-1}$)	0,4 - 3000	0,4 – 1800	72
Ph	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
ST ($mg.L^{-1}$)	3200 - 21900	3200 – 14400	79
SST ($mg.L^{-1}$)	5 – 2800	5 – 700	68
SSV ($mg.L^{-1}$)	5 – 530	5 – 200	62

FVMP = Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis

Fonte: Adaptado de Souto e Povinelli (2007).

2.2.2 Caracterização do lixiviado

A caracterização do lixiviado pode ser realizada com o uso de parâmetros físico-químicos internacionais analisados para medir a qualidade do lixiviado são, principalmente, a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio, medida após cinco dias de incubação (DBO_5), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N-total) e amoniacal ($N\text{-}NH_3$), alcalinidade e pH (CHRISTENSEN et al., 2001).

Além desses parâmetros, comumente contidos em legislações para monitoramento no descarte, existem outros, tais como DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, distribuição de massa molar e concentração de substâncias húmicas – SH, que fornecem informações práticas para a compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando o aperfeiçoamento das tecnologias, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, consequentemente, a concepção de fluxogramas de estações de tratamento de lixiviados para a remoção de matéria orgânica (MORAVIA, 2007).

O descarte de lixiviado em um corpo receptor sem o tratamento adequado é um grave problema para o meio ambiente. Tränkler et al. (2005) comentam que o maior obstáculo para um tratamento adequado de lixiviados de aterros é a dificuldade em caracterizá-los, ou seja, em identificar e quantificar a composição destes efluentes, o que torna o tratamento difícil e oneroso.

Dentro deste contexto, Morais e Zamora (2005) ressaltam que a composição do lixiviado oriundo de aterros maduros geralmente é mais complexa do que a composição do lixiviado de um aterro novo, apresentando altas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos, assim como sais e baixa relação DBO_5/DQO.

A Tabela 2 ilustra a caracterização do lixiviado em função da idade dos resíduos depositados nos aterros, realizada por Chian et al. (1976). Neste estudo, os autores realizaram uma extensa análise de constituintes orgânicos e inorgânicos em amostras de lixiviados coletadas em aterros localizados nos Estados Unidos por meio de parâmetros como DQO, COT, DBO, por exemplo.

Tabela 2 - Caracterização do lixiviado produzido em função da idade dos resíduos.

Parâmetro	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	< 5	5 – 10	> 10
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DQO ($mg.L^{-1}$)	> 10000	4000 – 10000	< 4000
DBO_5/DQO	> 0,3	0,1 – 0,3	< 0,1
Compostos Orgânicos	80% de ácidos graxos voláteis	5 – 30% de ácidos graxos voláteis+ ácidos húmicos e Fúlvicos	Ácidos húmicos e Fúlvicos
Biodegradabilidade	Importante	Média	Baixa

Fonte: Renou et al., (2008) adaptada de Chian et al., (1976)

A partir da complexidade dos compostos encontrados no lixiviado é importante ressaltar que a sua toxicidade não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem à soma de todas as substâncias presentes, mas, sim, ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias que o compõem (REIS, 2014).

À capacidade de uma substância ser decomposta em substâncias mais simples, pela ação de micro-organismos, dá-se o nome de biodegradabilidade. Quanto maior a taxa de biodegradação, mais facilmente o lixiviado pode ser tratado biologicamente (KEWU, 2008).

A baixa biodegradabilidade comum aos diversos tipos de lixiviado, indicada pela presença de substâncias recalcitrantes – substâncias húmicas (BILA, 2000) e, consequentemente, pela baixa razão DBO_5/DQO, é discutida como sendo um dos principais problemas na aplicação de tratamentos convencionais para a degradação da matéria orgânica presente no lixiviado.

Os tratamentos convencionais, oriundos dos tratamentos de esgotos domésticos, consistem principalmente na degradação biológica dos lixiviados, dentre esses processos, destacam-se as lagoas de estabilização, lodos ativados e Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) operando em conjunto para o tratamento de lixiviados e esgotos sanitários (ZHANG, 2013). Dependendo da qualidade do lixiviado e das restrições regulamentares locais, o tratamento biológico é realizado em conjunto com tratamentos físico-químicos, tais como, a oxidação química, adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação e precipitação química (RENOU et al.,2008).

Por conter elevada concentração de matéria orgânica, que inclui as substâncias húmicas, elevada concentração de nitrogênio e salinidade, que

demostram a complexidade deste tipo de efluente, os tratamentos convencionais têm eficiência limitada quando usados para tratar o lixiviado (ZHANG, 2013). Desta forma, é relevante o desenvolvimento de técnicas de tratamento eficientes na remoção da carga poluidora do lixiviado e que sejam compatíveis com a realidade técnica e econômica dos municípios.

2.3. Substâncias Orgânicas Recalcitrantes Presentes no Lixiviado

O termo recalcitrância está associado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias na natureza. Por resistirem à biodegradação, persistem e se acumulam no ambiente. Nem sempre esses materiais são tóxicos aos micro-organismos responsáveis pelos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico dos mesmos (AMARAL, 2009).

Segundo Alves et al. (2010), a dificuldade da degradação dessas substâncias depende de vários fatores, dentre eles:

- depende da estrutura química com ausência de grupos reativos;
- depende da molécula recalcitrante poder exercer ação tóxica sobre a microflora ou inativar enzimas no processo do metabolismo celular;
- depende da capacidade da molécula de complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível para metabolização.

Geralmente a recalcitrância do lixiviado é medida de acordo com a relação DBO_5/DQO, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Nível de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) e qualidade do lixiviado

Relação DBO_5/DQO	**Biodegradabilidade**
0,3 a 0,6	Lixiviado Biodegradável Aterros Jovens
Menor que 0,2	Lixiviado pouco biodegradável Aterros estabilizados

Fonte: Fernández-Viña (2000)

Em pesquisa desenvolvida por Urase et al. (1997), os autores afirmam que, em lixiviados, a recalcitrância estaria associada à presença de compostos de elevada massa molar, com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas.

2.3.1 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica pode ser entendida como um sistema complexo de várias substâncias de natureza diversa, e que está em transformação contínua, devido a ação de fatores químicos, físicos, biológicos e inerentes ao solo e ao clima (STEVENSON, 1994). O material resultante dessa transformação é dividido em dois grandes grupos: substâncias não húmicas – SNH (aminoácidos, proteínas, ácidos graxos, dentre outros compostos orgânicos) e substâncias húmicas – SH (STEVENSON, 1994).

As substâncias húmicas podem ser definidas como uma série de polímeros amorfos de coloração amarela-marrom a preta, de massa molar relativamente alta e grupos funcionais distintos, formados durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais, por reações de oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica (STEVENSON, 1994), que constituem uma importante fração do material orgânico dissolvido nas águas naturais.

Essas macromoléculas polifuncionais alteram com frequência as suas conformações em função das interações que ocorrem entre os grupos funcionais presentes na sua estrutura. Elas possuem estruturas complexas e heterogêneas, compostas de carbono, oxigênio, hidrogênio e algumas vezes pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre (ANTUNES et al., 2005).

A Figura 4 apresenta, de forma simplificada, os estágios da decomposição da matéria orgânica no solo e a geração de substâncias húmicas em meio aquoso.

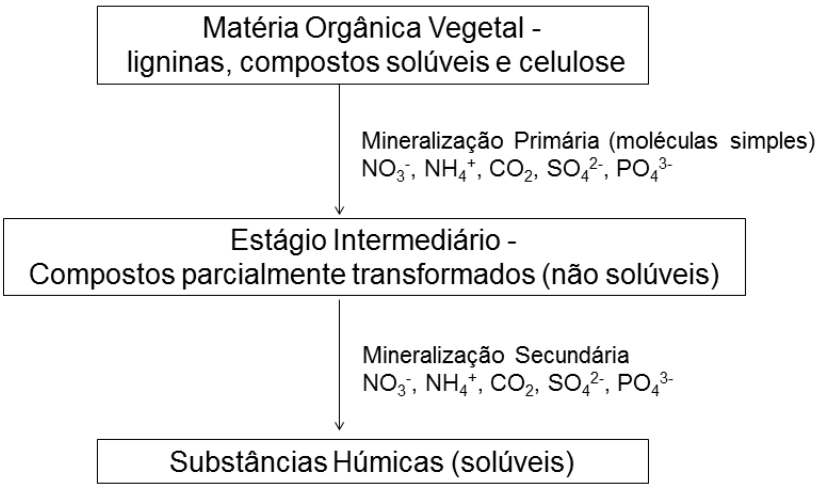


Figura 4: Estágios da decomposição da matéria orgânica no solo

Fonte: Moravia (2010).

Geralmente as SH são fracionadas em função de sua solubilidade em 3 principais frações, como mostra a Figura 5.

Figura 5: Esquema de fracionamento do material orgânico e das substâncias húmicas presentes no solo (Adaptado de ROSA, 1998).

Os termos ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU) referem-se às principais frações até hoje usadas para descrever as substâncias húmicas. Segundo Kjeldsen et al. (2002), a fração AF é aquela solúvel em meio alcalino e ácido; a fração AH é solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (pH<2) e a fração HU é insolúvel em qualquer condição de pH.

A composição média de uma unidade básica para o ácido húmico e fúlvico, presentes em solo ou água, em termos de fórmulas químicas médias, é respectivamente, $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_2$ e $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$ (adaptado de SCHNITZER e KHAN, 1978 apud SANTOS e CAMARGO, 1999). A nível estrutural, as três frações húmicas são análogas, diferindo na massa molar e na quantidade de grupos funcionais (KAWAHIGASHI, 2012).

A Tabela 4 sumariza algumas das propriedades químicas dessas três frações, mostrando que a sequência ácidos fúlvicos - ácidos húmicos – humina representa um contínuo crescente de propriedades químicas (MC BRIDE, 1994).

Tabela 4 - Propriedades químicas das diferentes frações húmicas.

Parâmetro	**Ácidos Fúlvicos**	**Ácidos Húmicos**	**Humina**
Massa Molar (Da)	640 – 5000	10000 – 100000	>100000
C (%)	42 – 47	51 – 62	> 62
O (%)	45 – 50	31 – 36	< 30
N (%)	2,0 – 4,1	3,6 – 5,5	> 5
Capacidade de troca catiônica ($cmol.kg^{-1}$)	~1400	~500	< 500

Fonte: Mc Bride (1994)

A presença dessas substâncias no lixiviado é discutida na literatura (BAE et al.,1999; KANG et al., 2002; ZOUBOULIS et al., 2003; ZOUBOULIS et al., 2004; RODRÍGUEZ et al., 2004) e pode ser constatada, no trabalho de Christensen et al. (1998). Neste estudo, os autores concluíram que da fração isolada de matéria orgânica dissolvida, os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos foram responsáveis por 10 e 60% desse total, respectivamente. Fan et al. (2006) também investigaram a presença de SH em diferentes lixiviados e verificaram que a concentração máxima, dada em porcentagem, para as amostras foi de 30 e 28%, de ácidos fúlvicos e húmicos, respectivamente.

De acordo com M. Šír et al. (2012), a matéria orgânica contida nos lixiviados de aterros de resíduos inclui, principalmente, ácidos graxos voláteis e substâncias húmicas. O conteúdo dessas duas frações orgânicas no lixiviado varia muito, dependendo da idade do aterro. Em aterros jovens, uma maior parte do carbono orgânico está presente na forma de ácidos graxos voláteis. Em aterros mais antigos, as substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) dominam a fração orgânica em até 60% (M. ŠÍR et al., 2012).

As concentrações de ácidos húmicos em lixiviados de aterros de resíduos podem aumentar de acordo com o tipo de resíduos depositados e com o tipo de disposição desses resíduos, passando da concentração de dezenas de $mg.L^{-1}$, como repostado em estudos realizados por Christensen et al. (1998); Gron et al. (1996); Wu et al. (2010), para centenas de $mg.L^{-1}$, como apresentado por Berthe et al. (2008); Liang et al. (2009).

2.3.1.1 Formação e Estrutura Molecular

Existem pelo menos quatro principais vias de formação das SH durante a decomposição dos resíduos no solo, que podem ocorrer simultaneamente, porém não com a mesma extensão e importância. O principal processo é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, formando polímeros macromoleculares de coloração mais ou menos escura e elevada massa molar (ROCHA & ROSA, 2003).

A Figura 6 esquematiza as quatro vias principais de formação das substâncias húmicas durante a decomposição dos resíduos no solo. O principal processo é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, para conduzir a polímeros macromoleculares de cor escura e massa molar elevada. As quatro vias podem ocorrer simultaneamente no solo, porém não com a mesma extensão e importância.

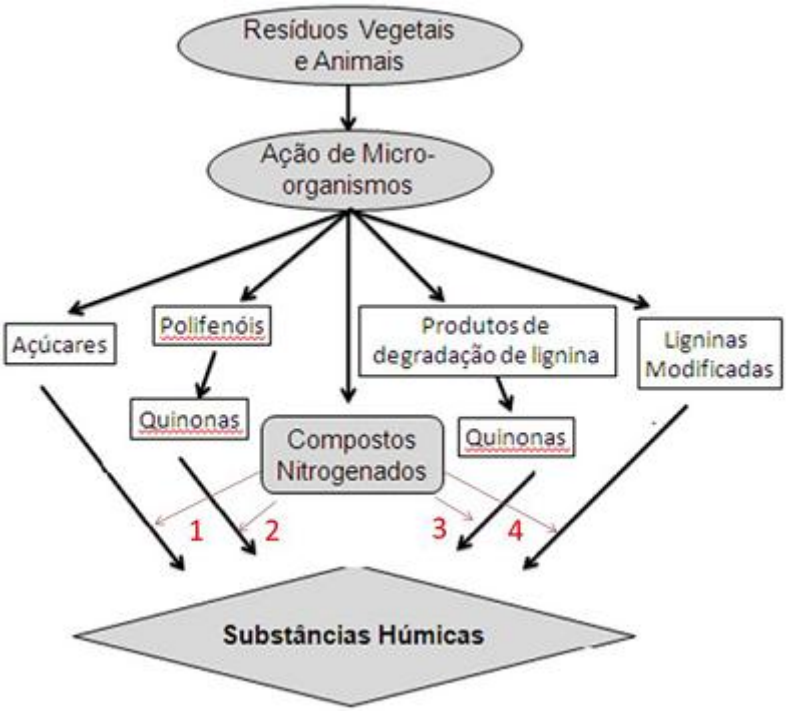


Figura 6: Principais vias propostas para a formação das substâncias húmicas pela decomposição de resíduos no solo (Adaptado de Stevenson, 1994).

De acordo com as proposições de Rocha & Rosa (2003), o mecanismo 1 representa a formação do húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre aminoácidos e açúcares formados como subprodutos da atividade microbiana. Os mecanismos 2 e 3 envolvem a participação de quinonas e, representando a teoria clássica, no mecanismo 4 as SH seriam derivadas de ligninas modificadas.

A via da lignina pode se processar predominantemente em solos mal drenados e em áreas hidromórficas, enquanto a síntese a partir de polifenóis pode ser de considerável importância para certos solos sob florestas e, em razão da rápida assimilação biológica dos açúcares, a teoria de condensação de aminoácidos é válida principalmente para meios com baixa atividade biológica (CARDOSO, TSAI & NEVES, 1992).

Os mecanismos baseados na condensação polimérica de polifenóis e quinonas têm sido os mais aceitos por pesquisadores e pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (STEVENSON, 1994).

Embora haja alguma similaridade entre as SH presentes no solo e na água, a diversidade no ambiente de formação e nos compostos de origem as faz apresentarem diferenças peculiares (ROCHA e ROSA, 2003).

Thurman & Malcolm (1981) definiram as substâncias húmicas aquáticas (SHA) como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em pH 2,0. As SHA podem ser derivadas da lixiviação e/ou erosão dos solos e transportadas aos lagos, rios e oceanos pelas águas das chuvas, pequenos cursos de água e águas subterrâneas (origem alóctone) ou derivadas dos constituintes celulares e da degradação de organismos aquáticos nativos (origem autóctone).

Ao contrário das substâncias húmicas do solo (SHT), que apresentam predominância de AH com tamanho molecular geralmente superior a 10 kDa, as substâncias húmicas aquáticas contêm quantidade apreciável de AF com tamanho molecular menor que 5 kDa (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Antunes et al. (2005) afirmam que há grandes diferenças estruturais entre substâncias húmicas de diferentes origens, como de solo, rios e mar. Na literatura existem várias propostas estruturais genéricas para as SH. Entretanto, de acordo com STEVENSON (1985) nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Provavelmente, isto ocorre não apenas por causa da complexidade e heterogeneidade estrutural das SH, mas principalmente devido à falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição.

As Figuras 7 e 8 mostram os modelos estruturais para o ácido húmico (SCHULTEN, 1995) e fúlvico (SCHNITZER, 1978), respectivamente, os quais foram propostos a partir de estudos espectroscópicos, pirólise, degradação oxidativa e microscopia eletrônica.

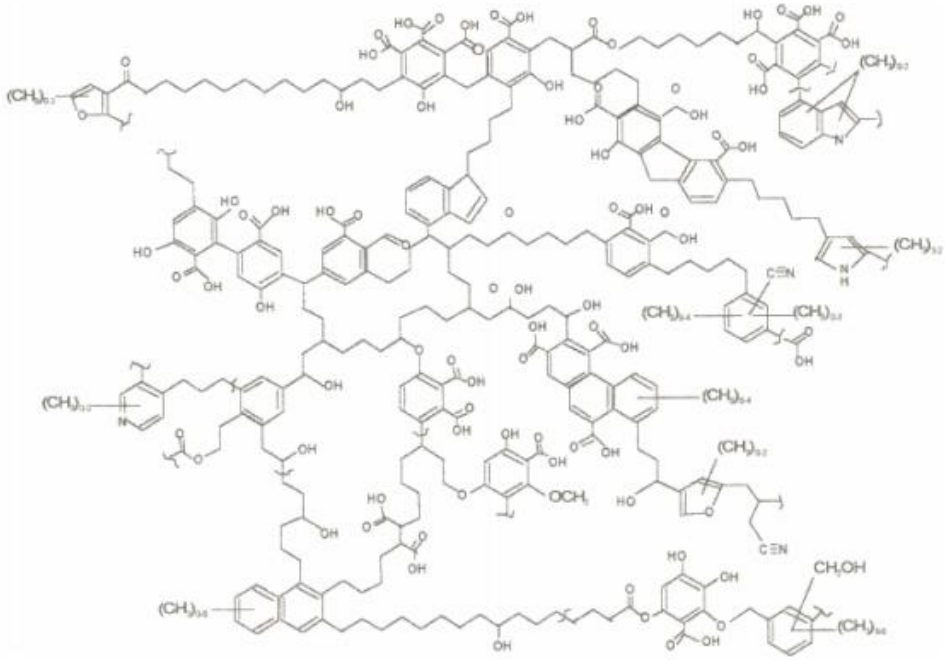


Figura 7: Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos (SCHULTEN, 1995 apud ROCHA e ROSA, 2003).

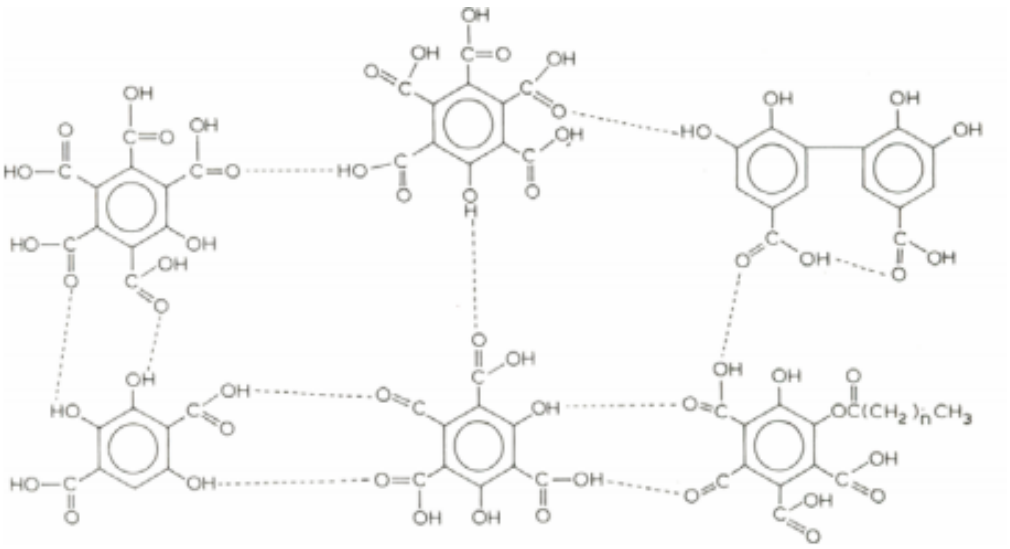


Figura 8: Estrutura hipotética dos ácidos fúlvicos (SCHNITZER, 1978 apud MORAVIA, 2010)

Estudo baseado em cromatografia e utilizando eletroforese capilar (PICCOLO et al., 2000) sugeriu um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Neste caso, as SH não possuiriam estrutura extremamente complexa e seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas.

Atualmente dois modelos tentam explicar as características observadas para as substâncias húmicas, sendo eles:

- Modelo Macromolecular: neste modelo as variações conformacionais das substâncias húmicas são similares àquelas observadas nas macromoléculas biológicas como, proteínas, polissacarídeos, ácidos nucléicos e ligninas, aleatoriamente enoveladas, como apresenta a Figura 9a (SWIFT, 1989). Schulten & Schnitzer (1997), ao analisarem a estrutura das SH, observaram a existência de "vazios" de diferentes tamanhos dentro das moléculas, onde poderiam alojar-se compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e matérias proteináceas, lipídeos, agrotóxicos e outros poluentes. Tais vazios são apresentados na Figura 9b.

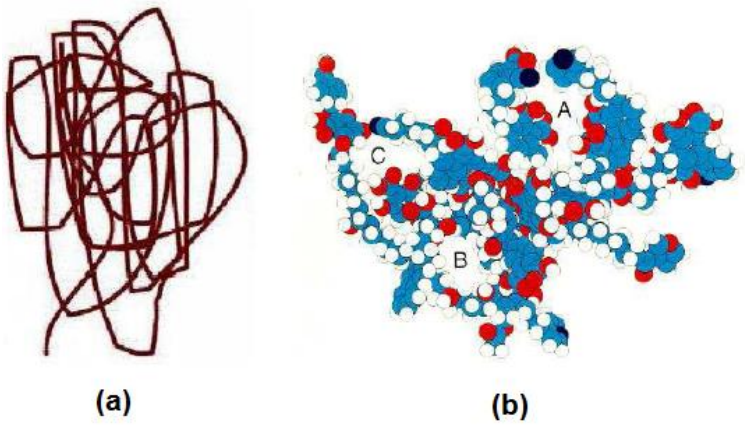


Figura 9: Modelos conceituais propostos pela teoria macromolecular: (a) moléculas das substâncias húmicas aleatoriamente enoveladas (SWIFT, 1989), e (b) ácido húmico proposto por Schulten & Schnitzer (1997), carbono=azul; oxigênio=vermelho; nitrogênio=preto e hidrogênio=branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outros compostos.

- Modelo Supramolecular: neste modelo é proposto que as substâncias húmicas em solução formem grandes agregados húmicos que são estabilizados por ligações fracas, tais como, ligações de hidrogênio e/ou interações hidrofóbicas. Esse modelo foi proposto por Conte & Piccolo (1999) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas substâncias húmicas poderiam formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres, como ilustrado na Figura 10.

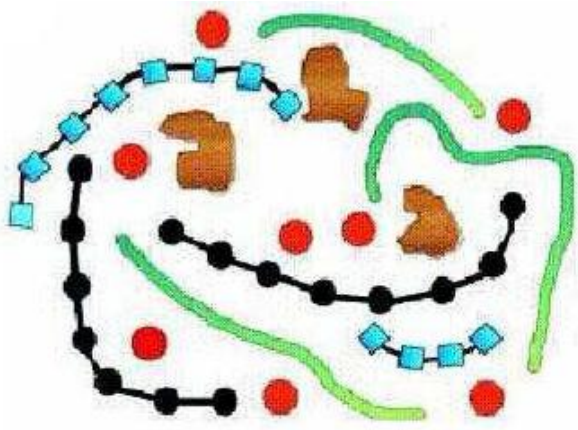


Figura 10: Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídios, as unidades

verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.

A presença de grandes quantidades de ácidos húmicos e fúlvicos no lixiviado faz com que este apresente características bem definidas, como elevada cor (MOZA et al., 1995), tensoatividade (RAUEM et al., 2002), atividade fotoquímica (MOZA et al., 1995; AGUER et al., 1996) alta capacidade de tamponamento (CHRISTENSEN et al., 2001), as quais afetam o comportamento das substâncias químicas no ambiente e modificam processos redox, solubilizando determinados metais (CALACE et al., 2001).

2.4 Quantificação das Substâncias Húmicas

Vários instrumentos analíticos e abordagens têm sido aplicadas à análise de SH, incluindo espectroscopia no infravermelho (STEVENSON, 1994), a espectroscopia de fluorescência (MOBED et al., 1996; ANTUNES et al., 2005), de ressonância magnética nuclear (PEURAVUORI et al., 2003), cromatografia de exclusão de tamanho de alto desempenho (CHIN et al., 1994) e de espectrometria de massa (MUGO et al., 2007). Com isso, uma grande quantidade de informações sobre as propriedades estruturais e funcionais da SH tornou-se disponível. Contudo, tais metodologias têm maior custo e tempo operacional. No entanto, os métodos sensíveis, viáveis economicamente e de fácil execução para a análise quantitativa e de remoção de SH do lixiviado ainda são desejáveis.

Verifica-se que os procedimentos de fracionamento aplicáveis às SH extraídas do solo são também aplicáveis às Substâncias Húmicas Aquáticas. Fracionamentos baseados em diferença de solubilidade (STEVENSON, 1982; ROSA, 1998; ROSA, ROCHA & FURLAN, 1998), tamanho molecular (SWIFT, 1996; TOWN & POWELL, 1992), densidade de carga (SENESI, MIANO & BRUNETTI, 1994), precipitações com íons metálicos e características de sorção (SWIFT, 1985) têm sido utilizados para separar SH em duas diferentes frações: ácido húmico e ácido fúlvico.

Dentre os vários métodos empregados na extração de SHA, os principais são precipitação, ultrafiltração, extração por solventes e adsorção (AIKEN, 1985; BURBA et al., 1995; ASTER et al., 1996). O Quadro 1 apresenta alguns métodos de extração mais utilizados e suas vantagens e desvantagens.

Quadro 1 – Compilação de procedimentos utilizados na extração de SH descritos na literatura.

Método	Vantagem	Desvantagem
Precipitação	-Eficaz em águas com alto teor de COD	-Ineficiente para grandes volumes de amostra
Ultrafiltração	-Fracionamento dos solutos por tamanho molecular; -Grandes volumes de amostra	-Interação com a membrana; -Entupimento da membrana
Extração com solventes	-Exclusão de sais inorgânicos	-Método lento; -Interações irreversíveis amostra/solvente
Resinas XAD (adsorção)	-Alto fator de concentração das SH (fração AF); -Maior capacidade de sorção; - Fácil eluição.	-Uso de ácidos e bases fortes alteram levemente as características químicas da matéria orgânica; -Necessário grande volume de amostra bruta para baixas concentrações de SH, como no caso das SHA.

Fonte: Rocha & Rosa (2003).

A determinação de substâncias húmicas em amostras aquosas ainda é uma medida difícil de ser realizada. Pode ser feita por meio de parâmetros substitutivos como cor verdadeira, absorbância em 254nm, entre outros (TANGERINO, 2005).

Das metodologias existentes para determinação das SH, duas serão detalhadas a seguir: método de Sheng e Lowry modificados que foram utilizados neste estudo.

2.4.1 Método de Sheng Modificado

O método espectrofotométrico/colorimétrico original foi desenvolvido por Sheng et al. (2007) e aplicado para determinar a concentração de substâncias húmicas em águas naturais. ŠÍR et al. (2012) modificaram essa metodologia a fim de quantificar as substâncias húmicas presentes em lixiviados provenientes de aterros de resíduos da região de Boêmia do Norte, República Tcheca.

A metodologia emprega a técnica espectrofotométrica proposta para determinação quantitativa de substâncias húmicas em águas naturais. Ela se baseia na ligação de um corante à moléculas de ácidos húmicos, produzindo um complexo que provoca a variação da absorbância a 630nm (SHENG et al., 2007).

De acordo com Sheng et al. (2007), uma vez que existem muitos grupos funcionais carregados negativamente sobre a superfície das SH, à pH neutro, a substância húmica poderia se ligar a corantes básicos por meio de interações eletrostáticas.

Neste estudo o corante básico utilizado foi o Azul de Toluidina (AT), cuja fórmula molecular é $C_{15}H_{16}ClN_3S$ e fórmula estrutural apresentada na Figura 11:

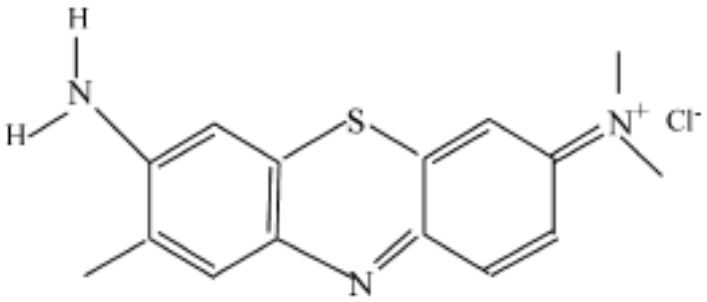


Figura 11: Fórmula estrutural do corante Azul de Toluidina (AT)

Fonte: Sheng et al., (2007).

Ainda de acordo com Sheng et al. (2007), o corante AT é carregado positivamente em solução aquosa, a pH neutro. Portanto, as espécies de AT e moléculas de SH poderiam se ligar umas as outras, de forma rápida e fortemente, por meio de interações eletrostáticas.

Em resumo, Sheng et al. (2007) relatam que o método proposto é simples e sensível. Sua precisão, sensibilidade e áreas de aplicação podem ser muito melhoradas via combinação com outras técnicas analíticas, tais como análise por injeção em fluxo.

ŠÍR et al. (2012) utilizaram a metodologia proposta por Sheng et al. (2007) para quantificar as substâncias húmicas em lixiviado, após fracionamento feito por membranas de osmose reversa. Segundo os autores, os resultados da determinação de SH nas amostras foram consistentes com aqueles medidos com os dois métodos de referência, método de Lowry modificado (FROLUND et al., 1995) e método da

Fluorescência (MOBED et al., 1996), mostrando ainda que este método de determinação foi rápido, sensível e viável.

2.4.2 Método de Lowry Modificado

O método de Lowry foi proposto primeiramente por Wu em 1922 sendo o mais utilizado para a determinação de proteínas (LOWRY, 1951). O método se baseia numa mistura de molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin Ciocalteau) que sofre redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador Cu^{+2} e produz um composto com absorção máxima em 750 nm. Os aminoácidos cromógenos são tirosina e triptofano. O desenvolvimento da cor do ensaio parece ser bastante estável até 4 horas após a adição do reagente de Folin-Ciocalteau (POMORY, 2008).

O método de Lowry é altamente sensível, apresenta uma melhor exatidão em relação a outros métodos, requer menor quantidade de amostras e, dependendo do caso, é menos suscetível a alguns tipos de interferentes (ZAIA, 1999). Apesar dessas vantagens, o método apresenta longo tempo de análise e possui absortividade específica altamente variável para diferentes proteínas (LOWRY, 1951).

O método de Lowry modificado é baseado no procedimento de Petterson (1977), otimizado para microdosagens. Baseia-se na interação das proteínas com o reagente fenol e cobre em condições alcalinas. A reação colorimétrica envolve oxidação na presença de cobre, de aminoácidos aromáticos por um reagente heteropolifosfato (fosfotungístico-fosfomolibídico), desenvolvendo uma cor azul que é medida em um colorímetro e comparada a uma curva padrão.

Neste tipo de quantificação, a determinação da concentração de substâncias húmicas em amostra de lixiviado, baseia-se no método de Lowry para proteínas modificado. Assim como as proteínas, as substâncias húmicas reagem com o reagente Folin-Ciocalteau (mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico) que sofre redução em meio alcalino e na presença do catalisador cobre (II), devido aos grupos fenólicos presentes. Porém a adição de $CuSO_4$ não interfere na cor final, ao contrário do que ocorre com as proteínas, sendo produzido um composto azul claro, com absorbância máxima no comprimento de onda de 750 nm (FROLUND et al., 1995).

Frolund et al. (1995) observaram uma redução de absorbância em torno de 20% para a curva padrão construída para a proteína soro albumina bovina (BSA) quando medida sem a adição de $CuSO_4$; e não observaram redução de absorbância

para a curva construída para as substâncias húmicas quando empregado ácido húmico comercial como padrão.

O método empregado, portanto, para a quantificação de substâncias húmicas, consiste na execução do método de Lowry com e sem a adição de $CuSO_4$, em que a interferência da cor no ensaio sem a adição de $CuSO_4$ é atribuída principalmente às substâncias húmicas.

Moravia (2010) introduziu o método de Lowry modificado no grupo de pesquisa de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), sendo também inserido no Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB5 (Lange et al., 2009). Nas pesquisas desenvolvidas na UFMG, Moravia (2010) determinou a concentração de substâncias húmicas do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) da cidade de Belo Horizonte/MG, com emprego do método de Lowry modificado.

2. 5 Fracionamento das SH Utilizando Resinas

Na década de 70, vários adsorventes inorgânicos foram utilizados para a extração das SHA, como o carvão ativado, alumina, sílica gel, carbonato de cálcio, etc. Porém a taxa de recuperação era baixa devido à dificuldade de eluição e possíveis alterações químicas das SH (AIKEN, 1988).

A definição de substâncias húmicas aquáticas (SHA) está baseada em métodos cromatográficos de extração. De acordo com Thurman et al. (1981) apud Sargentini Junior (2000), as SHA são a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido (COD) em pH 2,0 e adsorvente em coluna de resina XAD-8, não iônica, macroporosa (0,25 µm), contendo éster de metil metacrilato, com valores elevados de coeficiente de distribuição.

Processos nos quais se utilizam resinas têm por objetivo separar e/ou extrair essas substâncias recalcitrantes. Nesse procedimento, as resinas, como a XAD-8, são previamente purificadas, as amostras são filtradas em sistema de filtração a vácuo e, por gravidade, percolam-se as amostras através das colunas empacotadas com as resinas.

As resinas à base de estireno de polivinilbenzeno (XAD-1, XAD-2 e XAD-4), apresentam menor facilidade de eluição das substâncias húmicas que as resinas a base de éster acrílico (XAD-7 e XAD-8). Essas são as mais hidrofílicas da série e têm maior capacidade adsorvente, principalmente por apresentarem área superficial elevada (AIKEN, 1988).

A fração extraída de carbono orgânico total em uma amostra depende do tipo de resina utilizada e da quantidade de amostra e do eluente utilizado. Em geral, a adsorção dos ácidos orgânicos é determinada pela solubilidade do soluto, pH da solução e hidrofobicidade. Em baixos valores de pH, os ácidos fracos são protonados e adsorvidos na resina; em pH elevados, os ácidos são ionizados e a dessorção é favorecida (AIKEN, 1988).

O método referenciado mundialmente para isolamento das SH por XAD-8 foi proposto pelo grupo de pesquisa do United States Geological Survey (THURMAN & MALCOLM, 1981). Desde então, vários pesquisadores aperfeiçoaram e testaram este método para melhorar a eficiência de recuperação e pureza da MOD, com uso das resinas XAD-8 e XAD-4 (MALCOLM & MACCARTHY, 1992; CROUÉ et al., 1999; CANG et al., 2000; GOSLAN et al., 2002; WEI et al., 2008).

CHOW et al. (2005) apresentam uma revisão da literatura a respeito do fracionamento das SHA utilizando as resinas XAD-4 e XAD-8. A resina XAD-8 adsorve os ácidos hidrofóbicos da fração húmica e os ácidos transfílicos da fração não-húmica a pH 2,0, e são eluídos com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a pH 13 (AIKEN et al., 1992). As frações hidrofóbicas neutras e transfílicas neutras são adsorvidas nas resinas XAD-8 e XAD-4, mas não são dessorvidas durante a eluição com NaOH, sendo extraídas, então, por solventes orgânicos como a acetonitrila (AIKEN et al., 1992).

A fração hidrofóbica da matéria orgânica dissolvida ou fração húmica é a parcela que é sorvida na resina XAD-8 em pH 2,0; a parcela que não é adsorvida é denominada de fração hidrofílica ou não-húmicas (LEENHEER e CROUE, 2003).

Os ácidos hidrofóbicos contêm grupos carboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos e fenólicos. Os ácidos transfílicos contêm menor caráter aromático, mas possuem elevado conteúdo de oxigênio e nitrogênio. São compostos por ácidos fortes, ácidos orgânicos e ácidos alifáticos (AIKEN et al., 1992)

Resinas poliméricas XAD têm sido empregadas como sorventes para a remoção de compostos orgânicos presentes em águas naturais, salobras, efluentes industriais, efluentes de aterro de resíduos, água de chuva, entre outros (LI, 2002).

Ferreira (2013) estudou a extração das SH utilizando resina Amberlite XAD-8, do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário de Bigorne, em Portugal, baseando-se na metodologia proposta por Thurman e Malcolm (1981). A autora, após fracionamento e quantificação do lixiviado, verificou que as frações de AH representavam entre 6% e 15% do carbono orgânico total, enquanto as frações de AF encontravam-se entre 85% e 94% em diferentes amostras de lixiviado.

Estudos foram realizados visando a quantificação e o fracionamento da matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de diferentes aterros de resíduos sólidos. A Tabela 5 apresenta o resumo desses trabalhos.

Tabela 5 – Resumo de estudos de quantificação e fracionamento de SH de lixiviados de aterros de resíduos sólidos

Origem do Lixiviado	**Concentração de SH**	**Metodologia - Fracionamento**	**Metodologia - Quantificação**	**Fonte**
CTRS de Belo Horizonte	SH= 1076mg.L^{-1}	Separação por membranas	Lowry modificado	Moravia (2010)
A. Sanitário de Bigorne, Portugal	SH= 1784mg.L^{-1}	Resinas XAD-8	Determinação por COT	Ferreira (2013)
A. Metropolitano de Gramacho (RJ)	SH= 2522mg.L^{-1}	-	Lowry Modificado	Teixeira (2014)
CTR Macaúbas, BH/MG	SH= 1639mg.L^{-1}	-	Lowry Modificado	Magalhães (2014)
A. Metropolitano de Gramacho(RJ)	SH= 856mg.L^{-1}	-	Lowry Modificado	Mansur (2015)
A. Sanitário de Seropédica (RJ)	SH= 3242mg.L^{-1} AH=70% AF= 27%	Resinas XAD-8	Lowry Modificado	França (2016)
A. de Nova Iguaçu (RJ)	SH= 1615mg.L^{-1} AH=62% AF= 37%	Resinas XAD-8	Lowry Modificado	França (2016)
Lixão da Marambaia (RJ)	SH= 1449mg.L^{-1} AH=58% AF= 39%	Resinas XAD-8	Lowry Modificado	França (2016)

2.6 Processos de Tratamento de Lixiviados

Dentre os processos empregados no tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos, destacam-se os processos biológicos (lagoas de estabilização, lodos ativados e filtros biológicos) e os processos físico-químicos (oxidação química, adsorção em carvão ativado, coagulação/floculação e precipitação química) (RENOU et al., 2008).

Para o lixiviado de aterro sanitário, as opções de tratamento disponíveis são geralmente as mesmas destinadas a efluentes industriais, incluindo tratamentos de natureza física, química e biológica ou a combinação de duas ou mais técnicas. O tipo de tratamento mais utilizado, em geral, é o biológico, principalmente devido ao seu baixo custo (TATSI et al., 2003).

Uma alternativa utilizada quando se verifica a diminuição da eficácia dos métodos de tratamento biológicos, causados pela redução da biodegradabilidade do lixiviado em casos de aterros antigos, são os métodos físico-químicos como coagulação/floculação, oxidação química, adsorção e sistemas com membranas, ou ainda o uso dos processos oxidativos avançados, dentre eles a ozonização e o processo Fenton (SINGH, 2012).

Dentre os tratamentos capazes de promover a remoção e a degradação da matéria poluente refratária dos lixiviados, reduzindo significativamente seu potencial poluidor, destacam-se, neste trabalho, o uso do processo físico-químico de coagulação/floculação e o processo oxidativo avançado de Fenton.

2.6.1 Processo de Coagulação/Floculação

O processo de coagulação é a desestabilização das partículas coloidais pela ação do agente coagulante, que é empregado imediatamente antes do processo de floculação, e que promove a aglomeração dessas partículas por meio de agitação suave, porém completa, para facilitar o contato dos flocos uns com os outros, formando flocos maiores, mais suscetíveis à sedimentação (METCALF & EDDY, 2003). O papel do coagulante é desestabilizar a suspensão coloidal reduzindo todas as forças atrativas, reduzindo a barreira de energia e assim, permitir a agregação das partículas coloidais (KAWAHIGASHI, 2012).

Segundo Di Bernardo (2005), o processo de coagulação/floculação é resultado de dois fenômenos. A coagulação é um fenômeno químico e consiste de reações de hidrólise do agente coagulante, produzindo partículas de carga positiva. A floculação é

um fenômeno puramente físico que consiste do choque entre as partículas coaguladas e as impurezas, que apresentam carga negativa, ocorrendo uma neutralização das cargas e a formação de partículas de maior volume e densidade.

As partículas coloidais, as substâncias húmicas e micro-organismos em geral possuem carga negativa, impedindo a aproximação umas das outras. Para que essa aproximação ocorra, é necessário alterar a força iônica do meio com a adição de sais metálicos ou também polímeros, caracterizando o processo de coagulação química (Di Bernardo, 2005).

Para favorecer a coagulação são usados íons de alta valência (Fe^{3+} e Al^{3+}), pois quanto maior a valência do íon maior será a sua capacidade de coagulação. As partículas formadas na coagulação possuem tamanho da ordem de 1µm, porém sob lenta agitação essas partículas tendem a se aglomerar formando flocos visíveis. Um fator físico muito importante para a formação dos flocos é a velocidade moderada proporcionada pela agitação mecânica do meio, pois turbulência maior pode provocar a ruptura dos flocos em partículas menores que são de difícil decantação, dificultando a sua remoção (MARTINS, 2010).

De acordo com estudos desenvolvidos por Libânio (2008), são duas as etapas do processo de coagulação/floculação. Na etapa de mistura rápida e Hidrólise é requerida elevada energia. A hidrólise ocorre quando íons férricos (no caso do coagulante cloreto férrico) formam fortes ligações com átomos de oxigênio, coordenando moléculas de água e liberando átomos de hidrogênio (íons H^+), acarretando redução do valor de pH da solução, como apresentado na Reação 1. Os produtos gerados são as espécies de ferro hidrolisadas. Quando ocorre o contato das espécies hidrolisadas com os contaminantes presentes, estas causam sua desestabilização. Esta etapa está relacionada com a dosagem de coagulante e o pH de coagulação.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl \quad (1)$$

Na etapa de mistura lenta é requerida baixa energia. Ocorre quando as partículas desestabilizadas se aproximam e colidem, e há a formação dos flocos (floculação), que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração.

Existem cinco variáveis que influenciam diretamente na eficiência do processo de coagulação (LIBÂNIO, 2005):

a) Tipo de coagulante: A principal característica para um coagulante consiste em sua capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas, capazes de desestabilizar ou envolver as partículas coloidais e suspensas. A escolha do coagulante deve estar de acordo com o tipo de poluente que se deseja remover. Em

geral, os coagulantes são selecionados por sua capacidade de agregação (formação do floco), por sua excelente sedimentabilidade do lodo e por apresentarem custo relativamente baixo.

b) Concentração do coagulante: a eficiência de remoção de matéria orgânica aumenta com o aumento da dosagem de coagulante até se atingir um valor ótimo, a partir do qual a remoção tende a estabilizar ou diminuir. Essa diminuição se atribui ao fato de que houve a desestabilização de partículas coloidais quando a dosagem de coagulante excedeu o valor ótimo.

c) Velocidade de mistura rápida: É importante garantir a homogeneização do coagulante no efluente, processo que exige alta turbulência ao sistema, para impedir que as espécies hidrolisadas se combinem mutuamente nos pontos de maior concentração de coagulante. Se isto ocorre, há maior gasto de coagulante para alcançar a desestabilização dos coloides e/ou menor formação de flocos.

d) pH da solução: O valor do pH do processo tem importante papel no tipo de espécie hidrolisada que estará presente em solução.

e) Natureza e distribuição dos tamanhos de partículas: Os poluentes presentes no lixiviado, em razão de sua natureza e dimensões, podem se apresentar na forma coloidal, suspensa ou dissolvida. A predominância de uma destas características influencia o processo de coagulação, seja na dosagem de coagulante, seja no valor do pH de coagulação.

Segundo Kawahigashi (2012), o processo físico-químico de coagulação/floculação é eficiente na remoção de turbidez orgânica ou inorgânica que pode sedimentar rapidamente, remoção de cor verdadeira ou aparente, remoção de matéria orgânica recalcitrante, eliminação de bactérias, vírus e organismos patogênicos suscetíveis de serem separados por coagulação.

Na remoção de matéria orgânica recalcitrante, como as substâncias húmicas, mediante o uso de sais de ferro e alumínio, a coagulação pode ocorrer de duas formas. A primeira consiste no arraste destas substâncias com os hidróxidos de alumínio ou ferro precipitados, principalmente quando se apresentam valores de pH maiores, e que utilizam dosagens de coagulante maiores. A segunda envolve a neutralização de cargas mediante a formação de humatos e fulvatos de alumínio ou ferro insolúveis, os quais prevalecem quando os valores de pH são ácidos e as dosagens de coagulante são menores (YAN et al., 2008).

A coagulação realizada pelo arraste produz flocos com melhores características de sedimentabilidade, que são facilmente removíveis nos

sedimentadores. Com esse mecanismo é conveniente ter-se o processo completo de coagulação, floculação e sedimentação (LEAL, 2013).

2.6.1.1 Coagulante Cloreto Férrico

De acordo com Franco (2009), o cloreto férrico ($FeCl_3$) é amplamente utilizado no tratamento de efluentes. A coagulação decorrente do cloreto férrico ocorre por meio de mecanismos de varredura, ou seja, não existe relação estequiométrica entre a área superficial da partícula e a dosagem de coagulante (LIBÂNIO, 2008).

Para o cloreto férrico, a maior efetividade no processo de remoção acontece quando o pH encontra-se entre os valores de 4,0 e 5,0, por proporcionar a formação de flocos maiores e mais pesados os polímeros e hidróxidos colaboram auxiliando os processos de coagulação. A quantidade e o tipo do produto coagulante normalmente são definidos de forma experimental (MANCUSO & SANTOS, 2003).

Quando o produto coagulante é adicionado ao efluente a ser tratado ocorre a hidrólise do cloreto férrico, logo os complexos de ferro adquirem cargas positivas. Os sólidos suspensos na água unem-se aos complexos férricos resultando na coagulação e neutralização dos sedimentos que possuem cargas negativas (FRANCO, 2013).

A solubilidade de várias espécies mononucleares de ferro (III) é ilustrada no diagrama apresentado na Figura 12, no qual a o log da concentração molar de ferro ($mol.L^{-1}$) é plotada em função do pH.

As linhas mais espessas representam a concentração total aproximada de ferro solúvel após a precipitação de $Fe(OH)_3$. Conforme ilustrado, a região de operação para a precipitação de ferro ($Fe(OH)_3$) situa-se entre pH 7 e 9 com solubilidade mínima em pH 8,0. No diagrama são ilustrados os mecanismos de coagulação. A área de adsorção-desestabilização corresponde aproximadamente a região de dosagem de coagulante e pH em sistemas de tratamento de água. (SANTOS, 2008).

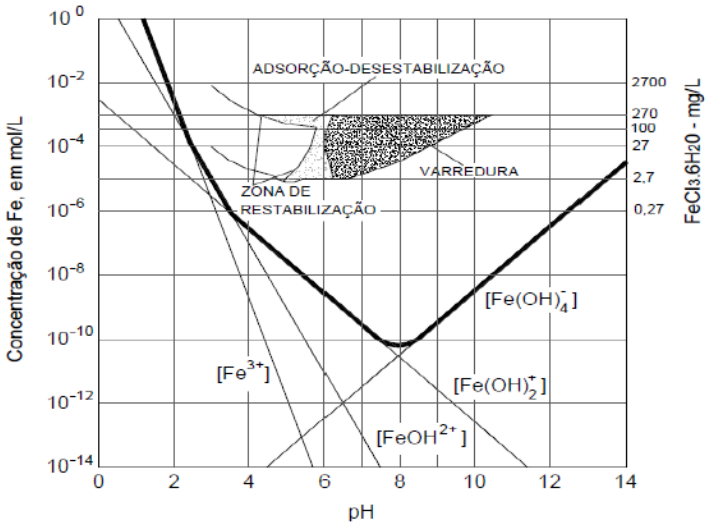


Figura 12: Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação. (JOHN E AMIRTHARAJAH, 1983).

O diagrama de solubilidade do metal ferro mostra as regiões de predominância de cada espécie química que o ferro pode formar quando está em solução em função do pH do meio. Cada linha que se observa no gráfico representa o equilíbrio entre o $Fe(OH)_3$, que é sólido e insolúvel, e um determinado íon de ferro solúvel em solução $(Fe)^{3+}$ ou $Fe(OH)^{2+}$ ou $Fe(OH)^{+}$ ou $Fe(OH)^{4-}$. Quando o sistema está em cima da linha coexistem o $Fe(OH)_3$ insolúvel e o determinado íon de ferro. Esta linha separa duas áreas, em uma delas predomina o íon de ferro solúvel e na outra o $Fe(OH)_3$ insolúvel.

Por exemplo, considerando apenas o equilíbrio entre as espécies $Fe(OH)_3$ e a espécie Fe^{3+}, representado pela Reação 2 a seguir, em cima da linha as duas espécies coexistem e estão em equilíbrio, a área a esquerda da linha (pH menor do que o pH de equilíbrio) a espécie que predomina é o íon solúvel Fe^{3+} e à direita da linha (pH maior do que o pH de equilíbrio) a espécie que predomina no sistema é o $Fe(OH)_3$, sólido e insolúvel. A linha reta que separa as duas áreas representa os valores de concentração de Fe^{3+} em equilíbrio com $Fe(OH)_3$ (s) para diferentes valores de pH de 0-14. Estes valores de concentração de ferro são calculados a partir da expressão da constante de equilíbrio do sistema. Agora, considerando os equilíbrios entre o $Fe(OH)_3$ e os íons solúveis $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}$ e $Fe(OH)_4^-$, representados pelas Reações 3, 4 e 6 e realizando a mesma análise que foi feita no caso do equilíbrio representado pela Reação 1 pode-se obter os valores de concentração de cada espécie de ferro solúvel quando está em equilíbrio com o $Fe(OH)_3$ (s) e as linhas de equilíbrio que compõem o diagrama de solubilidade do ferro. A área de predominância da espécie $Fe(OH)_3$ está delimitada pelas linhas que representam o equilíbrio entre as diferentes espécies iônicas solúveis de ferro e o $Fe(OH)_3$. Dentro desta área

predomina o ferro precipitado como $Fe(OH)_3$ e fora dela o ferro está solúvel em uma das formas solúveis vistas anteriormente.

Como se pode observar a solubilidade do ferro diminui na medida que o pH aumenta até um valor de pH igual a 8, uma vez que o aumento do pH favorece a formação do $Fe(OH)_3$ com relação as espécies Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}$. No entanto, acima deste valor de pH começa a aumentar a solubilidade do ferro, uma vez que se favorece a formação da espécie $Fe(OH)_4^-$.

A seguir, são listadas as reações de hidrólise correspondentes ao cloreto férrico em meio aquoso de acordo com MetCalf&Eddy (2003).

$$Fe(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \leftrightarrow Fe^{3+}(aq) + 3H_2O \quad (2)$$

$$Fe(OH)_3(s) + 2H^+(aq) \leftrightarrow Fe(OH)^{2+}(aq) + 2H_2O \quad (3)$$

$$Fe(OH)_3(s) + H^+(aq) \leftrightarrow Fe(OH)^{+}(aq) + 2H_2O \quad (4)$$

$$Fe(OH)_3(s) \leftrightarrow Fe(OH)_3(aq) \quad (5)$$

$$Fe(OH)_3(s) + H_2O(l) \leftrightarrow Fe(OH)_4^-(aq) + H^+(aq) \quad (6)$$

Geralmente, a técnica de coagulação-floculação utilizando $FeCl_3$ é efetiva para remover compostos orgânicos e metais pesados, levando à melhora na remoção da DQO. A desvantagem desta técnica inclui o alto custo operacional devido ao alto consumo de reagentes químicos, a geração de lodo e controle de pH (KURNIAWAN, 2005).

2.6.1.2 Coagulação/Floculação Aplicada ao Tratamento de Lixiviado

De acordo com o trabalho de Amokrane et al. (1997), os sais de ferro tendem a ser mais eficientes do que os sais de alumínio estudados como coagulantes no tratamento de lixiviado. O percentual de remoção de DQO obtido para lixiviados de aterros jovens é baixo (10 a 25%), enquanto que para lixiviados de aterros estabilizados (recalcitrantes) pode-se remover de 50 a 65% da DQO.

Aziz et al. (2006) testaram a influência de diferentes dosagens de coagulante para remoção de cor a diferentes valores de pH para lixiviado de aterro. Nos ensaios realizados pelos autores, foram analisados os coagulantes, cloreto férrico, sulfato de alumínio e sulfato ferroso. A melhor eficiência foi para o cloreto férrico com a concentração 800 mg de $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ com o pH igual a 4,0.

Silva (2009) estudou a combinação de processos no tratamento do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho, englobando a remoção da amônia e de substâncias recalcitrantes, visando ao aumento da sua biodegradabilidade. Foram empregadas duas rotas de tratamento: a primeira rota proposta baseava-se na

remoção da amônia seguida pelo ensaio de tratabilidade biológica e, a segunda, baseava-se na remoção da amônia, Fenton e tratamento biológico. Os resultados obtidos com o Reativo de Fenton mostraram que, durante a reação, o processo mais atuante era de coagulação e não de oxidação. Segundo a autora, resultados mais satisfatórios foram obtidos no processo de coagulação/floculação com cloreto férrico hexahidratado uma vez que a remoção da DQO atingiu a ordem de 80%, permitindo remoção de grande parte da cor e a relação DBO/DQO aumentou de 0,2 para 0,4

Liu et al. (2012) compararam a eficiência dos coagulantes cloreto férrico (1000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$), sulfato ferroso (1200 mg$FeSO_4.6H_2O.L^{-1}$) e sulfato poliférrico (800 mg$Fe_2(SO_4)_3.6H_2O.L^{-1}$), na remoção de matéria orgânica do lixiviado proveniente do aterro Mi-Feng, localizado na China. O cloreto férrico hexahidratado apresentou a maior eficiência de remoção para os parâmetros físico-químicos DQO (68%) e Turbidez (98,85%).

Em estudo realizado por Ferreira (2013), foi avaliada a eficiência de três diferentes coagulantes - cloreto férrico, sulfato de alumínio, Tanfloc (coagulante/ floculante natural) - no processo de coagulação/floculação de lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó. O coagulante cloreto férrico hexahidratado foi o que apresentou a melhor eficiência para a concentração de 1500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e com o pH igual a 5,0. A eficiência na remoção de DQO e absorbância (254nm) foram de 59,9% e 72,9%, respectivamente.

Teixeira (2014), ao utilizar o processo de coagulação/floculação (1200 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$) para remover substâncias húmicas do Aterro Metropolitano de Gramacho, também alcançou resultados significativos de 70% de remoção de SH nesse efluente, cuja concentração passou de 2522 mg$SH.L^{-1}$ no lixiviado bruto para 754 mg$SH.L^{-1}$ no lixiviado tratado.

Como pode ser observado, vários pesquisadores estudaram a remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de diferentes aterros de resíduos por coagulação-floculação, utilizando cloreto férrico como coagulante. A Tabela 6 apresenta o resumo desses trabalhos.

Tabela 6 – Resumo de alguns trabalhos realizados nos últimos dez anos que utilizaram o processo de coagulação/floculação para remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados de diferentes aterros de resíduos.

Aterro/ Localização	**DQO ($mg.L^{-1}$)**	**Dosagem ($mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$)**	**ER (%)**	**Fonte**
La Zoreda/ Espanha	DQO: 19250	500	60%	Maranón et al., (2008)
Municipal/ Eslovênia	DQO: 1200	1000	54%	Gotvajn et al., (2009)
Gramacho/RJ	DQO: 2460	1400	53%	Cheibub et al., (2010)
Nova Iguaçu/ RJ	DQO: 8560	950	54%	Telles (2010)
ShuangKou/ China	DQO: 2817	600	68%	Li et al., (2010)
Londrina/PR	DQO: 2264	400	81%	Felici et al., (2011)
Porto Alegre/ RS	DQO: 4798	1100	63%	Gewehr (2012)
Londrina/PR	DQO: 2450	1200	84%	Castro (2012)
MiFeng/China	DQO: 2630	1000	68%	Liu et al., (2012)
Bangu/RJ	DQO: 2022	500	60%	Ferreira (2013)
Caxias/RJ	DQO: 2248	1200	85%	Teixeira (2014)
Volta Redonda/RJ	DQO: 5875	500	26%	Vasconcelos (2014)

Como apresentado na tabela anterior, o processo de coagulação/floculação é uma tecnologia eficiente, capaz de alcançar remoções superiores a 60% para lixiviados provenientes de aterros nacionais e internacionais.

2.6.2 Processos Oxidativos Avançados – POA

A oxidação química geralmente se refere ao uso de agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), permanganato (MnO_4^-) e mesmo o oxigênio (O_2) para o tratamento de efluentes (ECKENFELDER, 1989). Tal oxidação ocorre quando elétrons são removidos de uma molécula, elevando seu número de oxidação. Em grande parte dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos é de cinética lenta, sendo necessária a adição de catalisadores (ECKENFELDER, 1989).

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila (•OH), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres (•OH) formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O, ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de outras técnicas de tratamento físico-químico ou biológico (Moravia, 2011).

Existem várias formas de produzir o radical hidroxila, sendo os mais extensivamente estudados: fotocatálise heterogênea, processos baseados no reagente de Fenton, sistemas do tipo UV/H_2O_2, processos fotoeletroquímicos e processos baseados nas reações com ozônio. Dentre as formas citadas, o processo Fenton será analisado neste estudo.

2.6.2.1. Processo Fenton

Um dos POAs mais estudados consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2, conhecida como a reação de Fenton.

A reação Fenton é definida como a geração catalítica de radicais hidroxil, que possuem elevado potencial de oxi-redução e assim, atacam indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional, a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em meio ácido, gerando CO_2, H_2O e sais inorgânicos como produto final de sua reação (METCALF & EDDY, 2003).

De acordo com Zhang et al. (2013), as variáveis consideradas mais importantes para o estudo do sistema Fenton são pH e dosagem de ferro e peróxido de hidrogênio. Essas variáveis influenciam não só na eficiência do processo Fenton, mas também influenciam umas nas outras. Isso ocorre porque em valores de pH em meio ácido, próximo a 4,0, são considerados como ideais para as reações do tipo

Fenton em virtude de vários fatores como, por exemplo, a estabilidade dos reagentes empregados (ferro e peróxido). Tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido, evitando a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis $Fe(OH)_3$, que tem baixa atividade e praticamente não reagem com peróxido de hidrogênio (NEYENS & BAEYENS, 2003). Em pH alcalino, o H_2O_2 é instável podendo ser decomposto em oxigênio e água e seu potencial de oxidação diminui (LANGE et al., 2006).

A reação de Fenton promove a geração de radicais hidroxila, os quais, têm alto poder oxidante. O radical hidroxila é um agente com elevado potencial de oxidação (E^o igual a 2,8 V), extremamente reativo e de pouca seletividade, que o torna capaz de atacar uma diversidade de moléculas orgânicas (TELL et al., 2011). A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado por uma sequência de reações químicas (HASSEMER, 2006).

O Processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila. O Fe^{3+} produzido reage com o peróxido e o radical $HO^{\bullet}$ que leva a regeneração de Fe^{2+}, sendo também possível reagir com radicais orgânicos intermediários, realimentando parte do processo. Este conjunto de reações caracteriza o processo de reativo de Fenton como pode ser visto nas Reações 7-14 (PACHECO, 2004).

As Reações 7 a 10 mostram de forma simplificada o mecanismo de reação da decomposição catalítica do H_2O_2 por sais de ferro, em meio ácido (DENG et al., 2006). O íon ferroso (Fe^{2+}) inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2, resultando na geração de radicais hidroxila (ARAUJO et al., 2011), como pode ser observado na Reação 7 . Esta reação é conhecida como reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram durante o processo.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad (7)$$

$$RH + OH^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad (8)$$

$$R^{\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (9)$$

$$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (10)$$

Outras reações secundárias, que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso, são representadas pelas Reações 11 a 14.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\cdot} \quad (11)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (12)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-} \quad (13)$$

$$H_2O_2 + HO^{\cdot} \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (14)$$

A reação de íons férricos com peróxido de hidrogênio, apresentada na Reação 11, constitui o início de um processo conhecido como reação tipo Fenton (Fenton-like), pois permite a regeneração dos íons ferrosos, contribuindo indiretamente para o aporte de radicais hidroperoxila (MORAVIA, 2011).

As reações apresentadas nas Reações 12 e 13 indicam a regeneração do Fe^{2+} no ciclo catalítico, o que dá sustentabilidade ao processo. Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+}, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro (MORAVIA, 2011). A Reação 14 representa o sequestro de radicais hidroxila por parte do peróxido de hidrogênio, geralmente quando este se apresenta em concentrações excessivas, o que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes (VASCONCELOS, 2014).

Para que o processo de tratamento utilizando Fenton tenha bons resultados é necessário que se mantenha o pH em torno de 3,0 e que se controle a quantidade de peróxido e íons ferrosos, pois o excesso pode fazer com que os radicais hidroxila sejam capturados (DEZOTTI, 2008).

O reagente de Fenton possui excelente eficiência quando utilizado no tratamento de efluentes. O peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso utilizados no processo possuem baixo custo e os produtos finais de reação são: água, oxigênio e hidróxido de ferro (VASCONCELOS, 2014).

2.6.2.2 Processo Fenton Aplicado ao Tratamento de Lixiviado

Em ensaios realizados por Santos & Coelho (2003), o processo Fenton foi realizado a 25°C, pH igual a 3, em amostras do aterro de Uberlândia, Minas Gerais. A homogeneização do meio reacional era feita com o auxílio de um agitador magnético por 30 min. Com a reação de Fenton foram alcançadas remoções de DQO de 22% e 50%, para as amostras com razão DBO_5/DQO iguais a 0,48 e 0,13, respectivamente. Os autores notaram que o excesso de Fe^{2+} pode resultar na formação de complexo ferro-peróxidos, que levam à formação de radicais hidroperoxila, de reatividade menor que o radical hidroxila.

Em outro estudo (DI LACONI et al., 2006), utilizou-se a razão mássica Fe^{2+}/H_2O_2 de 1/3 e pH igual a 3, obteve-se a remoção de 85% da DQO de um lixiviado municipal.

Estudo realizado por Gotvajn et al. (2008) alcançou 86 % de remoção da DQO utilizando Reativo de Fenton, além disso, a biodegradabilidade aumentou e a toxicidade reduziu. As condições do ensaio foram pH igual a 4,0, razão mássica Fe^{2+}/H_2O_2 de 1/10 e tempo de 30 minutos. A temperatura foi mantida entre 40/50ºC.

Zhang et al. (2013) estudaram o lixiviado proveniente de um aterro em Wuhan, China. Nas condições ótimas pH igual a 3,0, razão mássica Fe^{2+}/H_2O_2 de 1/12 e tempo de 120 minutos, os autores obtiveram 63% de remoção do parâmetro DQO.

Melhores resultados foram alcançados por Vasconcelos (2014), que ao tratar o lixiviado proveniente de um lixão em Volta Redonda-RJ, consegui remover 78% da DQO inicial de 5875 $mgO_2.L^{-1}$. As condições do ensaio foram pH igual a 3,0, razão mássica Fe^{2+}/H_2O_2 de 1/3 e tempo de 120 minutos

Cabe lembrar que, embora o reagente Fenton se mostre eficiente na remoção de matéria orgânica, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante o processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos provenientes da reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (VASCONCELOS, 2014).

Vários estudos foram realizados visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de diferentes aterros de resíduos por meio do processo Fenton. A Tabela 7 apresenta o resumo desses trabalhos.

Tabela 7 – Resumo de alguns trabalhos realizados nos últimos dez anos, que utilizaram o processo Fenton para remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados de diferentes aterros de resíduos.

Aterro	Parâmetros ($mg.L^{-1}$)	Condições do Ensaio	ER (%)	Fonte
Belo Horizonte/MG	DQO: 2971	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:6 pH = 5,0, 30min	80%	Gomes et al., (2009)
Municipal/ Eslovênia	DQO: 3400	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:10 pH = 12, 30min	86%	Gotvajn et al., (2008)
Colmenar/ Espanha	DQO: 2072	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:1,5 pH = 2,5, 120min	75%	Hermosilla et al., (2009)
Aracruz/ES	DQO: 3917	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:25 pH = 3,0, 60min	68,2%	Russo et al., (2010)
Municipal/ Eslovênia	DQO: 2455	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:10 pH = 4,0, 10min	70-85%	Cotman; Gotvajn (2010)
Gericinó/ RJ	DQO: 1762	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:7,5 pH = 3,0, 60min	83,2	Queiroz et al., (2011)
CTR Belo Horizonte/MG	DQO: 2834	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:5,3 pH = 3,8, 30min	77%	Moravia et al., (2011)
Wuhan/China	DQO: 3424	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:12 pH = 3,0, 120min	63%	Zhang et al., (2013)
Volta Redonda/RJ	DQO: 5875	Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:3 pH = 3,0, 120min	78%	Vasconcelos (2014)
Bangu/RJ	DQO: 1392	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:5 pH = 3,0, 60 min	56%	Costa et al., (2015)
Duque de Caxias/RJ	DQO: 2540	Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:5 pH = 3,0, 60 min	20%	Costa et al.,(2015)

Como apresentado na tabela acima, os Processos Oxidativos Avançados (Fenton) são uma tecnologia eficiente, chegando a obter eficiência de remoção de DQO de 80% para lixiviados provenientes de aterros nacionais e internacionais.

Existem vários estudos de tratamento de lixiviado de aterros de resíduos sólidos por meio dos processos coagulação/floculação e Fenton, mas nenhum focando

especificamente o tratamento das substâncias húmicas. Nesse estudo, além da utilização de dois processos de tratamento, foram utilizadas, também, metodologias de identificação, caracterização, quantificação, extração e fracionamento dessas substâncias recalcitrantes e suas principais frações, para um melhor entendimento de seu comportamento no lixiviado e o quanto suas concentrações conferem complexidade a três matrizes diferenciadas de lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia utilizada neste estudo. A parte experimental foi realizada nos laboratórios de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes – Labtare (EQ/UFRJ) e no Laboratório de Engenharia Sanitária - LES/UERJ.

A Figura 13 ilustra um diagrama de blocos com todas as etapas envolvidas neste trabalho, a saber: caracterização físico-química dos três diferentes lixiviados, ensaios de quantificação, extração e fracionamento de substâncias húmicas realizados, as correlações entre os teores de substâncias húmicas e parâmetros físico-químicos tradicionais de caracterização; ensaios utilizando processos de tratamento adequados para a remoção e/ou degradação de substâncias húmicas.

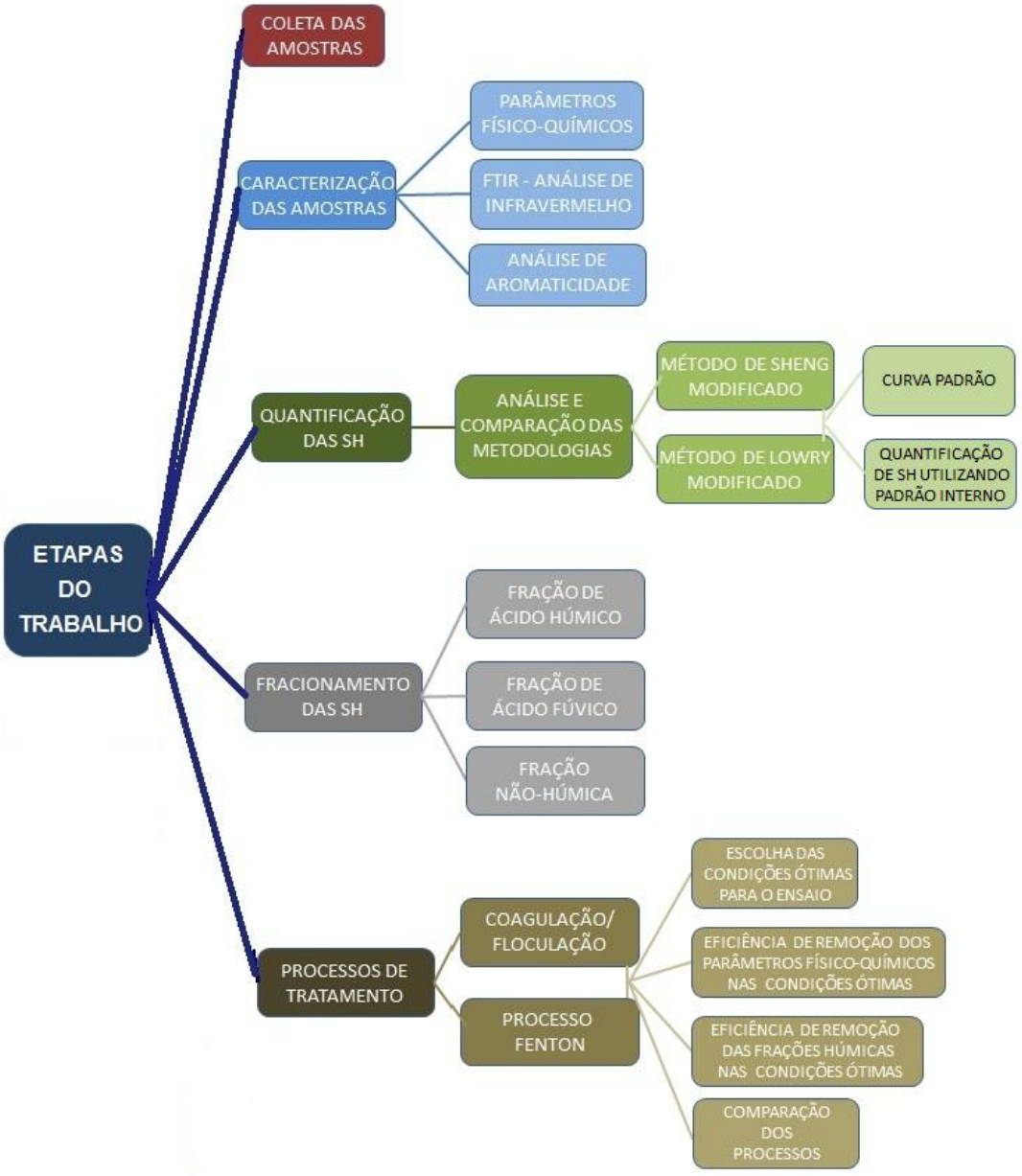


Figura 13: Fluxograma mostrando as etapas de trabalho realizadas

3.1 Lixiviados em estudo

Neste trabalho foram utilizados lixiviados de três diferentes aterros do Estado do Rio de Janeiro: o Aterro Controlado de Gericinó (AGE), o Aterro Metropolitano de Gramacho (AGR) e o Aterro Sanitário de Seropédica (ASE). No período de três anos foram coletadas seis amostras, de 20L de volume, de cada lixiviado nas lagoas de acumulação localizadas nos próprios aterros. A Tabela 8 apresenta a data de todas as coletas realizadas.

Tabela 8 - Datas das coletas de amostras de lixiviado realizadas neste estudo.

Lixiviados	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
AGE	05/08/13	18/02/14	25/09/14	06/04/15	15/09/15*	14/01/16
AGR	09/10/12	13/09/13*	29/01/14	25/07/14	18/03/15*	15/11/15
ASE	14/02/14	18/08/14	29/01/15	10/06/15	05/11/15	15/01/16*

* Coletas realizadas em períodos chuvosos

O Aterro Controlado de Gericinó, situado no bairro de Bangu, no município do Rio de Janeiro, começou suas operações em 1987 como vazadouro a céu aberto, mas sofreu transformações, operando como aterro sanitário antes de seu encerramento (FERREIRA, 2013). Recebia, em média, 2000 toneladas de resíduos sólidos urbanos por dia, gerando cerca de 500 m^3/dia de lixiviado, armazenados na lagoa de acumulação existente (COSTA et al., 2015). O AGE estava em fase de fechamento durante a coleta das últimas amostras.

O mais antigo dentre os aterros selecionados, Aterro Metropolitano de Gramacho, situado na cidade de Duque de Caxias, teve suas atividades encerradas em junho de 2012. Aberto em 1978 como um lixão, o aterro acolheu durante quase 35 anos todo o resíduo sólido urbano do município do Rio de Janeiro e de outras cidades da região metropolitana, ou seja, cerca de 7000 t de resíduos por dia e, no início de seu funcionamento, também recebeu resíduos sólidos industriais (CAMPOS et al., 2013) Operou como um aterro sanitário antes de seu encerramento e, mesmo após encerrar suas atividades, o aterro ainda produz, a cada dia, 2 milhões de litros de lixiviado (MANSUR, 2015).

O Aterro Sanitário de Seropédica está em funcionamento desde 20 de abril de 2011 e passou a tratar os resíduos que seriam despejados nos aterros AGE e AGR

(SILVA, 2014). Atualmente, este aterro recebe 79% dos resíduos sólidos urbanos coletados no Rio de Janeiro, além dos detritos dos municípios de Itaguaí e Seropédica, totalizando 9 mil toneladas de resíduos por dia (FRANÇA, 2016). O aterro de Seropédica foi projetado para ter uma vida útil de 17 anos e ocupa uma área de 2 milhões e 200 mil metros quadrados, onde se produz, por dia, 450 m^3 de lixiviado (FRANÇA, 2016). No final de 2014, foi construída neste aterro uma estação de tratamento de lixiviado projetada para descontaminar mil metros cúbicos de lixiviado por dia (HAZTEC, 2016).

Portanto, neste estudo serão avaliadas três matrizes diferenciadas de lixiviado: o ASE fornece um lixiviado proveniente de um aterro com menos de 6 anos de operação; o lixiviado do AGE que apresenta contribuição de um aterro antigo (27 anos), que recebeu apenas resíduos urbanos e, o lixiviado do AGR, apresenta contribuição de um aterro antigo (35 anos), fechado, que recebeu resíduo urbano e industrial enquanto estava em operação.

3.2 Caracterização do Lixiviado

A caracterização dos lixiviados foi realizada com base nos seguintes parâmetros (APHA, 2005): Absorbância em 254nm (que fornece uma indicação do conteúdo de matéria orgânica aromática), Alcalinidade, Carbono Orgânico Total (COT), Cloreto, Cor, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amoniacal, pH, Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Turbidez.

Em resumo, a Tabela 9 ilustra os parâmetros e as respectivas metodologias utilizadas neste trabalho, para a análise da amostra de lixiviado coletada.

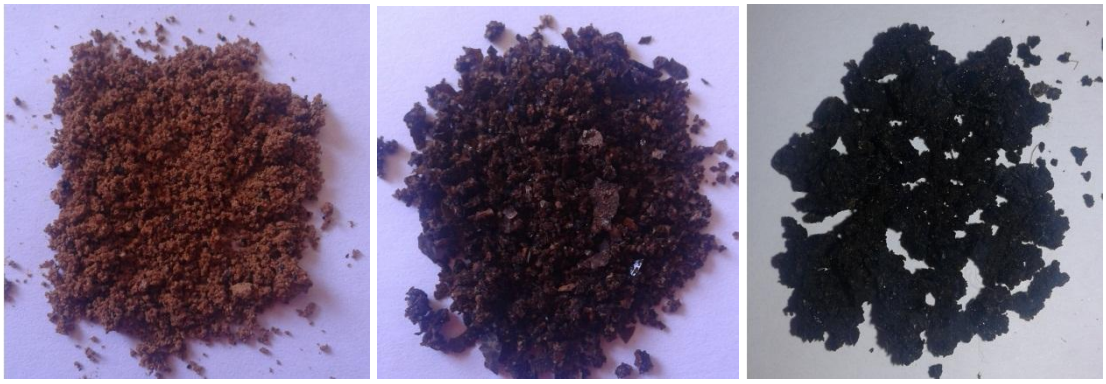
Tabela 9 - Parâmetros e metodologias analíticas utilizadas neste trabalho.

Parâmetros	Método (APHA,2005)	Equipamento
Absorbância em 254 nm	5910-B	Shimadzu UV mini 1240
Alcalinidade Total	2320-B	Bureta Automática Tritette Class A
COT	5310-C	TOC Analyzer-Hipertoc 1000
Cloreto	4500-B	Bureta Automática Tritette Class A
Cor	2120-C	Espectrofotômetro DR2800 HAch
DBO	5210-B	Oxímetro YSI
DQO	5220-D	Espectrofotômetro DR2800 e reactor Hach
Nitrogênio Amoniacal	4500-E	Orion 4 star Thermo pH Ise portable
pH	4500-B	pHmetro microprocessador Quimis
SST	2540-B	Balança Ohaus; Estufa Gehaka; Mufla Quimis
SSV	2540-C	Balança Ohaus; Estufa Gehaka; Mufla Quimis
ST	2540-D	Balança Ohaus; Estufa Gehaka; Mufla Quimis
Turbidez	2130-B	Turbidímetro: Poli Control-AP 2000
FTIR		Espectrofotômetro Nicolet 6700IR

3.2.1 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Essa análise foi realizada com o objetivo de avaliar qualitativamente a ocorrência de grupos funcionais orgânicos nos lixiviados. Para isso, dois litros de lixiviado foram submetidos à temperatura na faixa de 70 - 80°C, em um banho Maria.

O resíduo seco proveniente da evaporação de 2 litros de lixiviado foi encaminhado para a análise de infravermelho. A Figura 14 apresenta o resíduo sólido proveniente da evaporação dos lixiviados de AGE, AGR e ASE.



(a) (b) (c)

Figura 14: Resíduo sólido proveniente da evaporação dos lixiviados de (a) AGE, (b) AGR e (c) ASE.

Os grupos funcionais presentes na superfície da amostra foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, em um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700 IR (Thermo Electron Corporation - USA), operando com faixa espectral de 400 a 4000cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. A amostra foi preparada e analisada por pastilha de KBr, realizada no laboratório do Departamento de Química Orgânica, do Instituto de Química/UFRJ.

3.2.2 Aromaticidade nos Lixiviados de Aterros de Resíduos Sólidos

Outra forma de estudar a presença das SH nos lixiviados é por meio da quantificação da aromaticidade da amostra, pela razão E_2/E_3.

A medida da razão E_2/E_3, quantificada por meio do parâmetro absorbância em dois diferentes comprimentos de onda, 254 nm e 365 nm, respectivamente, foi sugerida por PEURAVUORI e PIHLAJA (1997).

A aromaticidade das amostras dos lixiviados foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$Aromaticidade = 52{,}5 - \left(6{,}78.\frac{E_2}{E_3}\right) \qquad (1)$$

Onde:

E2 = absorbância no comprimento de onda de 254 nm

E3 =absorbância no comprimento de onda de 365 nm

3.3 Quantificação das Substâncias Húmicas

Nesse estudo foi avaliada a eficiência do método colorimétrico de quantificação de SH de Sheng modificado, desenvolvido por Sír et al. (2012), tendo como referência o método de Lowry modificado (FROLUND et al., 1995). O método de Lowry modificado também foi utilizado como referência em Sheng et al. (2007) para análise de águas naturais e é amplamente utilizado pelo Grupo de Pesquisa em Resíduos Sólidos da UFMG (MORAVIA, 2010).

3.3.1 Quantificação de SH pelo método de Sheng Modificado

O método colorimétrico original foi desenvolvido por Sheng et al. (2007) e aplicado para determinar a concentração de substâncias húmicas em águas naturais. ŠÍR et al. (2012) modificaram essa metodologia a fim de quantificar as substâncias húmicas presentes em lixiviados provenientes de aterros de resíduos da região de Boêmia do Norte, República Tcheca.

O método de Sheng modificado se baseia na ligação do corante azul de toluidina (AT) a moléculas de ácidos húmicos para produzir um complexo que provoca a diminuição da absorbância a 603 nm (ŠÍR et al., 2012, SHENG et al., 2007).

Aos tubos de vidro de 10 mL foram adicionados 1 mL da solução de AT 1,5 $mol.L^{-1}$, 2,5 mL da solução de citrato-fosfato de sódio 0,05 $mol.L^{-1}$ (pH 7,0) e 0,5 mL da solução de EDTA 0,05 $mol.L^{-1}$, esse último reagente visando a remoção de cátions potencialmente interferentes (por exemplo: Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{3+}). A solução foi homogeneizada e, em seguida, 4 mL de água destilada ou 4 mL de amostras de lixiviado foram adicionados, e os tubos foram deixados à temperatura ambiente por 20 min antes da medição de absorbância, em espectrofotômetro (HACH), em 603nm, utilizando água destilada como referência.

A concentração de substâncias húmicas em função da absorbância foi determinada com base na equação da reta de linearização da curva padrão para substâncias húmicas, empregando padrões previamente preparados com ácido húmico comercial (SIGMA ALDRICH), a partir de uma solução estoque de concentração 8000 $mg.L^{-1}$, pH 8,0, armazenada a 4ºC, no escuro.

Esta solução mãe foi diluída para se obter as soluções padrão, cujas concentrações de ácidos húmicos foram de 0, 20, 40 e 60 $mg.L^{-1}$.

O procedimento para análise de SH nas soluções padrão é o mesmo utilizado na determinação de SH nas amostras, substituindo apenas os 4 mL da amostra de lixiviado por 4 mL das soluções padrão.

A Equação 2 ilustra o cálculo utilizado para determinar SH pelo método de Sheng:

$$\Delta A = A_0 - A \quad (2)$$

Onde:

ΔA = Absorbância corrigida da amostra

A = Absorbância do ensaio com amostra adicionada

A_0 = Absorbância do ensaio utilizando água no lugar da amostra (branco)

Foram realizados ensaios com a adição de padrão interno (Pi) preparado com ácido húmico comercial (Sigma Aldrich), nas amostras de lixiviado e nas mesmas concentrações utilizadas na curva padrão de SH: 20, 40, 60 $mg.L^{-1}$. As amostras de lixiviados foram diluídas 10 e 20 vezes em água destilada de modo a ajustar à curva padrão.

Foi calculada a recuperação (Equação 3) para avaliar a quantidade medida da substância em relação à quantidade adicionada na matriz (ou branco), em um determinado número de testes (BURNS et al., 2002).

$$R(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

R = Recuperação (%);

C_1 = concentração no ensaio contendo lixiviado e padrão;

C_2 = concentração no ensaio contendo apenas lixiviado;

C_3 = concentração no ensaio contendo apenas padrão.

3.3.2 Quantificação de SH pelo método de Lowry Modificado

A determinação da concentração de substâncias húmicas nas amostras de lixiviado também foi realizada utilizando-se outra metodologia baseada no método de Lowry para proteínas modificado, validado por Frolund et al. (1995). O método original foi desenvolvido por Lowry et al. (1951) para determinar o teor de proteínas. Frolund et al. (1995) modificaram essa metodologia a fim de quantificar as substâncias húmicas presentes em lixiviados provenientes de aterros de resíduos. Essa modificação foi possível pois as substâncias húmicas, assim como as proteínas, reagem com o reagente Folin utilizado reduzindo-o, devido aos grupos fenólicos presentes.

Frolund et al. (1995) observaram uma redução de absorbância em torno de 20% para a curva padrão construída para a proteína soro albumina bovina (BSA) quando medido sem a adição de $CuSO_4$; e não observaram redução de absorbância para a curva construída para as substâncias húmicas quando empregado ácido húmico comercial como padrão. O método empregado, portanto, para a quantificação de substâncias húmicas, consiste na execução do método de Lowry com e sem a adição de $CuSO_4$, em que a interferência da cor no ensaio sem a adição de $CuSO_4$ é atribuída principalmente às substâncias húmicas (MORAVIA, 2010).

O princípio do método baseia-se em uma mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico (reagente Folin Ciocalteau), que sofre uma redução ao reagir com proteínas, em meio alcalino e na presença do catalisador Cu^{+2}, produzindo um composto azul escuro, com absorção máxima de 750 nm (PETTERSON, 1977). A absorbância desse composto, obtido após a redução do reagente de Folin, pode ser medida a 750 nm, com elevada sensibilidade para baixas concentrações de substâncias húmicas, ou a 550 nm, com baixa sensibilidade para elevadas concentrações de substâncias húmicas (FIGUEIREDO, 2009). Nesse procedimento, são utilizadas seis soluções:

- A (20 g Na_2CO_3 e 4 g NaOH em 1000 mL H_2O destilada);
- B (2,0 g $CuSO_4.5H_2O$ em 100 mL H_2O destilada);
- C (2,0 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ em 100 mL de H_2O destilada);
- “D com cobre” (1 mL da solução B, 1 mL da solução C e 98 mL da solução A);
- “D sem cobre” (1 mL da solução C e 99 mL da solução A);
- Folin 1N (diluir o reagente Folin-ciocalteau na proporção 1:2 com água destilada).

Para se determinar o teor de SH foi preciso diluir, em 10 vezes, 0,5 mL da amostra de lixiviado em água destilada de modo a ajustar a curva padrão. Em seguida, adiciona-se 5 mL de solução “D com cobre” em cada tubo de ensaio para os ensaios com cobre; e 5 mL de solução “D sem cobre” para os ensaios sem cobre, e os tubos permaneceram em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente.

Posteriormente, acrescentou-se 0,5 mL da solução de Folin 1:2 e, passados 30 minutos, foi feita a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro nos comprimentos de onda 550 nm, para concentrações de SH maiores que 25 $mg.L^{-1}$, e 750 nm para concentrações de SH entre 5 e 25 $mg.L^{-1}$.

Visando a adequação do ensaio para o efluente em estudo, a concentração de substâncias húmicas em função da absorbância foi determinada com base na reta de linearização da curva padrão para SH, empregando padrões de 0, 17, 52 e 101 $mg.L^{-1}$,

preparados com ácido húmico comercial (MORAVIA, 2010). Em seguida, foi calculada a absorbância dissociada ou corrigida de SH para cada amostra com cobre e sem cobre, pelo uso da Equação 4.

$$A_{SH} = \frac{A_{s/Cu} - F \times A_{c/Cu}}{1 - F} \quad (4)$$

Onde:

A_{SH} = Absorbância relativa ao conteúdo de SH;

F = Fator de redução de absorbância (a ser determinado);

$A_{s/Cu}$ = absorbância no ensaio sem a adição $CuSO_4$;

$A_{c/Cu}$ = absorbância no ensaio com a adição $CuSO_4$.

O Fator de redução de absorbância (F) é calculado pelo uso da Equação 5.

$$F = \frac{A_{s/Cu}}{A_{c/Cu}} \quad (5)$$

Foi utilizado a adição de padrão interno (Pi) preparado com ácido húmico comercial, nas mesmas concentrações utilizadas na curva padrão de SH: 17, 51, 102 $mg.L^{-1}$. As amostras de lixiviados foram diluídas 10 e 20 vezes em água destilada de modo a ajustar a curva padrão.

A recuperação foi calculada segundo a Equação 3 (BURNS et al., 2002).

3.4 Fracionamento das Substâncias Húmicas

3.4.1 Uso de Resinas no fracionamento de SH

Com o objetivo de investigar as características da matéria orgânica recalcitrante presente em lixiviados de aterros de resíduos e entender o quanto essas substâncias recalcitrantes contribuem para a complexidade do lixiviado, foi realizado o fracionamento das substâncias húmicas utilizando resinas XAD.

Dentre os métodos usados para isolar MOD (Matéria Orgânica Dissolvida) em efluentes líquidos, o uso de resinas XAD vem sendo relatado ao longo dos anos em muitas aplicações para o eficiente fracionamento de SH e MOD (MALCOLM et al., 1977; AIKEN et al., 1979; LEENHEER, 1981; THURMAN e MALCOLM, 1981).

A resina utilizada para a extração e fracionamento das SH foi a resina macroporosa XAD-8, apresentada na Figura 15a, previamente purificada por bateladas alternadas e sucessivas de cinco dias com soluções de 200mL de hidróxido de sódio 0,1 mol.L^{-1}, metanol, éter dietílico, acetonitrilo e metanol, respectivamente (24 horas cada batelada), propostas por Thurman e Malcolm (1981).

A matéria orgânica recalcitrante presente no lixiviado foi separada em frações AH, AF, e NH (fração Não Húmica) usando o método descrito por Christensen et al. (1998) e por Tong et al. (2015). Foram utilizados 100 mL de lixiviado e 30 g de resina em cada ensaio realizado. A fração AH foi precipitada por ajuste do pH do lixiviado para inferior a 1 e, em seguida, foi separada por centrifugação (Q222TM104, QUIMIS) a 28G, durante 5 minutos, e filtração em sistema de filtração a vácuo com membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm (SARTORIUS STEDIM). Depois, o AH foi redissolvido em 0,05 mol.L^{-1} de NaOH .

A resina XAD-8 (Supelco Analytical) foi utilizada para reter o AF por adsorção. Então, por gravidade, as amostras foram percoladas por meio de colunas de vidro (2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura) empacotadas com resina XAD 8, apresentadas na Figura 15b, com fluxo de 5 mL.min^{-1}. O AF retido foi separado por eluição com uma solução de 0,1 mol.L^{-1} de NaOH. A matéria orgânica dissolvida residual foi considerada como fração não húmica. Após a primeira eluição, a resina foi novamente purificada e as colunas foram colocadas novamente em operação.

(a) **(b)**

Figura 15: Resina XAD-8 utilizada nos processos de extração e fracionamento das substâncias húmicas (a) em processo de purificação e (b) empacotada em colunas de vidro.

As concentrações das frações AH e AF foram calculadas utilizando os métodos de quantificação descritos no item 3.3.

Adicionalmente ao fracionamento das soluções padrão foram realizados ensaios para avaliar a regeneração das resinas, ou seja, para saber se após os

fracionamentos a XAD-8 tinha sua eficiência reduzida e se o processo de lavagem com reagentes estava sendo eficiente na limpeza da mesma. Para isso foi utilizada uma amostra de lixiviado previamente diluída até atingir a concentração de 100 $mgSH.L^{-1}$, quantificada pelos métodos de Sheng e Lowry modificados, que foi fracionada e passou por dois tipos de limpeza. No primeiro, após o fracionamento, a limpeza da resina era feita na própria coluna, onde eram percolados 2L de NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$ para retirar qualquer resíduo da fração de AF. No segundo, após o fracionamento a coluna foi desempacotada e a resina foi limpa por cinco bateladas sucessivas de 24h cada, com soluções de hidróxido de sódio 0,1 $mol.L^{-1}$, Metanol, Éter Dietílico, Acetonitrilo e Metanol. Esses ensaios de fracionamento e limpeza da resina foram realizados três vezes consecutivas.

3.5 Processos de Degradação e Remoção das Substâncias Húmicas

3.5.1 Processo de Coagulação/Floculação

A coagulação/floculação foi realizada para avaliar a remoção de SH e, para isso, foi utilizado o $FeCl_3$ como coagulante, pois é recorrente na literatura que o ferro possui maior eficiência de remoção das SH (AMOKRANE et al., 1997, TATSI et al., 2003, RODRIGUES, 2004, CASTILHOS JR et al., 2006, MARANÓN et al., 2008, SILVA, 2009, GOTVAJN et al., 2009, CHEIBUB et al., 2010, TELLES, 2010, LI et al., 2010, FELICI et al., 2011, GEWEHR, 2012, FERREIRA, 2013).

O processo foi realizado em aparelho “Jar-test” (Modelo Nova Ética), conforme ilustra a Figura 16, com capacidade para a realização simultânea de até seis ensaios, utilizando-se volume de 500 mL de lixiviado cada.

Figura 16: Aparelhagem de “Jar-Test” utilizada nos experimentos de coagulação/floculação

Foram avaliados o pH, sem ajuste (mantendo-se o pH do efluente) e na faixa de 3 – 5, utilizando ácido sulfúrico P. A. (VETEC), e a concentração de coagulante na faixa de 500 a 3000 $mg.L^{-1}$ de cloreto férrico hexahidratado P. A. (VETEC), que são intervalos típicos encontrados na literatura (MÁXIMO & CASTILHOS Jr, 2007). As condições do ensaio estão mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições operacionais para a realização do processo de coagulação/ floculação

Condições	Valores
Volume de Lixiviado (mL)	500
pH ótimo	sem ajuste e 3,0 – 5,0
Concentração do Coagulante $FeCl_3.6H_2O$ ($mg.L^{-1}$)	500 – 3000
Tempo de mistura rápida (min)	1
Velocidade de mistura rápida (rpm)	150
Tempo de mistura lenta (min)	20
Velocidade de mistura lenta (rpm)	50
Tempo de decantação (min)	30

Ao final do procedimento, o clarificado (sobrenadante) foi coletado e analisado para valores de Cor, COT, DQO, SH e Absorbância em 254 nm.

3.5.2 Processo Fenton

O reagente de Fenton é um POA baseado na produção de radicais hidroxila utilizando H_2O_2 e sulfato ferroso como catalisador.

Os ensaios para aplicação do reagente de Fenton foram realizados em escala de bancada, utilizando-se um Jar-teste marca Nova Ética (Figura 16), onde foram realizados 6 ensaios simultâneos com 500 mL de lixiviado em cada. A primeira etapa do tratamento consistiu no ajuste do pH reacional, pela adição da solução H_2SO_4 (1 $mol.L^{-1}$) O pH foi testado para o intervalo entre 3,0 a 5,0, e sem o ajuste, mantendo-se o valor do efluente. Os reagentes de Fenton, $Fe(SO_4).7H_2O$ e H_2O_2, foram adicionados aos jarros nessa ordem, objetivando a redução na formação de espuma e maior controle operacional.

A reação foi iniciada com a adição de sulfato ferroso heptahidratado (Merck) e H_2O_2 em solução 50% v/v (Peróxidos do Brasil). Os íons Fe^{2+} foram obtidos com o emprego de sulfato ferroso ($FeSO_4.7H_2O$) na sua forma granular e a concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na razão estequiométrica com a DQO inicial das amostras, na proporção mássica DQO:H_2O_2 de 1:2. Na Tabela 11 estão relacionadas as condições dos ensaios para escolha das condições ótimas.

Tabela 11 – Valores de ferro e peróxido de hidrogênio utilizados nos ensaios para a escolha das condições ótimas do processo Fenton.

Relação Fe^{2+}:H_2O_2	**Amostra**	**DQO ($mgO_2.L^{-1}$)**	**H_2O_2 ($mg.L^{-1}$)**	**Fe^{2+} ($mg.L^{-1}$)**
1:2	AGE1	1515	3219	1610
	AGR1	3303	7019	3510
	ASE1	2556	5431	2716
1:5	AGE1	1515	3219	644
	AGR1	3303	7019	1404
	ASE1	2556	5431	1086

A concentração de sulfato ferroso foi aplicada de acordo com a dosagem de peróxido de hidrogênio, de modo a satisfazer as razões mássica Fe^{+2}: H_2O_2 de 1:2 e 1:5. Após a adição de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, o pH foi ajustado por adição de H_2SO_4 (1 $mol.L^{-1}$) a valores de 3 a 5. Após 60 minutos, a reação foi interrompida com ajuste do pH para 7,5 com adição de NaOH (50%), conduzindo assim a uma precipitação de íons férricos. A Tabela 12 resume o procedimento experimental adotado.

Tabela 12 - Resumo das condições experimentais adotadas no processo Fenton.

Procedimento Experimental	**Valores**
Volume de lixiviado (mL)	500
pH ótimo	Sem ajuste e 3,0 - 5,0
Tempo de reação (min)	20, 40 e 60
Velocidade de agitação (rpm)	85
Razão DQO:H_2O_2	1:2
Razão Fe^{2+}:H_2O_2	1:2 e 1:5
Tempo de sedimentação (min)	30

Após a reação, é feita a neutralização das amostras por meio da adição do agente alcalino (hidróxido de sódio), para que ocorra a degradação do peróxido de hidrogênio residual e remoção de sais de ferro oxidados por meio da precipitação química de seus hidróxidos, assim como em Queiroz et al., (2011). Ao final do procedimento, o clarificado (sobrenadante) foi coletado e analisado para valores de Cor, COT, DQO, SH e Absorbância em 254 nm.

3.6 Cálculo da eficiência de remoção

A eficiência de remoção (ou redução no caso da Absorbância) foi calculada de acordo com a fórmula apresentada na Equação 6. O valor do lixiviado bruto foi utilizado como valor de referência para o cálculo da eficiência de remoção.

$$ER(\%) = \left(\frac{C_0 - C_n}{C_0}\right) * 100 \quad (6)$$

Onde:

ER = Eficiência de remoção;

C_0 = Valor do parâmetro medido no lixiviado bruto;

C_n = Valor do parâmetro medido no lixiviado tratado.

3.7 Tratamento dos Resultados e Análise Estatística

Os resultados obtidos durante o período de monitoramento das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE passaram por análise estatística utilizando o software Minitab 17 (Minitab Inc.).

A primeira etapa da análise estatística constituiu da identificação e eliminação dos *outliers* pela plotagem dos dados em gráficos tipo *boxplot*.

A segunda etapa consistiu da análise descritiva (mediana, média, desvio padrão, mínimo e máximo) e teste de normalidade Ryan-Joiner (similar ao Shapiro-Wilk) utilizando nível de significância de 5% (α = 0,05) para verificar o comportamento simétrico ou assimétrico dos dados. Dependendo do comportamento dos dados, optou-se por testes paramétricos ou não paramétricos.

Na terceira etapa, avaliou-se a eficiência dos processos de tratamento, comparando os resultados encontrados para todos os parâmetros. Para isso, utilizou-

se o teste de T de Student (paramétrico) ou teste U de Mann-Whitney (não paramétrico), ambos utilizando nível de significância de 5%.

Aos dados obtidos após análise estatística dos resultados do monitoramento dos lixiviados, foram aplicadas outras ferramentas estatísticas, coeficiente de correlação de Pearson (σ), utilizando o software Minitab 17. Essa ferramenta teve por objetivo avaliar as correlações entre os teores de substâncias húmicas e parâmetros físico-químicos de caracterização de efluentes (cor, COT, DQO e absorbância em 254 nm).

O coeficiente de correlação de Pearson (σ) mede o grau da correlação, e a direção dessa correlação, se positiva ou negativa, entre duas variáveis de escala métrica (intervalar ou de razão), podendo ser:

- σ = 1, significa uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis, ou seja, quando uma variável cresce, a outra também cresce e quando uma decresce, a outra também decresce. São variáveis com crescimento proporcional.
- σ = –1, significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui. Quando uma variável cresce, a outra decresce e vice-versa. São variáveis com crescimento inversamente proporcional.
- σ = 0, significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra.

O coeficiente de correlação positivo mostra tendência de aumento ao longo do tempo estudado e, o coeficiente negativo, tendência de queda. Quando o resultado é considerado não significativo (positivo ou negativo), assume-se que não houve alteração temporal. O erro assumido para o teste (σ) foi de 5%, ou seja, a correlação foi considerada significativa, com 95% de confiança, quando o p-valor for inferior a 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Lixiviado

4.1.1 Caracterização Físico-Química do Lixiviado

A necessidade de caracterizar cada amostragem está associada às coletas dos lixiviados, que foram feitas em dias diferentes e em condições ambientais diferentes. Com base nos parâmetros físico-químicos foi possível caracterizar as seis amostras de cada um dos três lixiviados provenientes do Aterro Controlado de Gericinó, Aterro Metropolitano de Gramacho e Aterro Sanitário de Seropédica. Os Apêndices A, B e C apresentam os resultados da caracterização físico-química dos lixiviados de AGE, AGR e ASE, respectivamente.

Uma visão geral dessas Tabelas indica que os lixiviados investigados apresentam elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e DBO, nitrogênio amoniacal e íons cloreto. Pode-se observar que embora haja variação nas características dos lixiviados, a concentração de matéria orgânica é elevada, o pH está na faixa básica e há presença de matéria orgânica aromática, representada pelo parâmetro absorbância em 254 nm. De acordo Lange et al. (2009), essas são características comuns em lixiviados provenientes de aterros estabilizados e antigos, como é o caso dos aterros AGE e AGR estudados, que possuem maior quantidade de compostos recalcitrantes, que resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

O pH das amostras apresentaram valores próximos, mesmo sendo coletadas em períodos diferentes. O pH básico, quando comparado a lixiviado de aterros novos, e a razão de biodegradabilidade baixa confirmam as informações apresentadas na literatura por Kjeldsen et al., (2002) e Rivas et al., (2004) que correlacionam estas características com lixiviado estabilizado.

A variação observada nos parâmetros monitorados é devida principalmente a fatores climato-ambientais, principalmente relacionados com o regime pluviométrico. Nas coletas realizadas nos períodos chuvosos - AGE5 (15/09/2015), AGR2 (13/09/2013), AGR5 (18/03/2015), ASE6 (15/01/2016) - observou-se redução nos teores de nitrogênio amoniacal e DQO.

A Figura 17 apresenta os gráficos *boxplot* das concentrações de nitrogênio amoniacal, cloreto, absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE. A Tabela 13 apresenta os resultados

(valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para os mesmos parâmetros, para comparação dos três lixiviados. A comparação entre os lixiviados foi realizada apesar das coletas das amostras terem sido feitas em datas diferentes.

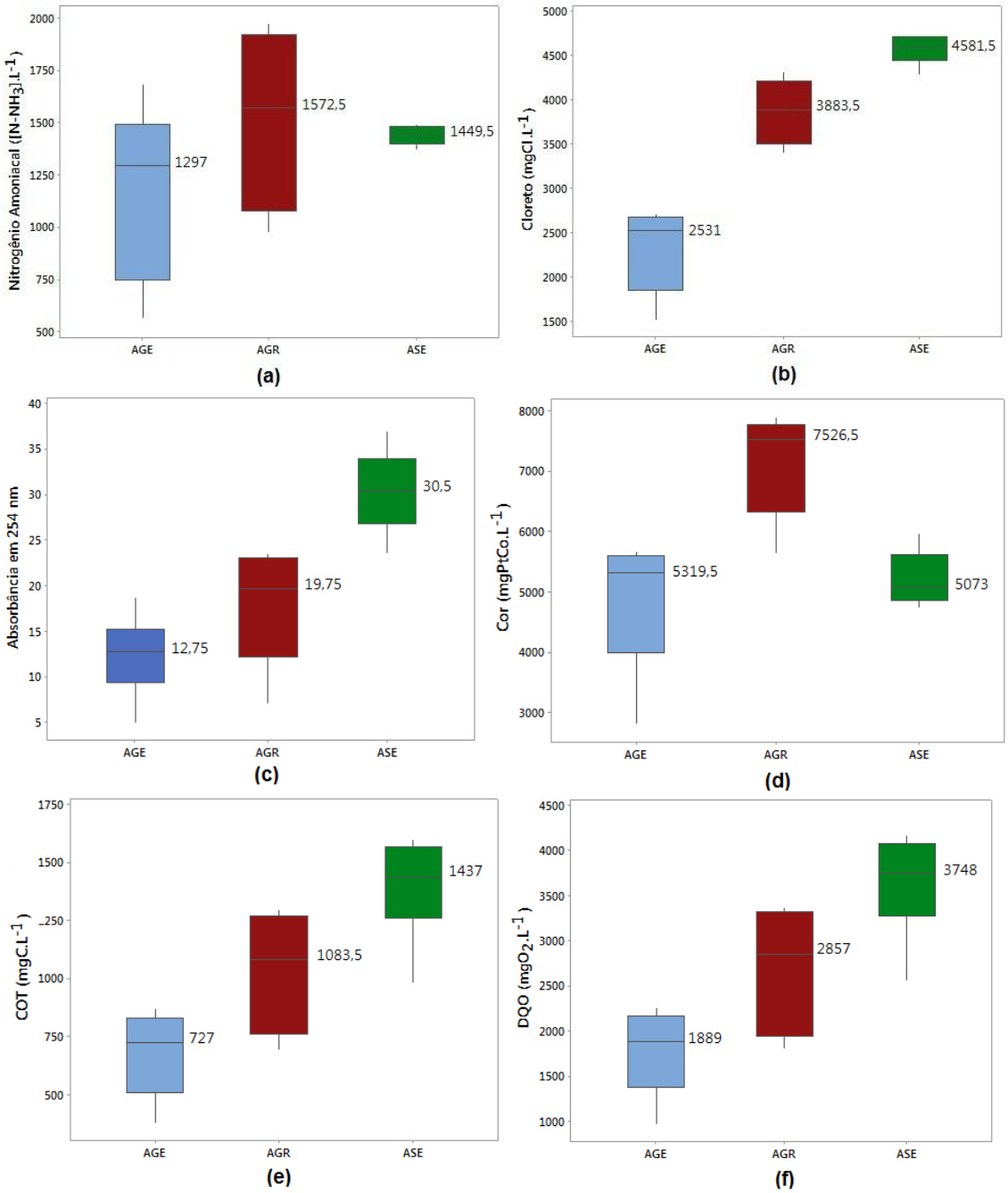


Figura 17: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) Nitrogênio amoniacal, (b) Cloreto, (c) Absorbância em 254 nm, (d) Cor, (e) COT e (f) DQO e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Tabela 13 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney dos parâmetros nitrogênio amoniacal, cloreto, absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
Nitrogênio Amoniacal ($mg[N\text{-}NH_3].L^{-1}$)	AGE e AGR	0,2980	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,2298	Não apresenta diferença significativa
	AGR e ASE	1,0000	Não apresenta diferença significativa
Cloreto ($mgCl.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0051	Apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0051	Apresenta diferença significativa
	AGR e ASE	0,0082	Apresenta diferença significativa
Absorbância em 254 nm	AGE e AGR	0,0776	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0051	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0064	Apresenta diferença estatística
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0082	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	1,0000	Não apresenta diferença significativa
	AGR e ASE	0,0082	Apresenta diferença estatística
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0656	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0051	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0306	Apresenta diferença estatística
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0656	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0051	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0306	Apresenta diferença estatística

De acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney os valores das medianas das amostras não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) entre os AGE e AGR, aterros antigos e estabilizados, com exceção dos parâmetros cloreto e cor.

As comparações entre ASE (aterro mais novo) e os demais aterros (AGE e AGR), que são aterros antigos, mostraram resultados similares, com exceção da cor, sendo que os resultados de AGE se mostraram estatisticamente semelhantes à ASE, enquanto que os resultados de AGR se mostraram estatisticamente diferentes de AGE e ASE.

A diferença entre os valores de cor entre lixiviados de diferentes aterros indica que a cor do lixiviados está associada às substâncias dissolvidas, afirmação essa reforçada pela presença de substâncias húmicas (MORAVIA, 2010).

Elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal presentes no lixiviado podem ser consequência da degradação biológica de aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados, durante a fase acetogênicas, podendo ocorrer elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (EDUARDO, 2007).

A absorbância em 254nm tem sido usada para avaliar a remoção de compostos orgânicos em processos de tratamento de águas e efluentes (WEISHAAR et al., 2003). Também pode ser empregada como indicador da presença de duplas ligações características de compostos aromáticos (ALATON, 2007). Os valores de da absorbância em 254 nm nos lixiviados variam de 5,0 a 18,8 para o AGE, de 7,0 a 23,6 para AGR e de 23,5 a 37,0 para ASE, apresentando valores medianos de 12,75, 19,75 e 30,5 para os lixiviados de AGE, AGR e ASE, respectivamente. Vale destacar que o lixiviado oriundo do ASE, apesar de ser um aterro novo, apresentou valores elevados e diferentes dos demais aterros. A diferença das medianas das absorbâncias em 254 nm entre AGE e AGR ($p=0,0776$) não apresentou diferença significativa ($p>0,05$), porém houve diferença estatística significativa ($p<0,05$) entre a relação AGE e ASE ($p=0,0051$) e a relação AGR e ASE ($p=0,0064$), todos de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney.

O elevado valor referente à DQO geralmente é correspondente ao material orgânico recalcitrante, que torna os lixiviados resistentes à biodegradação principalmente em baixos valores de DBO (MORAIS, 2005). Os valores de DQO os lixiviados variam de 970 a 2263 $mgO_2.L^{-1}$para o AGE, de 1801 a 3375 $mgO_2.L^{-1}$ para AGR e de 2556 a 4178 $mgO_2.L^{-1}$ para ASE, apresentando valores medianos de 1889, 2857 e 3748 $mgO_2.L^{-1}$ para os lixiviados de AGE, AGR e ASE, respectivamente. A diferença das medianas dos valores de DQO só apresentou diferença estatística significativa ($p<0,05$) nas relações que envolvem o ASE, ou seja, entre AGE e ASE ($p=0,0051$) e entre AGR e ASE ($p=0,0306$).

Segundo Castilho Jr et al. (2006), as concentrações de DBO e DQO tendem a sofrer reduções ao longo da degradação dos resíduos aterrados. Entretanto, a DBO decresce mais rapidamente em relação à DQO, que permanece no lixiviado devido à presença de matéria orgânica de difícil degradação, como pode ser visto nos AGE e AGR.

As concentrações de COT nos lixiviados variaram de 377 a 871 $mgC.L^{-1}$ para AGE, de 693 a 1297 $mgC.L^{-1}$ para AGR e de 983 a 1601 $mgC.L^{-1}$ para ASE, apresentando valores medianos de 727, 1083,5 e 1437 $mgC.L^{-1}$ para AGE, AGR e ASE, respectivamente. De acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney o valor das medianas das concentrações de DQO nos lixiviados só apresentou diferença

estatística significativa ($p<0,05$) para as relações entre AGE e ASE ($p=0,051$) e entre AGR e ASE ($p=0,0306$).

Pelos valores dos parâmetros físico-químicos do lixiviado, é possível estabelecer algumas relações entre os mesmos. As principais relações são DBO_5/DQO, que indica biodegradabilidade do lixiviado, e DQO/COT, que torna possível indicar a oxidação do carbono orgânico - COT (SONNENBERG et. al., 1995).

Como registrado por Cameron & McDonald (1982), a razão DQO/COT máxima possível é de 4,0 para aterros relativamente jovens e pode ser de menos de 1,16 para aterros antigos. A susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica, medida por meio da razão DQO/COT, encontrada para os três lixiviados foi de 2,6, indicando baixa oxidação do carbono orgânico dissolvido para os três lixiviados. Segundo Saroj et al. (2005), a razão DQO/COT é um parâmetro importante para propósitos ambientais, visto que ele pode ser utilizado para avaliar mudanças na recalcitrância da matéria orgânica ao longo dos anos.

A razão DBO_5/DQO encontrada para o lixiviado do AGE foi de 0,07, para o lixiviado do AGR foi de 0,06 e para o lixiviado do ASE foi de 0,08. De acordo com Flerck (2003), quando essa razão assume valores na faixa de 0,4 – 0,6 indica que a matéria orgânica presente no lixiviado é de fácil degradação. Quando essa razão se encontra na faixa entre 0,05 e 0,2 ou, até, abaixo desses valores, pode ser um indicativo de que o lixiviado é de difícil degradabilidade, por conter ácidos húmicos e fúlvicos (TCHOBANOGLOUS at. al., 1993), que o lixiviado é maduro ou estabilizado e que o aterro é antigo (FERREIRA, 2013, CHEIBUB, 2014).

A razão DBO/DQO exibe um comportamento similar ao da DQO/COT a respeito da idade do aterro. De fato, os AGE e AGR encerraram suas atividades após 27 e 34 anos de operação, respectivamente. A baixa biodegradabilidade desses lixiviados pode ser relacionada à idade dos aterros, uma vez que a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento da idade dos aterros. Já o ASE, que está em funcionamento há pouco mais de 6 anos, já apresenta características de aterro antigo. Tal fato pode ser justificado por estudos feitos por Souto & Povinelli, (2007) que constataram que ao contrário do que é dito na bibliografia internacional, a transição entre “lixiviado novo” e “lixiviado velho” parece acontecer dentro de dois anos após o início da operação em países tropicais, e não após cerca de cinco anos.

Embora o ASE seja um aterro jovem, desta forma, esperava-se que a relação DBO_5/DQO indicasse maior concentração de matéria orgânica biodegradável em termos de DBO_5, valores elevados de matéria orgânica recalcitrante podem ser justificados como decorrentes das características dos resíduos depositados neste aterro (AMARAL, 2009).

Outro fator que corrobora a baixa biodegradabilidade desse efluente é o valor da absorbância a 254 nm, um indicativo de elevada concentração de substâncias orgânicas aromáticas, que absorvem na região do ultravioleta. Por outro lado, a concentração de nitrogênio amoniacal (em média, 1441 $mg.L^{-1}$) está em consonância com valores descritos na literatura para um aterro jovem, como é o caso do Aterro Sanitário de Seropédica.

Lo (1996) sugere que para avaliar o lixiviado, as razões DQO/COT e DBO_5/DQO podem ser usadas para determinar as características de substrato no lixiviado e sua biodegradabilidade, enquanto parâmetros tais como pH e cloreto podem ser usados para determinar o grau de estabilização do aterro. Substâncias inorgânicas, tais como o cloreto, dissolvem continuamente e lixiviam do aterro por muitos anos (VENKATARAMANI et al., 1984, EHRIG, 1992).

Como descrito anteriormente o lixiviado apresenta composição variada, relacionada com o tipo de resíduo que recebe durante sua operação. Souto & Povinelli (2007) realizaram estudos nos quais procuraram estabelecer faixas de variação da composição dos lixiviados gerados em aterros brasileiros.

A Tabela 14 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos convencionais encontrados para os lixiviados dos três aterros desse estudo e, adicionalmente, eles são comparados com os levantamentos realizados por Souto & Povinelli (2007), que apresentam a faixa mais provável de caracterização para os lixiviados de aterros brasileiros, e por Lange et al. (2009), para os lixiviados do Aterro Controlado de Gericinó e do Aterro Metropolitano de Gramacho.

Tabela 14 – Resultados dos parâmetros físico-químicos convencionais encontrados para os lixiviados dos três aterros desse estudo em comparação com os levantamentos realizados por Souto & Povinelli (2007) e por Lange et al., (2009).

Parâmetros	**Média (Mín-Máx) N=6**			**Lange et al., (2009)**		**Souto e Povinelli (2007)**
	AGE	**AGR**	**ASE**	**AGE**	**AGR**	**Aterros do Brasil**
Alcalinidade ($mgCaCO_3.L^{-1}$)	3997 2218-5324	7025 4748-8115	4653 4096-4995	1350-9000	2800-24000	750-7100
Cloreto ($mgCl.L^{-1}$)	2322 1521-2718	3866 3398-4321	4563 4289-4715	767-24001	1904-5804	500-3000
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	4848 2815-5679	7146 5643-7897	5211 4731-5974	302-9500	240-13400	----------
DBO ($mgO_2.L^{-1}$)	130 40-291	235 83-318	295 244-322	106-2491	118-857	<20-8600
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	1776 970-2263	2698 1801-3375	3633 2556-4178	672-2592	804-4255	190-22300
$N_{amoniacal}$ ($mgN\text{-}NH_3.L^{-1}$)	1181 568-1687	1519 974-1976	1441 1368-1491	68-2630	76-3565	0,4-1800
pH	8,0 7,4-8,6	8,1 7,7-8,8	8,1 7,8-8,3	7,0-9,0	7,7-9,1	7,2-8,6
ST ($mg.L^{-1}$)	5002 2671-6784	10453 7199-19283	7744 6583-8724	397-8370	440-18160	3200-14400
SST ($mg.L^{-1}$)	344 187-476	382 289-591	330 298-364	9-293	13-256	5-700
SSV ($mg.L^{-1}$)	198 103-273	297 216-475	227 193-263	3-100	2-153	5-300
Turbidez (NTU)	132 122-144	141 133-146	176 153-192	9-251	19-605	--------

De acordo com os valores apresentados na Tabela 13 pode-se observar que os valores encontrados nesse estudo, para os três diferentes lixiviados, estão dentro da faixa mais provável de variação da concentração de lixiviados gerados em aterros do Brasil, sugerida por Souto e Povinelli (2007). Essa faixa mostra a grande variabilidade para os valores de DQO, DBO_5 e nitrogênio amoniacal em aterros brasileiros.

Também se observa que os valores das análises realizadas nesse estudo nas amostras dos lixiviados do AGE e AGR estão em conformidade com a caracterização feita por Lange et al. (2009) para amostras de lixiviados provenientes dos mesmos aterros.

4.1.2 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas as análises de infravermelho do resíduo sólido resultante da evaporação de 2 litros de cada um dos três diferentes lixiviados. Dessa evaporação resultaram cerca de 26 g de resíduo sólido do lixiviado de AGE1, 29 g de resíduo sólido do lixiviado de AGR1 e 38 g de resíduo sólido do lixiviado de ASE1.

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas nos estudos das SH (STEVENSON, 1994) para identificar grupos funcionais, como os de ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas e grupos hidroxilas (PAIM et al., 1990).

As Figuras 18, 19 e 20 ilustram os espectros obtidos para os resíduos dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, respectivamente.

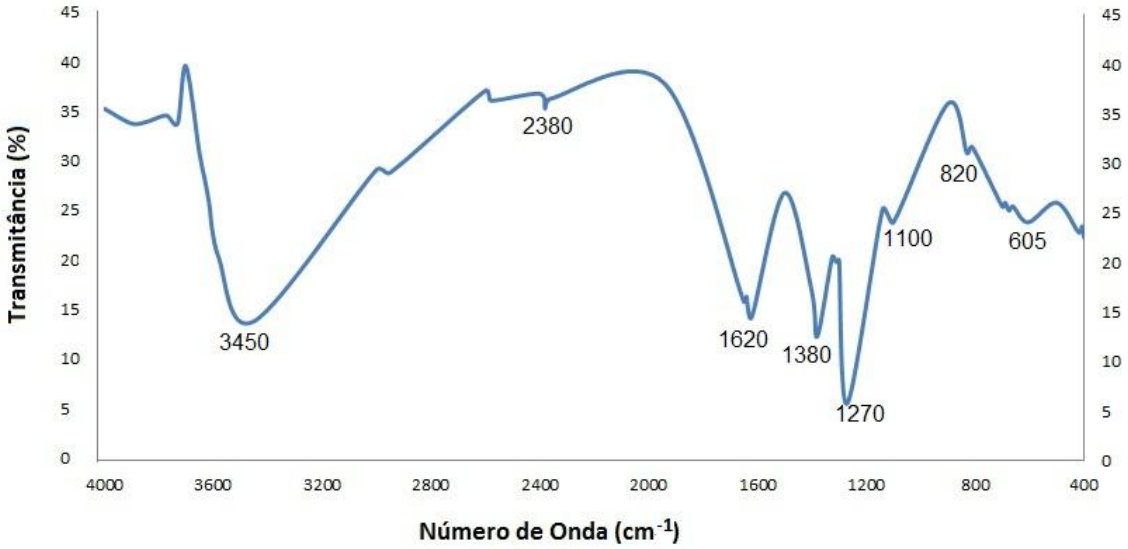


Figura 18: Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do AGE.

Figura 19: Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do AGR.

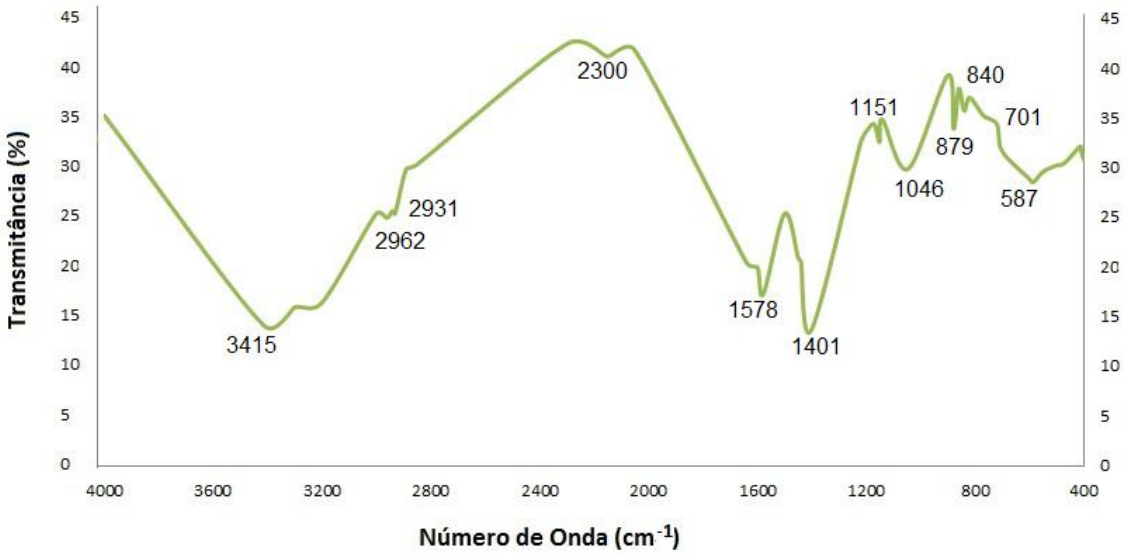


Figura 20: Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido resultante da evaporação do lixiviado proveniente do ASE.

A análise de infravermelho teve como finalidade identificar os prováveis grupos funcionais constituintes nas amostras, o que influencia diretamente na complexação com outros compostos, alterando sua estrutura. As características químicas encontradas na superfície do material estão relacionadas às vibrações na região do infravermelho, resultando no espectro formado. As informações obtidas auxiliam a descrever a natureza dos grupos funcionais nas substâncias húmicas das mais diversas origens.

Em estudo desenvolvido por Sanches (2005), o autor concluiu que as substâncias húmicas geralmente apresentam bandas de absorção características na

região de 3500-3200 cm^{-1} (estiramento OH), 3000-2840 cm^{-1} (estiramento de C-H alifático), 1760-1680 cm^{-1} (estiramento de C=O) e 1320-1210 cm^{-1} (estiramento de C-O de COOH). Tais bandas, que caracterizam a presença de substâncias húmicas (NUNES, 2012) foram encontradas nos espectros de infravermelho obtidos para os três lixiviados em estudo, AGE, AGR e ASE, ilustrados pela Figura 21.

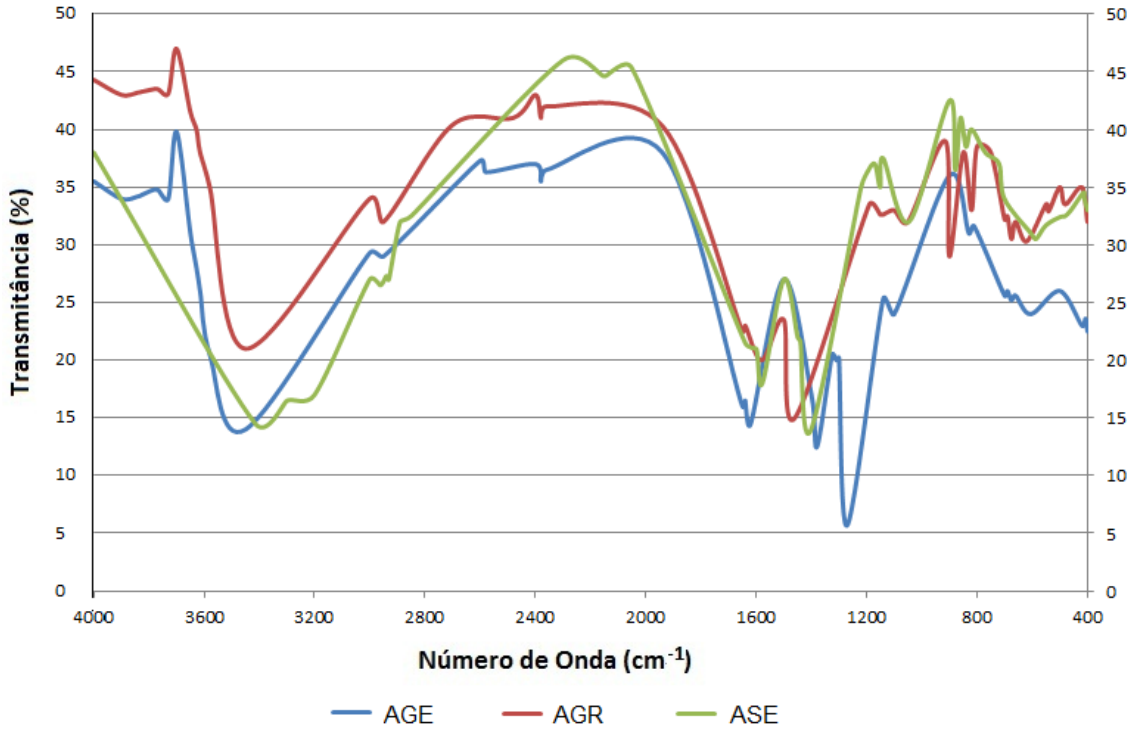


Figura 21: Sobreposição dos espectros de infravermelho obtidos para o resíduo sólido resultante da evaporação dos lixiviados provenientes do AGE, AGR e ASE.

Analisando os três espectros de infravermelho, sobrepostos na Figura 21, é possível observar as semelhanças entre os lixiviados do AGE e AGR. Tal fato pode ser explicado por ambos lixiviados serem antigos e provenientes de aterros estabilizados.

Segundo Olendzki (2006), os espectros dos AH apresentam uma baixa resolução, mostrando um arredondamento das bandas e dificultando a interpretação das mesmas enquanto que os espectros dos AF são pontuais e intensos. Nas duas frações (AH e AF) aparecem bandas características da matéria orgânica presente nas SH, embora nos AH aparentem menor intensidade comparadas às fortes intensidades das bandas dos AF (OLENDZKI, 2006). Assim, após a análise dos espectros, pode-se relacionar a fração de ácidos húmicos com a região compreendida entre 4000 e 1800 cm^{-1} enquanto a região entre 1800 e 400 cm^{-1} está relacionada com a fração de ácidos fúlvicos, para os três lixiviados em estudo.

Na Tabela 15 são apresentados os picos encontrados para os espectros correspondentes aos lixiviados do AGE e AGR.

Tabela 15 - Descrição dos picos do espectro na região do infravermelho para os lixiviados dos AGE e AGR.

Nº de onda (cm^{-1})	Grupo funcional provável	Fonte
3450	Estiramento dos grupos hidroxilas (OH)	Silverstein et al., (2007) Nunes (2012)
2380	Estiramento de alquinos (C≡C, C≡N)	Silverstein et al., (2007)
2360	Estiramento de alquinos (C≡C, C≡N)	Silverstein et al., (2007)
1620	Estiramento C=O de ácido carboxílico	Silverstein et al., (1994)
1460	Grupos metilenos	Guilarduci et al., (2006)
1380	C-H de alcanos saturados e grupos alquil	Nakanishi (1962)
1270	Vibração C-OH de ácidos carboxílicos	Campos (2013)
1100	Estiramento C-O de carboidrato	Campos (2013)
900	Deformação da ligação C–H fora do plano	Machado (2016)
820	Deformação da ligação C–H fora do plano	Machado (2016)
605	Deformação O-H fora do plano de álcoois	Machado (2016)

Em ambos os lixiviados de AGE e AGR observa-se a banda em 3450 cm^{-1}. Tal vibração pode estar associada ao estiramento do grupo OH de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos, comumente encontrado na matéria orgânica e, principalmente, nos ácidos húmicos (SILVERSTEIN et al., 1994; NUNES, 2012).

A ocorrência da banda presente na região entre 1800 e 1500cm^{-1} é atribuída á presença de compostos aromáticos componentes de substâncias recalcitrantes

encontradas em lixiviados. Nesse comprimento de onda ocorre a vibração dos grupos C=C e C=O (SILVERSTEIN et al., 1994).

A vibração observada próximo a 1650 cm^{-1} refere-se ao grupo carbonila, ela é atribuída à ligação dupla que ocorre entre átomos de carbono e oxigênio encontrados em grupos carboxílicos (SILVERSTEIN et al., 1994), presentes em anéis aromáticos constituintes a ácidos húmicos e fúlvicos.

A banda em 1380 cm^{-1}, provavelmente refere-se à ligação C-H de grupos CH_2 e CH_3 alifáticos. A ocorrência desses grupos funcionais é atribuída à matéria orgânica com grau de humificação, o que é o caso do material estudado (NAKANISHI, 1962).

Para o lixiviado de Seropédica, que é um lixiviado jovem e proveniente de um aterro novo, as bandas do espectro formado foram diferentes das bandas dos espectros de AGE e AGR, como ilustrado na Figura 21. Na Tabela 16 são apresentados os picos encontrados para o espectro correspondente a esse lixiviado.

Tabela 16 - Descrição dos picos do espectro na região do infravermelho para o lixiviado do ASE. (SILVERSTEIN et al., 2007).

Nº de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional provável**	**Fonte**
3415	Estiramento dos grupos hidroxilas (OH)	Silverstein e Bassler (1979)
2962	Estiramento C-H de metileno alifático	Celi et al., (1997)
2931	CH (CH2 e CH3 de alifáticos)	Celi et al., (1997)
2300	Estiramento de alquinos (C≡C, C≡N)	Silverstein et al., (2007)
1578	C=C (anel aromático), amidas NH_2 e NH	Guilarduci et al., (2006)
1401	CH (CH3), C=O (COO^-)	Silverstein et al., (2007)
1151	Estiramento C-O de carboidrato	Tan (1982)
1046	C-C alifático, C-O de carboidrato, álcoois	Stevenson (1994)
879	Deformação da ligação C – H	Guilarduci et al., (2006)
840	Ligação C-S, Composto Si-O, Si-H, P-O	Martins et al., (2003)
701	Vibrações de grupos hidroxila	Farmer (1974)
587	Deformação O-H de álcoois	Machado (2016)

No espectro do ASE, assim como nos AGE e AGR, é possível observar uma banda de absorção forte e larga na faixa entre 3100-3500 cm^{-1}, caracterizando estiramento de ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos, comumente

encontrado na matéria orgânica e, principalmente, nos ácidos húmicos (SILVERSTEIN E BASSLER, 1979).

Bandas entre 1570-1580 cm^{-1} caracterizam a presença de ligações C=C atribuídas à presença de compostos aromáticos, que compõem as substâncias recalcitrantes encontradas em lixiviados, como apresentado por Guilarduci *et al*., (2006).

De acordo com Silverstein et al. (2007), a banda em 1380-1400 cm^{-1} refere-se a vibrações das ligações C-H (grupos CH_2 e CH_3 alifáticos) e C=O (COO^-). A ocorrência desses grupos funcionais é atribuída à matéria orgânica com grau de humificação, o que é o caso do material estudado (NAKANISHI, 1962).

4.1.3 Aromaticidade nos Lixiviados de Aterros de Resíduos Sólidos

Os resultados de aromaticidade para as seis amostras dos três diferentes lixiviados oriundos do AGE, AGR e ASE estão apresentados no Apêndice D.

A partir da análise do Apêndice D, verifica-se que os valores da aromaticidade e da razão E_2/E_3 são inversamente proporcionais, ou seja, quando os valores de E_2/E_3 aumentarem, os valores de aromaticidade irão diminuir (CAMPOS et al., 2004).

A Figura 22 apresenta o gráfico *boxplot* da Aromaticidade e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE.

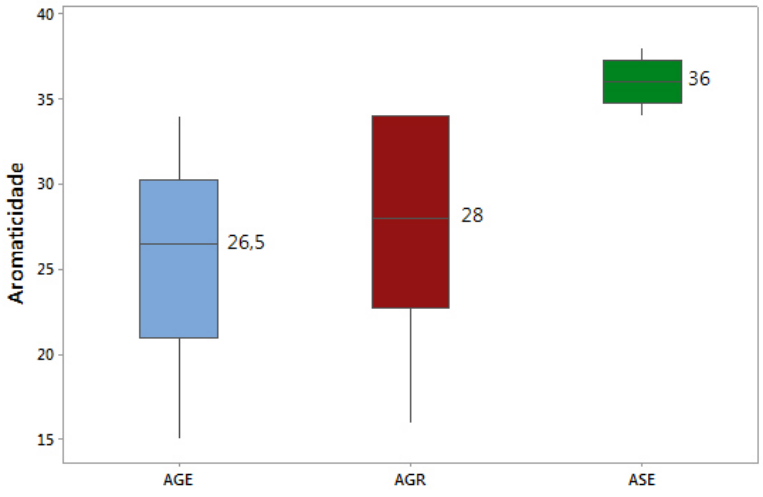


Figura 22: *Boxplot* da Aromaticidade e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Os resultados (valores de p) do teste Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 5%) não apresentaram diferença significativa para a

relação entre AGE e AGR (p=0,5711), entretanto as relações entre AGE e ASE (p=0,0062) e AGR e ASE (p=0,0076) apresentam diferença estatística. Esses resultados eram esperados já que AGE e AGR são aterros estabilizados, com lixiviados antigos e caracterização físico-química semelhante estatisticamente.

A presença de SH nos lixiviados, verificada pelo parâmetro aromaticidade, pode ser confirmada pela análise das Figuras 7 e 8, que representam as estruturas dos ácidos húmico e fúlvico, respectivamente, com a presença de seus vários anéis aromáticos. Presença que ainda pode ser confirmada pela análise dos espectros do FTIR que mostram a ocorrência da banda na região entre 1800 e 1500cm^{-1}, que é atribuída a presença de compostos aromáticos, ou ainda da banda em 1380 cm^{-1}, que se refere à ligação C-H de grupos funcionais alifáticos CH_2 e CH_3, atribuída à matéria orgânica com grau de humificação (NAKANISHI, 1962), que é o caso dos lixiviados estudados.

4.2 Estabelecimento das metodologias de quantificação de SH

Cabe lembrar que, nesse estudo, foi avaliado o método espectrofotométrico, tendo como referência o método de Lowry modificado (FROLUND et al., 1995).

4.2.1 Método de Sheng Modificado

A curva padrão de AH obteve um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999. A concentração de SH em função da absorbância medida foi determinada com base na equação da reta de linearização da curva padrão para SH para o método de Sheng Modificado (Equação 7).

$$SH = \frac{\Delta A - 0{,}2327}{0{,}0009} \qquad (7)$$

Onde:

SH= concentração de SH ($mg.L^{-1}$).

ΔA= absorbância corrigida da amostra.

A Tabela 17 ilustra os resultados da concentração de SH presentes nos lixiviados oriundos dos aterros AGE, AGR e ASE, após a adição do padrão interno de ácido húmico, e os resultados de recuperação do método de Sheng modificado. Vale

ressaltar que a validação do método foi feita utilizando as seguintes amostras coletadas de cada lixiviado: AGE1, AGR2 e ASE1.

Tabela 17 - Concentração de SH nas amostras dos lixiviados oriundos dos aterros de AGE, AGR e ASE, pelo método Sheng modificado.

Identificação das Amostras	**SH ($mg.L^{-1}$)**	**Desvio* (%)**	**Recuperação (%)**
AGE Diluída 10x	614	0,22	
AGE Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	634	0,17	100
AGE Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	653	0,40	98
AGE Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	673	0,34	98
AGE Diluída 20x	618	0,31	
AGE Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	637	0,17	98
AGE Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	656	0,19	96
AGE Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	679	0,34	102
AGR Diluída 10x	1181	0,11	
AGR Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	1201	0,29	100
AGR Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	1220	0,23	98
AGR Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	1243	0,13	102
AGR Diluída 20x	1184	0,15	
AGR Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	1204	0,07	100
AGR Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	1222	0,23	96
AGR Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	1244	0,22	101
ASE Diluída 10x	2040	0,20	
ASE Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	2060	0,49	99
ASE Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	2083	0,25	107
ASE Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	2105	0,42	108
ASE Diluída 20x	2045	0,28	
ASE Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	2068	0,36	105
ASE Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	2087	0,35	106
ASE Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	2107	0,21	104

DESVIO* = $(\Sigma (\text{Valor} - \text{Média dos valores})^2 / (\text{número de amostras} - 1))^{1/2}$

As amostras de lixiviados foram diluídas 10 vezes e 20 vezes, em água destilada, de modo a se ajustarem à curva padrão do método. Em menores (5 vezes)

ou maiores diluições (40 vezes), as concentrações de substâncias húmicas das amostras não se ajustaram à curva padrão construída, ou seja, nessas diluições a concentração de substâncias húmicas é muito alta ou muito baixa para ser corretamente medida pelo método. As diluições foram necessárias para ajustar a concentração das SH à faixa linear da curva de calibração.

Os resultados de concentração de SH mostrados na Tabela 17, para diluição de 20 vezes, tem desvio padrão mais elevado do que os resultados para a diluição de 10 vezes, tanto Gericinó (0,31% e 0,22%, respectivamente) como para Gramacho (0,15% e 0,11%, respectivamente) e Seropédica (0,28% e 0,20%, respectivamente). Todos os resultados de recuperação estão dentro do intervalo de recuperação aceitável para resíduos que, de acordo com Ribani et al. (2004), é entre 70 e 120%, com precisão de ± 20%.

O lixiviado gerado no AGR apresenta concentrações de SH mais elevadas do que o lixiviado gerado no AGE provavelmente porque o AGR, por possuir maior área para disposição de resíduos (aproximadamente 1,5km^2), recebeu maior quantidade de resíduos enquanto estava em operação, dentre eles resíduos sólidos urbanos e industriais. De acordo com Urase et al. (2007), em lixiviados, a recalcitrância está associada à presença de compostos de elevado massa molar com estruturas muito complexas, tais como substâncias húmicas. Interessante é o fato de o lixiviado oriundo do ASE, que representa um lixiviado de aterro jovem, apresentar concentrações de SH (2042 mgSH.L^{-1}) mais elevadas que o lixiviado do AGE (616 mg.L^{-1}) e AGR (1182 mg.L^{-1}) . Valores elevados de matéria orgânica recalcitrante podem ser decorrentes das características dos resíduos depositados neste aterro, ou podem estar relacionados ao tipo e fases do tratamento utilizado nesse aterro.

Dentro deste contexto, Zamora et al. (2005) afirmam que a composição e a concentração de contaminantes nos lixiviados são influenciadas pelo tipo de resíduos descartados e pela idade do aterro. Eles enfatizam ainda que um lixiviado cuja composição deriva de um aterro maduro é mais complexo que um lixiviado composto a partir de uma nova operação de descarga, apresentando elevadas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos e de baixa biodegradabilidade.

A presença destas substâncias no lixiviado vem sendo discutida na literatura ao longo dos anos (BAE et al., 1999; KANG et al., 2002; ZOUBOULIS et al., 2004; RODRIGUEZ et al., 2004, SHENG et. al, 2007; SIR et. al, 2012, TRAN et. al, 2015). Em aterros jovens, a maior parte do carbono orgânico está presente sob a forma de ácidos graxos voláteis. Em aterros mais antigos, as substâncias húmicas (ácido húmico e ácido fúlvico) dominam a fração orgânica em até 80% (SIR et al., 2012).

Os compostos refratários, em especial as substâncias húmicas, os elevados valores dos parâmetros cor e DQO são todos característicos de lixiviados estabilizados (TATSI et al., 2003).

4.2.2 Método de Lowry Modificado (Frolund et al., 1995)

Para o método de Lowry modificado, a curva padrão de AH obteve um coeficiente de correlação de 0,9998. A concentração de SH em função da absorbância foi determinada com base na equação da reta de linearização da curva padrão para SH (Equação 8).

$$SH = 10 * \left(\frac{A - 0{,}0056}{0{,}0006}\right) \quad (8)$$

Onde:

SH= concentração de SH ($mg.L^{-1}$).

A= absorbância da amostra.

A Tabela 18 ilustra os resultados da concentração de SH presente nos lixiviados oriundos dos aterros AGE, AGR e ASE, após a adição do padrão interno de ácido húmico, e os resultados de recuperação do método de Lowry modificado.

Tabela 18 - Concentração de SH nas amostras dos lixiviados oriundos dos aterros de AGE, AGR e ASE, pelo método Lowry modificado.

Identificação das Amostras	SH ($mg.L^{-1}$)	Desvio* (%)	Recuperação (%)
AGE Diluída 10x	607	0,29	
AGE Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	626	0,35	96
AGE Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	647	0,79	101
AGE Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	664	0,39	96
AGE Diluída 20x	608	0,34	
AGE Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	629	0,20	102
AGE Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	646	0,25	93
AGE Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	669	0,34	101
AGR Diluída 10x	1190	0,21	
AGR Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	1213	0,35	106
AGR Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	1232	0,42	104
AGR Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	1251	0,36	101
AGR Diluída 20x	1192	0,27	
AGR Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	1212	0,23	100
AGR Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	1234	0,35	105
AGR Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	1251	0,24	99
ASE Diluída 10x	2045	0,13	
ASE Diluída 10x + 20$mg.L^{-1}$ AH	2067	0,25	107
ASE Diluída 10x + 40$mg.L^{-1}$ AH	2085	0,15	98
ASE Diluída 10x + 60$mg.L^{-1}$ AH	2105	0,17	98
ASE Diluída 20x	2048	0,27	
ASE Diluída 20x + 20$mg.L^{-1}$ AH	2070	0,40	108
ASE Diluída 20x + 40$mg.L^{-1}$ AH	2090	0,20	104
ASE Diluída 20x + 60$mg.L^{-1}$ AH	2110	0,18	103

DESVIO* = $(\Sigma (\text{Valor} - \text{Média dos valores})^2 / (\text{número de amostras} - 1))^{1/2}$

Assim como no método de Sheng modificado, os valores de desvio padrão em Lowry modificado também foram mais elevados na maior diluição (20x), para os três lixiviados: AGE (0,34% e 0,29%), AGR (0,27% e 0,21%) e ASE (0,27% e 0,13%), para 20x e 10x, respectivamente. Todos os resultados de recuperação também estão

dentro do intervalo de 70 e 120%, que é o intervalo de recuperação aceitável para análises de resíduos (RIBANI et al., 2004).

Os resultados confirmam os obtidos anteriormente, onde o lixiviado do AGR apresenta maiores concentrações de SH que o lixiviado do AGE, 1191 $mg.L^{-1}$ e 607,5 $mg.L^{-1}$, respectivamente, o que era esperado devido às diferenças nas características dos resíduos dispostos em cada aterro.

Assim como no método de Sheng modificado (SÍR et al., 2012), no método de Lowry modificado, utilizado como referência na quantificação de substâncias húmicas, o lixiviado jovem oriundo do aterro ASE também apresentou concentrações de SH (2046,5 $mgSH.L^{-1}$) mais elevadas que os lixiviados antigos do AGE e AGR. Tal fato pode estar relacionado às características dos resíduos depositados no aterro ou tipo de tratamento realizado nesse aterro.

4.2.3 Comparação entre os métodos de Sheng e Lowry Modificados

Os resultados de quantificação de SH obtidos para os dois diferentes métodos foram bem semelhantes (Tabelas 17 e 18). Isto mostra que o método em avaliação nesse estudo, o de Sheng modificado, apesar de se basear em um princípio diferente do método referência em quantificação de SH, o de Lowry modificado, é um método adequado para a análise quantitativa de SH presentes nos lixiviados em estudo.

O método Sheng modificado em avaliação é econômico e de fácil execução, pois ocorre em menor número de etapas, com menor tempo de reação e utilizando reagentes mais simples e de menor custo, se mostrando uma metodologia importante para o gerenciamento de aterros e estações de tratamento de lixiviados.

Após constatar a eficiência do método de Sheng modificado, foi determinada a concentração de SH nas seis amostras dos três diferentes lixiviados pelos dois métodos de quantificação.

A Tabela 19 ilustra os resultados da concentração de SH presentes nos lixiviados oriundos dos AGE, AGR e ASE.

Tabela 19 - Concentração de SH ($mg.L^{-1}$) nas amostras dos lixiviados oriundos dos AGE, AGR e ASE, pelo método Sheng modificado e Lowry modificado (n=6).

Aterro/Amostras	Método de Sheng Modificado	Método de Lowry Modificado	Diferença Relativa (%)
AGE 1	618	607	-1,81
AGE 2	836	844	0,95
AGE 3	885	891	0,67
AGE 4	838	845	0,83
AGE 5	738	746	1,07
AGE 6	701	709	1,13
AGR 1	1403	1409	0,43
AGR 2	1184	1192	0,67
AGR 3	1481	1488	0,47
AGR 4	1310	1317	0,53
AGR 5	1156	1162	0,52
AGR 6	1007	1015	0,79
ASE 1	2045	2048	0,15
ASE 2	2815	2821	0,21
ASE 3	2947	2953	0,20
ASE 4	3243	3247	0,12
ASE 5	3342	3344	0,06
ASE 6	3053	3058	0,16

De acordo com a Tabela 19, nota-se que os lixiviados em estudo apresentaram elevadas concentrações de SH, para os métodos de Sheng e Lowry modificados. As medianas encontradas respectivamente para os métodos de Sheng e Lowry modificados, para os três lixiviados em estudo, foram: 787 $mgSH.L^{-1}$ e 795 $mgSH.L^{-1}$ para AGE, 1247 $mgSH.L^{-1}$ e 1254,5 $mgSH.L^{-1}$ para AGR, 3000 $mgSH.L^{-1}$ e 3005,5 $mgSH.L^{-1}$ para ASE.

A Figura 23 apresenta os gráficos *boxplot* da concentração de SH ($mg.L^{-1}$) para os métodos de Sheng e Lowry modificados e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE. A Tabela 20 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 5%) para os mesmos parâmetros, para os três lixiviados.

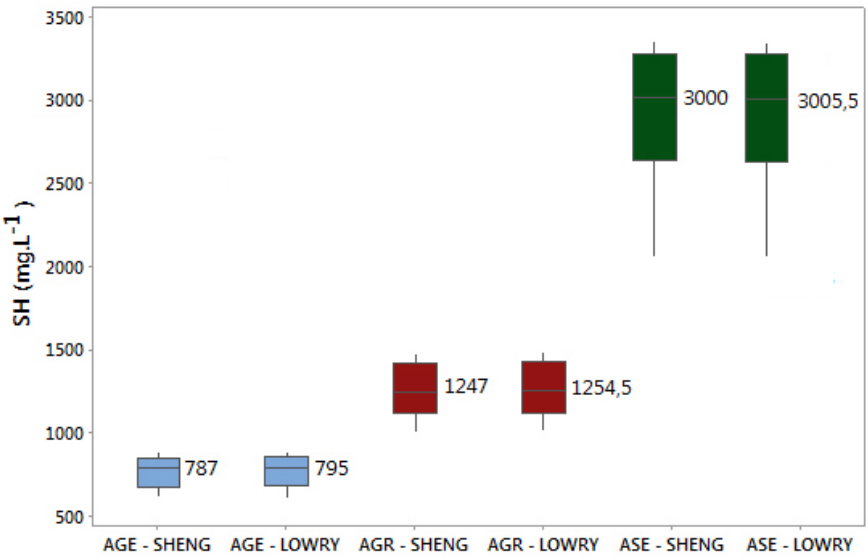


Figura 23: Gráficos *Boxplot* da quantificação de SH pelos métodos de Sheng e Lowry modificados para os lixiviados (a) AGE, (b) AGR e (c) ASE, e mediana das amostras dos lixiviados.

Tabela 20 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney do parâmetro SH para os métodos de Sheng e Lowry modificados, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Método	Aterro	Valor de p	Significado
Sheng ou Lowry modificados	AGE e AGR, AGE e ASE, ou AGR e ASE	0,0051	Apresenta diferença estatística

As concentrações de SH nos lixiviados variaram de 607 a 891 $mg.L^{-1}$ para AGE, de 1007 a 1488 $mg.L^{-1}$ para AGR e de 2045 a 3344 $mg.L^{-1}$ para ASE. A diferença das medianas das concentrações de SH entre AGE e AGR (p=0,0051), entre AGE e ASE (p=0,0051) e entre AGR e ASE (p=0,0051), para os dois métodos de quantificação, é significativa (p<0,05) de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney.

Se analisarmos estatisticamente os métodos de Sheng e Lowry modificados, pode-se notar que não há diferença estatística significativa entre as duas metodologias de quantificação. A diferença das medianas das concentrações de SH entre os métodos de Sheng e Lowry modificados para AGE (p=0,6889), para AGR (p=0,6889) e para ASE (p=0,6889), para os dois métodos de quantificação, não apresenta diferença significativa (p>0,05) de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney.

Desta forma, esta análise aumenta a confiabilidade na utilização do método de Sheng modificado pois o método em avaliação é simples, rápido e sensível, tem baixo consumo de amostra, é economicamente viável e de fácil execução para a análise quantitativa de SH em lixiviados.

4.3 Fracionamento de SH

O fracionamento das substâncias húmicas dos lixiviados dos AGE, AGR e ASE foi realizado segundo metodologia descrita em Christensen et al. (1998) e em Tong et al. (2015), e os resultados encontram-se na Tabela 21. Cabe lembrar que, após o fracionamento, as concentrações de AH e AF fora determinadas pelos métodos de quantificação de Sheng e Lowry modificados.

Tabela 21 - Fracionamento das SH ($mg.L^{-1}$) das amostras de lixiviado provenientes do AGE, AGR e ASE (n=6), quantificadas pelos métodos de Sheng e Lowry modificados.

Aterro	Método	Fração	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5	Am 6
AGE	SHENG	SH	618	836	885	838	738	701
		AH	411	552	590	565	499	466
		AF	201	271	287	279	247	230
	LOWRY	SH	607	844	891	845	746	709
		AH	406	565	595	566	495	472
		AF	200	278	290	277	241	231
AGR	SHENG	SH	1403	1184	1481	1310	1156	1007
		AH	879	743	930	821	723	631
		AF	516	438	544	481	420	369
	LOWRY	SH	1409	1192	1488	1317	1162	1015
		AH	885	748	936	826	730	636
		AF	517	438	548	488	423	371
ASE	SHENG	SH	2045	2815	2947	3243	3342	3053
		AH	1124	1597	1570	1786	1838	1678
		AF	920	1216	1347	1455	1501	1375
	LOWRY	SH	2048	2821	2953	3247	3344	3058
		AH	1127	1601	1572	1792	1842	1679
		AF	924	1219	1378	1459	1505	1379

Para os lixiviados oriundos do AGE e AGR foram encontradas concentrações de 60 a 70% de AH e 30 a 40 % de AF, mais especificamente 67% de AH e 32% de AF para o AGE e 63% de AH e 37% de AF para o AGR, ambos lixiviados oriundos de aterros maduros. Entretanto, para o lixiviado oriundo de aterro mais recente do ASE, as concentrações encontradas para AH e AF foram de 55 e 45%, respectivamente. Pode-se observar que as concentrações das frações húmicas (AH e AF) para o lixiviado do ASE são maiores, porém este lixiviado apresenta proporções de AH e AF diferentes dos lixiviados de AGE e AGR. Isso explica a diferença observada nas bandas relativas a -COOH no FTIR.

A Figura 24 mostra a aparência visual das frações AH, AF e NH (não húmica), após o fracionamento das amostras de lixiviado AGE1, AGR1 e ASE1.

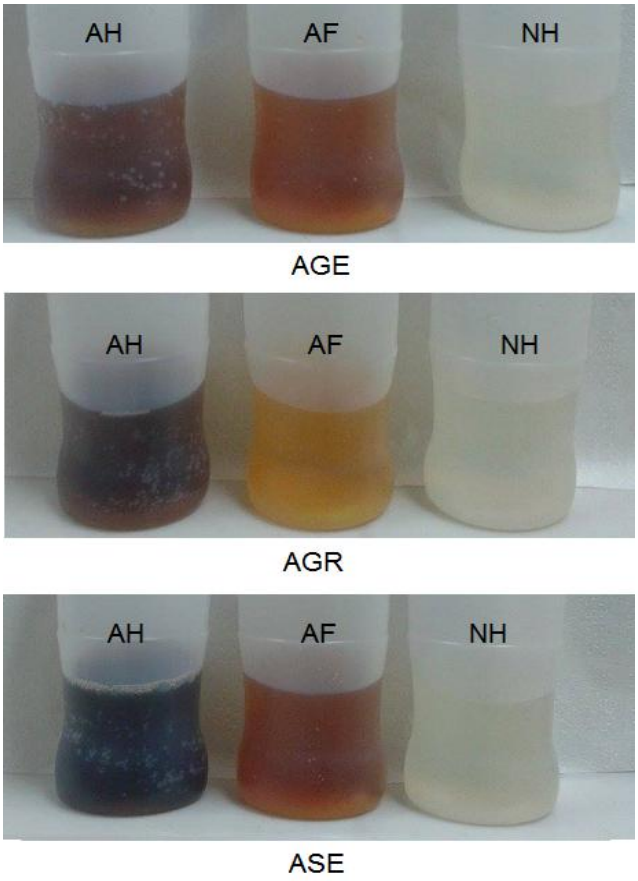


Figura 24: Aparência visual das frações AH, AF e NH (não húmico), após o fracionamento das amostras de lixiviado AGE1, AGR1 e ASE1.

Para avaliar a eficiência do fracionamento com resinas XAD-8 para os três lixiviados em estudo e a confiabilidade dos resultados obtidos, foram fracionadas soluções cujas concentrações de SH foram previamente estabelecidas pelos dois

métodos de quantificação estudados. A Tabela 22 apresenta os resultados desse fracionamento.

Tabela 22 – Resultados do fracionamento de soluções com concentração de SH previamente estabelecidas pelos dois métodos de quantificação estudados.

Lixiviado	Quantificação das SH e suas frações por Sheng modificado			
	SH (mg.L^{-1})	AH (mg.L^{-1})	AF (mg.L^{-1})	Não Húmica
100 mgSH.L^{-1}	98	66	31	Valor negativo
200 mgSH.L^{-1}	197	133	63	Valor negativo
1000 mgSH.L^{-1}	996	639	356	Valor negativo

Como pode ser observado na Tabela 22, o fracionamento utilizando resinas XAD-8 foi realizado de maneira correta, pois a soma dos valores obtidos para as frações húmicas AH e AF está de acordo com o valor total de SH das amostras. Pode-se concluir que o fracionamento realizado nesse estudo é eficiente e produz resultados confiáveis.

A Figura 25 apresenta o resultado estatístico do fracionamento das SH, por meio de gráficos *boxplot* das concentrações das frações de AH e AF e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE. A Tabela 23 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 5%) para as frações de AH e AF, quantificadas pelos métodos de Sheng e Lowry modificados, para os três lixiviados.

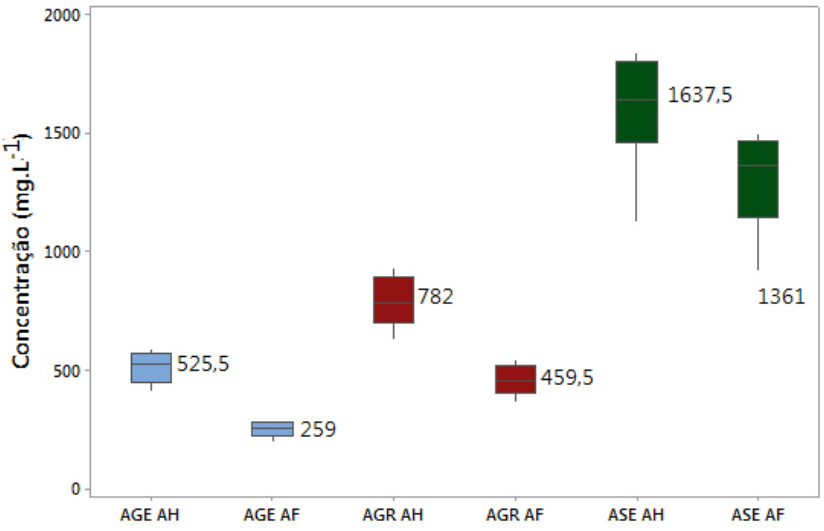


Figura 25: Gráficos *Boxplot* das concentrações de AH e AF e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Tabela 23 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney das frações AH e AF, quantificadas pelos métodos Sheng e Lowry modificados, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Aterro	Parâmetro	Valor de p	Significado
AGE	AH e AF	0,0051	Apresenta diferença estatística
AGR	AH e AF	0,0051	Apresenta diferença estatística
ASE	AH e AF	0,0453	Apresenta diferença estatística

Em estudos realizados por Stevenson et al., (1994) e Christensen et al., (1998), os autores concluíram que, da fração de matéria orgânica recalcitrante, os ácidos húmicos e fúlvicos são responsáveis por aproximadamente 60 e 40% para aterros estabilizados, respectivamente. Estes resultados foram posteriormente confirmados em estudos realizados por Huo et al. (2008), no qual os autores encontraram concentrações de 60 a 70% de AH e de 30 a 40 % de AF em lixiviados estabilizados, provenientes de aterros maduros (HUO et al., 2008). Tais conclusões podem ser confirmadas pelos resultados de quantificação do fracionamento de SH dos lixiviados estabilizados de AGE, AGR e ASE, apresentados na Tabela 21.

As concentrações das frações húmicas encontradas nos lixiviados variaram de 406 a 595 $mg.L^{-1}$ (AH) e 200 a 290 $mg.L^{-1}$ (AF) para AGE, de 631 a 936 $mg.L^{-1}$ (AH) e 369 a 548 $mg.L^{-1}$ (AF) para AGR e de 1124 a 1842 $mg.L^{-1}$ (AH) e 920 a 1505 $mg.L^{-1}$ (AF) para ASE.

O aterro novo ASE apresentou maiores concentrações de ácido fúlvico (45%) que os aterros AGE (33%) e AGR (37%). Já os aterros mais antigos, AGE e AGR, apresentam concentrações de ácido húmico (67% e 63%, respectivamente) superiores ao ASE (55%).

Assim como na quantificação de SH, a diferença das medianas para as concentrações das frações húmicas de AH e AF entre os lixiviados AGE, AGR e ASE também foi significativa ($p<0,05$) de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney. Foram encontrados valores de significância de $p=0,0051$ para o AGE e AGR e $p=0,0453$ para o ASE.

Se compararmos as metodologias de quantificação para uma mesma fração, AH ou AF, assim como foi feito para as SH, também iremos concluir que não há diferença estatística significativa ($p>0,05$) entre os métodos de Sheng e Lowry modificados, de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney. Foram encontrados

valores de significância de p=0,8726 e p=1,0000 para AH e AF do AGE, de p=0,6889 e p=0,7483 para AH e AF de AGR e de p=0,6869 e p=0,5752 para AH e AF de ASE.

Tanto a análise de significância para SH quanto para as frações húmicas de AH e AF aumentam a confiabilidade na utilização do método de Sheng modificado para a quantificação de substâncias húmicas de lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos.

Adicionalmente à quantificação das frações húmicas, foi realizada a caracterização dessas frações com base nos parâmetros físico-químicos para as amostras AGE 1, AGR 1 e ASE 1. A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos nessa caracterização e quanto eles representam, em porcentagem, da amostra bruta.

Tabela 24 – Caracterização físico-química das frações húmicas e não húmicas.

Aterro	Parâmetro	Bruto	AH	AF	NH
AGE 1	SH ($mg.L^{-1}$)	618	411 (67%)	201 (33%)	-
	Absorbância em 254 nm	10,79	5,6 (52%)	3,2 (30%)	1,9 (18%)
	Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	5241	2620 (50%)	2096 (40%)	525 (10%)
	COT ($mgC.L^{-1}$)	555	356 (64%)	111 (20%)	88 (16%)
	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	1515	985 (65%)	318 (21%)	211 (14%)
AGR 1	SH ($mg.L^{-1}$)	1403	879 (63%)	516 (37%)	-
	Absorbância em 254 nm	23,11	11,55 (50%)	7,8 (34%)	3,75 (16%)
	Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	7732	4020 (52%)	2938 (38%)	773 (10%)
	COT ($mgC.L^{-1}$)	1261	744 (59%)	291 (23%)	226 (18%)
	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	3303	2015 (61%)	825 (25%)	462 (14%)
ASE 1	SH ($mg.L^{-1}$)	2045	1124 (55%)	920 (45%)	-
	Absorbância em 254 nm	23,53	11,05 (47%)	7,77 (33%)	4,72 (20%)
	Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	4731	2838 (60%)	1466 (31%)	425 (9%)
	COT ($mgC.L^{-1}$)	782	399 (51%)	273 (35%)	110 (14%)
	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	2556	1278 (50%)	894 (35%)	385 (15%)

Analisando a Tabela 24, pode-se perceber que os lixiviados oriundos dos aterros de AGE e AGR se comportam de maneira bem semelhante, enquanto o lixiviado oriundo do ASE apresenta concentrações diferentes dos parâmetros analisados.

Os valores do parâmetro absorbância em 254 nm, para as frações AH e AF, são semelhantes para todos os três diferentes lixiviados. Foram quantificadas, em

média, 50% da absorbância na fração AH, 32% na fração AF e 18% na fração não húmica, pois o ASE, mesmo sendo um aterro novo com lixiviado jovem, apresentou, em todas as amostras coletadas, altas concentrações de SH e, consequentemente, de compostos aromáticos que são quantificadas por meio do parâmetro absorbância em 254 nm.

O parâmetro cor, para a fração de AH do lixiviado ASE apresentou maior concentração (60%) que a mesma fração húmica dos aterros AGE e AGR (em média 50%). Sabendo-se que a fração húmica é a mais complexa e se encontra em maior quantidade nos lixiviados de aterros de resíduos, pode-se deduzir que a cor dos lixiviados está associada a essas substâncias dissolvidas, afirmação reforçada pela presença de elevadas concentrações de substâncias húmicas (MORAVIA, 2010).

Em se tratando de DQO e COT, o ASE apresentou maiores concentrações na fração AF (35%) que os AGE e AGR (em média, 22%), e significativas concentrações na fração AH (51%) quando comparado aos lixiviados mais antigos AGE e AGR (em média, 62%). Elevados valores referentes à DQO são correspondentes à presença de material orgânico recalcitrante, fator que diminui a velocidade de degradação dos resíduos (MORAIS, 2005). Os valores de DQO tendem a diminuir com o avanço da degradação dos resíduos ao longo do tempo, mas, devido à presença de alta concentração de matéria orgânica recalcitrante (AH), essa diminuição pode ser mais lenta, o que explica o fato dos aterros antigos AGE e AGR ainda apresentarem concentrações significativas desse parâmetro.

A fração de ácidos húmicos dos lixiviados dos AGE, AGR e ASE apresentaram maiores valores de absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO que a fração fúlvica. Isso ocorre porque os AH possuem estruturas maiores e mais complexas, ilustradas na Figura 7, com maior massa molar, como visto na Tabela 4, e estão em maior quantidade nesses lixiviados, como apresentado na Tabela 21.

Analisando a fração não-húmica, ou seja, a ausência se substâncias húmicas recalcitrantes, nota-se que são encontrados os menores valores para todos os parâmetros físico-químicos analisados. A fração não húmica apresenta, em média, 18% da absorbância em 254 nm, 10% da cor, 16% do COT e 15% da DQO das amostras brutas dos três diferentes lixiviados estudados. Isso comprova que as elevadas concentrações de matéria orgânica recalcitrante, representada pelos parâmetros absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO, estão diretamente ligadas à presença das substâncias húmicas nos lixiviados de aterros de resíduos sólidos.

Adicionalmente ao fracionamento das amostras foram realizados ensaios para avaliar a regeneração das resinas, ou seja, para saber se após os fracionamentos a XAD-8 tinha sua eficiência reduzida e se o processo de lavagem com reagentes

estava sendo eficiente na limpeza da mesma. Os resultados dos ensaios de regeneração da resina XAD-8 estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados dos ensaios de regeneração da resina XAD-8.

Solução Padrão	Limpeza realizada na própria coluna com NaOH 0,1 mol.L^{-1}			Limpeza realizada após desempacotamento da coluna com quatro diferentes reagentes		
	AH (mg.L^{-1})	AF (mg.L^{-1})	R (%)	AH (mg.L^{-1})	AF (mg.L^{-1})	R (%)
100 mgSH.L^{-1}	66	31	-	66	31	-
	65	33	94	66	30	97
	65	35	90	65	31	100
	66	34	92	65	30	97

A partir da análise da Tabela 25 pode-se notar que quando foi realizada a limpeza da resina na própria coluna, as concentrações de AF apresentaram um pequeno aumento em relação ao primeiro fracionamento e em relação à limpeza feita após o desempacotamento da coluna. Isso por de ter ocorrido pelo fato de algum resíduo de AF ter ficado retido na resina. Entretanto, para as duas formas diferentes de limpeza, os percentuais de regeneração da resina foram superiores a 90%.

A partir desses resultados foi determinado que para amostras de lixiviado coletadas em datas diferentes seria realizada a limpeza com desempacotamento da coluna com bateladas sucessivas de diferentes reagentes. Para a realização de ensaios de fracionamento com a mesma amostra, incluindo repetições e fracionamento pós-tratamento, foram realizadas apenas a limpeza com NaOH 0,1 mol.L^{-1} na própria coluna. Com isso, o custo com reagentes e o tempo destinado à limpeza das resinas foram reduzidos.

Segundo Tong et al. (2015), uma das grandes vantagens do uso de resinas é a sua capacidade de regeneração, que faz com que o processo seja economicamente viável.

4.4 Correlações entre o fator SH e os Parâmetros Físico-Químicos

A Tabela 26 apresenta a correlação de Pearson entre as medianas dos resultados de quantificação de SH e as medianas dos parâmetros físico-químicos analisados.

As correlações situadas nas faixas de 0,7 a 1 e −0,7 a −1 indicam forte correlação, de 0,3 a 0,7 e de −0,3 a −0,7 indicam correlação moderada e inferior a 0,3 e −0,3 correlação fraca. (WONNACOTT e RONALD, 1990; HAIR et al., 2005; FONSECA e MARTINS, 2006; PINHEIRO et al., 2008).

Tabela 26 - Correlação de Pearson entre SH e parâmetros físico-químicos.

Aterro	Medianas dos parâmetros					Correlação entre SH e os parâmetros			
	SH ($mg.L^{-1}$)	Abs*	Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	COT ($mgC.L^{-1}$)	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	SH-Abs	SH-Cor	SH-COT	SH-DQO
AGE	787	12,75	5319,5	727	1889	0,74	0,49	0,80	0,77
AGR	1247	19,75	7526,5	1083,5	2857	0,93	0,85	0,90	0,86
ASE	3000	30,5	5073	1437	3748	0,90	0,79	1,00	1,00

*Abs. = Absorbância em 254 nm

Como pode ser observado, todas as correlações feitas entre as variáveis físico-químicas (Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO) e a variável SH apresentaram fortes correlações e resultados positivos, indicando que elas têm crescimento proporcional e que influenciam diretamente na concentração das SH, pois, quanto maior a concentração de SH, maior será a concentração desses parâmetros no lixiviado.

Também foram realizados testes para analisar os coeficientes de correlação (R^2) entre as SH e os parâmetros físico-químicos, para um ajuste linear. A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos dos coeficientes de correlação. Os gráficos que representam essas correlações encontram-se no Apêndice F, G e H, para AGE, AGR e ASE, respectivamente.

Tabela 27 – Resultados dos coeficientes de correlação linear (R^2) entre as SH e os parâmetros absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO, para os três lixiviados.

Aterro	Parâmetros Correlacionados	R^2
AGE	SH e Absorbância em 254 nm	0,5517
	SH e Cor	0,2485
	SH e COT	0,6466
	SH e DQO	0,6062
AGR	SH e Absorbância em 254 nm	0,8651
	SH e Cor	0,7304
	SH e COT	0,8104
	SH e DQO	0,7539
ASE	SH e Absorbância em 254 nm	0,8223
	SH e Cor	0,6296
	SH e COT	1
	SH e DQO	1

Analisando os dados apresentados na Tabela 27 pode-se notar que, na maioria dos casos, não foram encontrados bons coeficientes de correlação devido, provavelmente, ao pequeno número de amostras e a menores concentrações de SH. Em contrapartida, os lixiviados que apresentam maiores concentrações de SH (ASE>AGR>ASE) obtiveram melhores R^2, ou seja, valores mais próximos de 1, indicando que há uma correlação linear entre o parâmetro físico-químico em questão e a concentração de SH.

4.5 Processos de Degradação e Remoção das Substâncias Húmicas

4.5.1 Coagulação/Floculação

Nesta etapa foi realizado o processo de coagulação/floculação para reduzir o elevado teor de matéria orgânica recalcitrante.

A Figura 26 apresenta os gráficos do monitoramento dos parâmetros absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO e as eficiências de remoção da escolha das condições ótimas do processo de coagulação/floculação, na condição ótima de pH 4,0, variando-se as concentrações do coagulante cloreto férrico hexahidratado, para os três lixiviados.

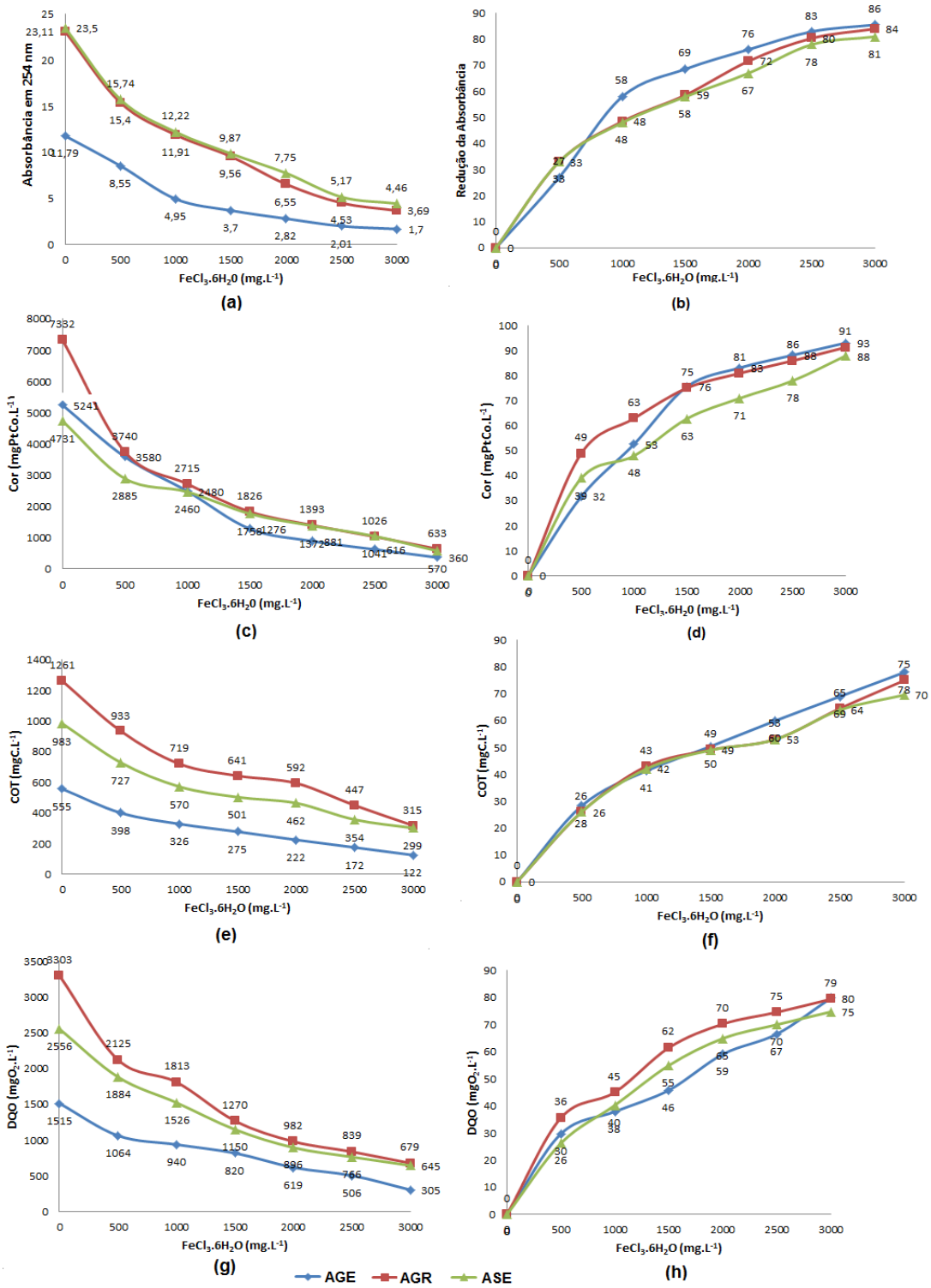


Figura 26: Resultados do monitoramento dos parâmetros (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e suas respectivas eficiências de remoção (e), (f), (g) e (h), durante o processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e variando as concentrações do coagulante cloreto férrico hexahidratado, para os lixiviados de AGE, AGR e ASE.

Todos os resultados dos ensaios realizados para a escolha das condições ótimas para o processo de coagulação/floculação estão dispostos nos Apêndices I, J e K para os lixiviados oriundos dos AGE1, AGR1 e ASE1, respectivamente. A partir da análise destes resultados foram escolhidos as condições de pH 4,0 e as maiores concentrações do coagulante, de 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ para os ensaios de coagulação/floculação com as demais amostras pois, nessa condição, foram obtidas as maiores eficiências de redução dos parâmetros absorbância em 254 nm e cor, e as maiores eficiências de remoção dos parâmetros COT e DQO.

De acordo com Tatsi et al. (2003), os resultados indicam que a remoção da matéria orgânica foi mais eficaz a pH 4 pois nesse pH os íons férricos podem hidrolisar e formar cátions polinucleares, como $Fe(OH)^{2+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$, $Fe_3(OH)_5^{4+}$ e outras espécies com cargas positivas, especialmente quando se utiliza cloreto férrico como coagulante. Como a natureza das partículas presentes no lixiviado do aterro é negativa, se torna favorável a formação flocos compostos por poluentes complexos, os quais podem ser removidos pelo processo de coagulação/floculação.

Para a amostra AGE1, em pH 4,0, foram reduzidos os valores da absorbância em 254 nm de 11,79 para 1,7 (86%) e de cor de 5241 para 360 $mgPtCo.L^{-1}$ (93%), e foram removidos os valores de COT de 555 para 122 $mgC.L^{-1}$ (78%) e DQO de 1515 para 305 $mgO_2.L^{-1}$ (80%), para a maior concentração de coagulante 3000 $mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

Para a amostra AGR1 foram obtidas reduções de 84% da Absorbância em 254 nm (de 23,11 para 3,69) e 91% da cor (de 7332 para 633 $mgPtCo.L^{-1}$), e remoções de 75% de COT (1261 para 315 $mgC.L^{-1}$) e 79% de DQO ($mgO_2.L^{-1}$), para a maior concentração de coagulante 3000 $mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, em pH 4,0 e 3000 $mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

Para a amostra ASE1, também em pH 4,0 e 3000 $mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, obtiveram-se as menores eficiências de remoção quando comparada com AGE1 e AGR1. Foram reduzidos 81% da absorbância em 254 nm (de 23,5 para 4,46) e 88% da cor (de 4731 para 570 $mgPtCo.L^{-1}$), e foram removidos 70% do COT (de 983 para 299 $mgC.L^{-1}$) e 75% da DQO (de 2556 para 645 $mgO_2.L^{-1}$).

De acordo com a literatura pesquisada (MÁXIMO & CASTILHOS Jr, 2007) as dosagens típicas de coagulantes para o tratamento do lixiviado variam de 500 a 3000 $mgFeCl_3.6H_2OL^{-1}$. Nesse estudo, as maiores remoções para todas as amostras de lixiviado foram alcançadas para a maior concentração de coagulante utilizada (3000 $mgFeCl_3.6H_2OL^{-1}$). Porém, em concentrações menores de coagulante, 2000 $mgFeCl_3.6H_20$ por exemplo, já haviam sido alcançadas reduções de 76% da

absorbância e 83% da cor, e remoções de 60% do COT e da DQO. O uso dessa concentração reduziria os custos com reagentes e a geração do lodo.

Os melhores resultados encontrados nos ensaios de escolha das condições ótimas do processo de coagulação/floculação podem ser confrontados com o diagrama de solubilidade do ferro, descrito na Figura 12, sendo assim, possível identificar que a concentração de ferro, em $mol.L^{-1}$, que está representada no eixo Y do gráfico, corrobora com os resultados encontrados. A área do gráfico onde se encontram as condições dos ensaios, pH 4,0 e 3000 $mgFeCl_3.6H_20.L^{-1}$, é identificada em um ponto do eixo Y a 10^{-3} numa área descrita como adsorção-desestabilização.

Os resultados obtidos no monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH e suas frações AH e AF, durante o processo de coagulação/floculação para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, respectivamente, estão apresentadas nos Apêndices L, M e N.

As Figuras 27 e 28 apresentam os gráficos *boxplot* com os resultados obtidos no monitoramento dos parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO com as medianas das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, em pH 4,0 e 3000 $mgFeCl_3.6H_2O$, e suas eficiências de redução e remoção, respectivamente.

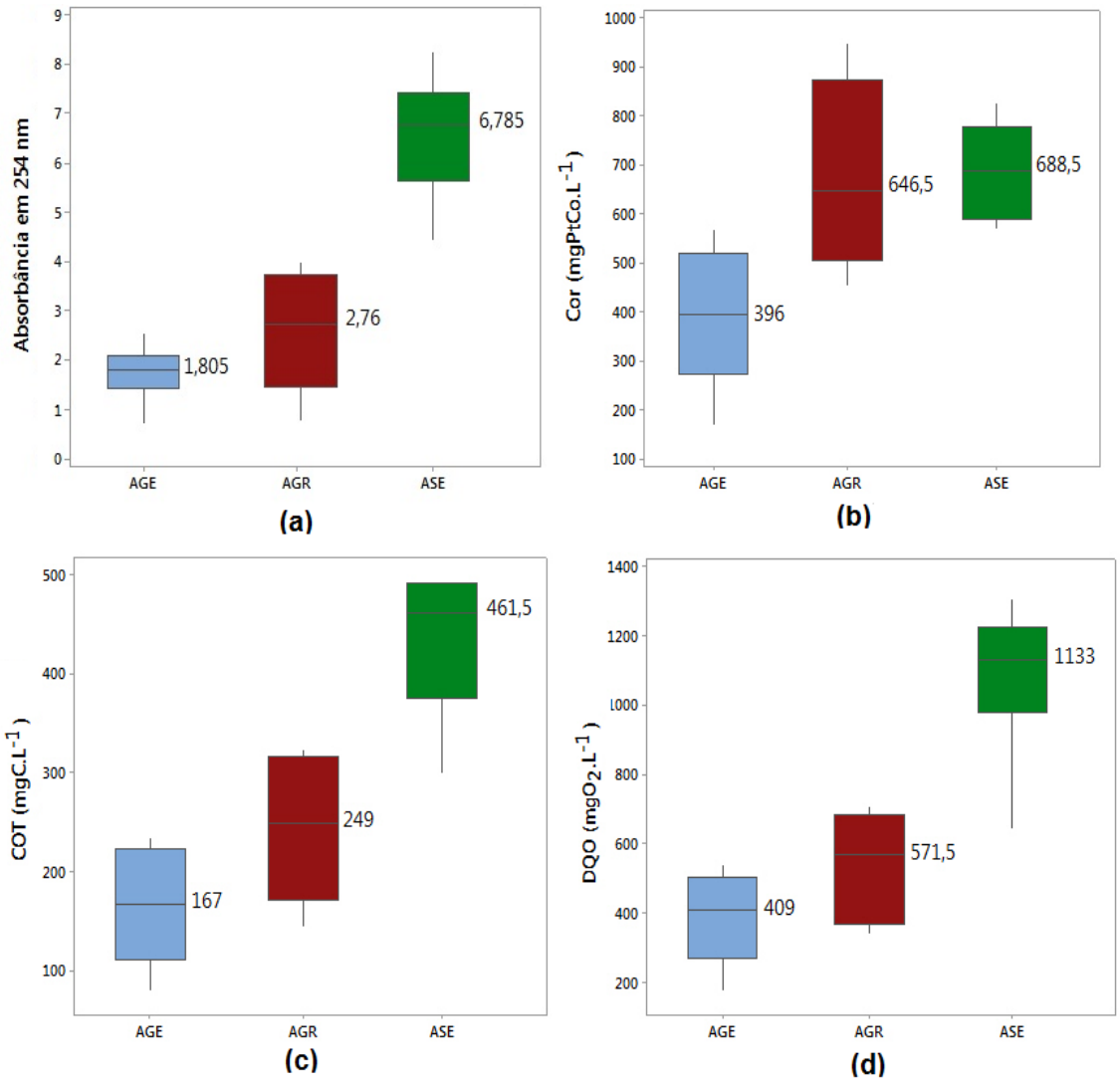


Figura 27: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT e (d) DQO e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e na maior concentração de coagulante 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

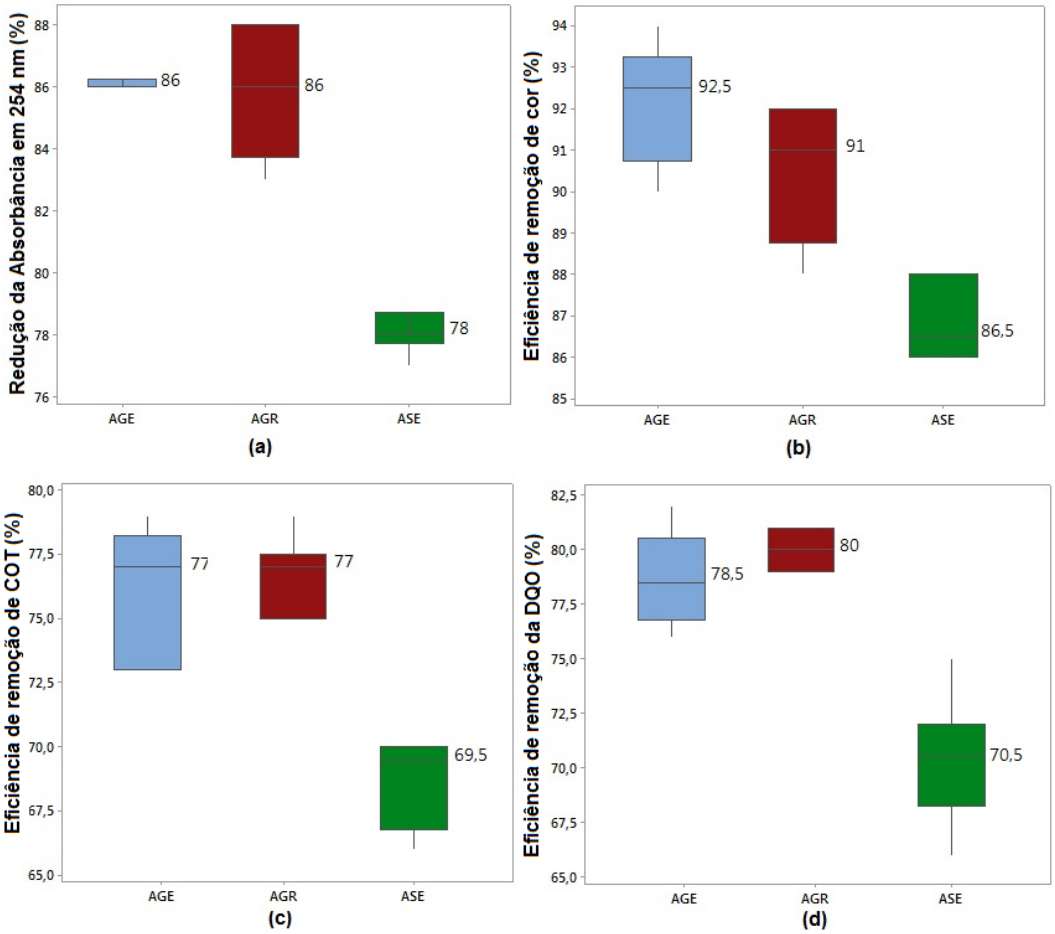


Figura 28: Gráficos *Boxplot* com os resultados da redução da (a) Absorbância em 254 nm e eficiências de remoção de (b) Cor, (c) COT e (d) DQO dos lixiviados de AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e na maior concentração de coagulante 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

Para o AGE, o processo físico-químico de coagulação/floculação, utilizando coagulante $FeCl_3.6H_2O$, apresentou-se como satisfatório com relação à redução da cor (92%) e à remoção da matéria orgânica do lixiviado, alcançando a redução de 86% da absorbância em 254 nm e remoções de 76% de COT e 79% de DQO (3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$).

Após a adição de $FeCl_3.6H_2O$ já era possível observar a formação dos flocos e em seguida o pH foi ajustado. Em poucos minutos, formaram-se coágulos compostos por espécies hidroxiladas de Fe^{3+}, sendo possível ver que a amostra ficava mais clara.

O grande efeito da clarificação do lixiviado pelo íon férrico pode estar associado à presença significativa de substâncias húmicas. O ferro pode ser quelado pela presença dos grupos carboxílico, fenólico e carbonilo da estrutura das SH formando complexos estáveis (CAMARGO, 2006) os quais apresentam menor solubilidade em valores de pH próximo a neutralidade.

A Figura 29 mostra a aparência visual dos testes após o ensaio de coagulação/floculação na amostra AGE1, em diferentes concentrações de $FeCl_3.6H_2O$, no qual se observa visível clarificação do lixiviado a medida em que se aumenta a concentração do coagulante.

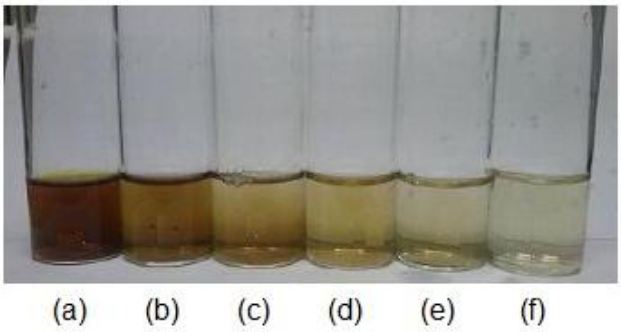


Figura 29: Aparência visual dos testes da amostra AGE1 após o processo de coagulação/floculação, nas concentrações (a) 500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (b) 1000 mg mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (c) 1500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (d) 2000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, (e) 2500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e (f) 3000vmg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

A coagulação/floculação também se mostrou eficiente para o lixiviado proveniente do AGR, um aterro antigo que já encerrou suas operações, reduzindo 90% da cor e removendo 86% da absorbância em 245 nm, 77% do COT e 80% da DQO.

Em se tratando de lixiviado jovem, o lixiviado do ASE alcançou menores remoções para todos os parâmetros analisados, em comparação com o lixiviado do AGE e AGR. As reduções do parâmetro cor ficaram em torno de 87% e as remoções da Absorbância em 254 nm, COT e DQO foram de 78%, 69% e 70%, respectivamente.

Resultados semelhantes aos apresentados nesse estudo com relação à redução de cor e à remoção de COT e DQO em lixiviados de aterros de resíduos, após tratamento por coagulação/floculação, porém em menores concentrações do coagulante, foram descritos por Aziz (2007) e Kawahigashi (2012).

Em Aziz (2007), com a utilização de 800 $mg.L^{-1}$ de cloreto férrico hexahidratado, em pH 4,0, para o tratamento de lixiviado bruto estabilizado, alcançou-se a eficiência de remoção de 94% da cor. Kawahigashi (2012) aplicou 250 $mg.L^{-1}$, que corresponde a cerca de 1200 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, em pH 4,0, no lixiviado de aterro sanitário de Rolândia (PR). A autora obteve 96% de eficiência de redução de cor.

Felici (2010) com a utilização de cloreto férrico como coagulante em uma dosagem de 2000 mg$FeCL_3.L^{-1}$, em pH 3,0, alcançou remoção de 80% de DQO. Castrillón (2010) realizou o tratamento de um lixiviado estabilizado com características recalcitrantes e, com 1700 mg$FeCL_3.L^{-1}$, em pH 5,0, obteve 73% de remoção de DQO.

Conclui-se que a técnica de coagulação-floculação com $FeCl_3.6H_2O$ como coagulante foi eficiente para o tratamento para os três diferentes lixiviados de aterros de resíduos, pois foi capaz de alcançar valores de remoção acima de 78% para a absorbância em 254 nm, 87% para a cor e 70% para o COT e a DQO, na concentração de 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$. Tal conclusão pode ser corroborada pelo estudo de Ferreira (2013), que utilizou o coagulante cloreto férrico, na concentração de 2500 mg.L^{-1}, também para tratar lixiviado de Gericinó. Em pH 5,0, o autor obteve remoção de 60% de DQO.

Baseando nessa afirmação, foram feitas análises comparando as eficiências de remoção dos três aterros para saber em qual deles o processo de coagulação/floculação, na maior concentração de coagulante 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, foi mais eficiente na remoção dos parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO. Cabe ressaltar que as eficiências de remoção para todos os parâmetros físico-químicos para o lixiviado do ASE foi menor que para AGE e AGR. A Tabela 28 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para as eficiências de redução e remoção desses mesmos parâmetros, para os três lixiviados.

Tabela 28 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney para a redução da absorbância em 254 nm, e eficiências de remoção dos parâmetros cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo de coagulação/floculação nas condições pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
Absorbância em 254 nm	AGE e AGR	0,9362	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0031	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0042	Apresenta diferença estatística
Cor (mg$PtCo.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0282	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0046	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,8072	Não apresenta diferença significativa
COT (mg$C.L^{-1}$)	AGE e AGR	1,000	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0046	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0072	Apresenta diferença estatística
DQO (mg$O_2.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,3674	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0048	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0048	Apresenta diferença estatística

De acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney os valores das medianas das amostras não apresentam diferença significativa ($p>0,05$) entre os AGE e AGR, aterros antigos e estabilizados, para os parâmetros absorbância em 254 nm ($p=0,9362$), COT ($p=1,0000$) e DQO ($p=0,3674$). Entretanto, para o parâmetro cor, há diferença estatística entre os lixiviados desses dois aterros ($p=0,0282$).

As comparações entre os aterros antigos, AGE e AGR, e o ASE, que é um aterro novo, apresentam diferença estatística ($p<0,05$). Os parâmetros se comportam de maneira semelhante, pois apresentam diferença estatística entre AGE e ASE ($p=0,0031$ para Absorbância em 254 nm, $p=0,0046$ para Cor e COT, $p=0,0048$ para DQO) e também entre AGR e ASE ($p=0,0042$ para Absorbância em 254 nm, $p=0,0044$ para COT e $p=0,0048$ para DQO). Já para o parâmetro cor não há diferença estatística entre os lixiviados do AGR e ASE ($p=0,8072$), lixiviados que apresentaram as maiores concentrações de substâncias húmicas, reafirmando que a cor do lixiviado está associada às substâncias dissolvidas e à presença de SH (MORAVIA, 2010).

As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos *boxplot* com os resultados obtidos no monitoramento das SH e suas frações húmicas – AH e AF, com as medianas das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, e suas eficiências de remoção, respectivamente.

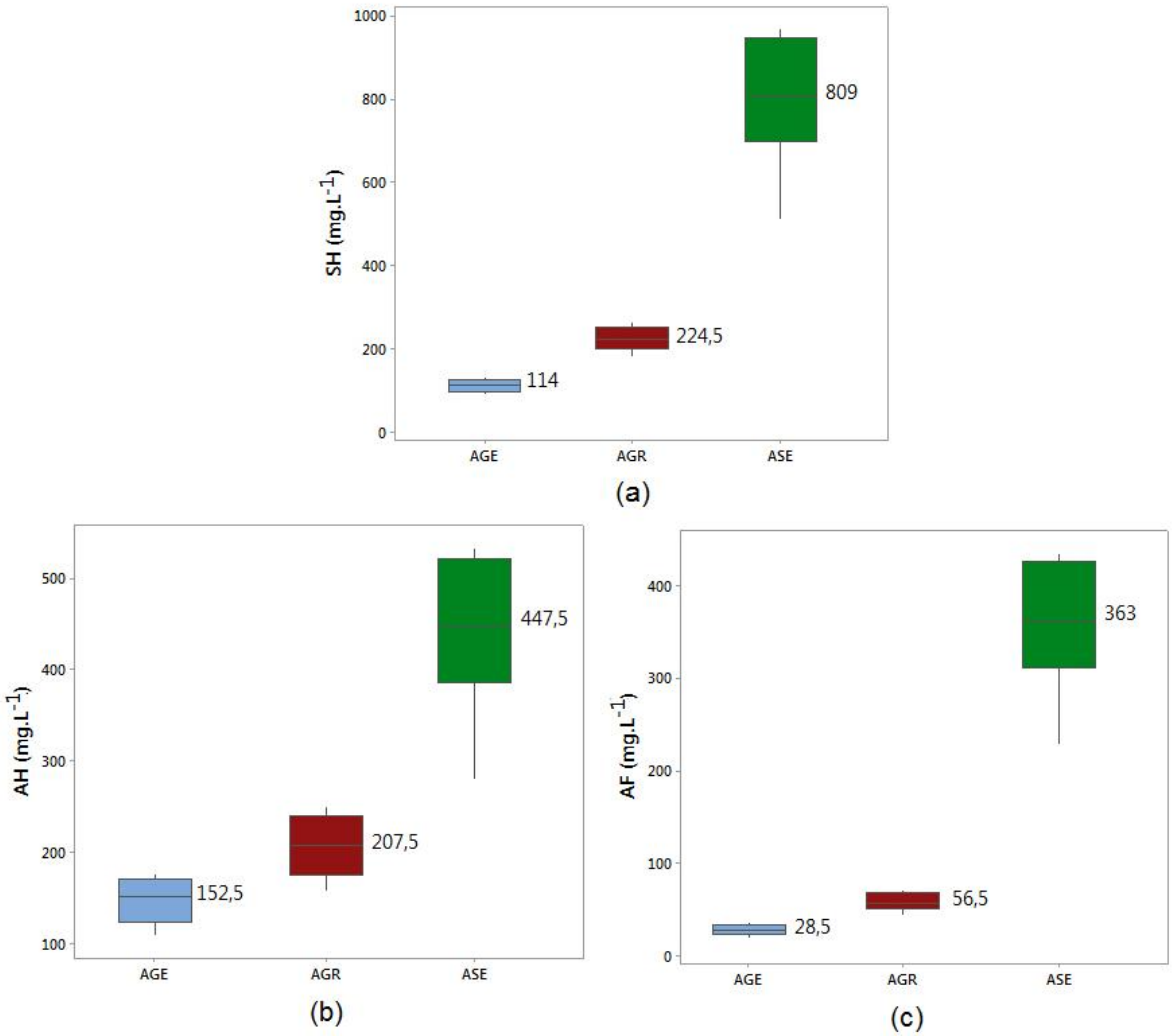


Figura 30: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) SH, (b) AH e (c) AF e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e na maior concentração de coagulante 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

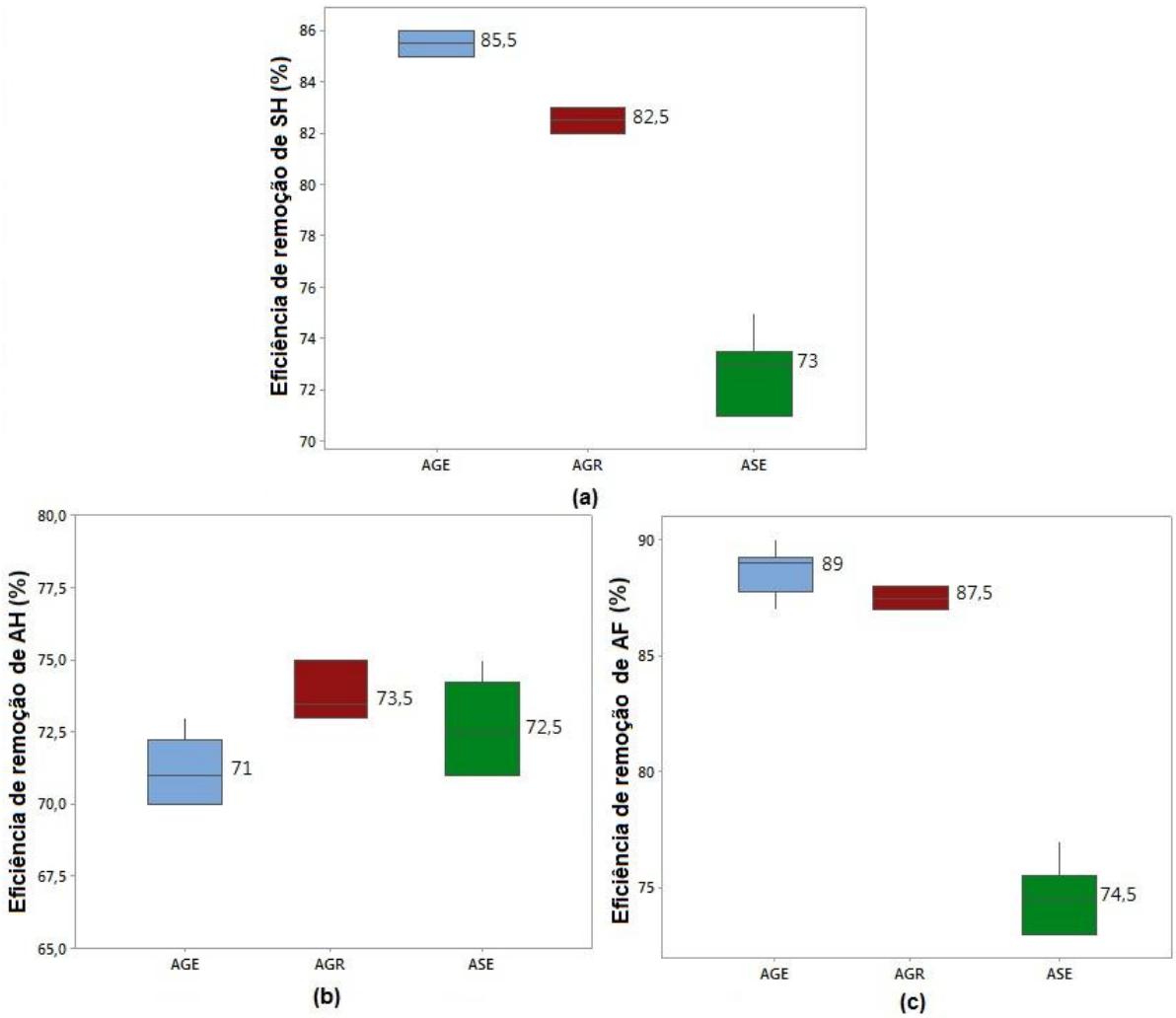


Figura 31: Gráficos *Boxplot* das eficiências de remoção de (a) SH, (b) AH e (c) AF dos lixiviados de AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e na maior concentração de coagulante 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

As remoções de matéria orgânica recalcitrante do AGE, também para 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, foram de 85% de SH, 71% de AH e 89% de AF, apresentando maiores remoções de AF do que de AH. Isso ocorre pelo fato dos ácidos fúlvicos apresentarem estrutura menos complexa, com menor quantidade de anéis aromáticos e duplas ligações, como ilustrado na Figura 8.

Para as frações recalcitrantes do lixiviado do AGR, as remoções alcançaram 83% das SH, 74% do AH e 88% do AF. Assim como para lixiviado do AGE, maiores remoções foram encontradas para o AF.

Para substâncias húmicas e suas frações presentes do lixiviado do ASE não foi diferente. Remoções de 73% de SH, 72% de AH e 75% de AF foram apresentadas para esse lixiviado.

De acordo com Amokrane et al. (1997), o percentual de remoção de matéria orgânica, obtido pelo processo de coagulação/floculação, é geralmente na ordem de 10 a 25% para lixiviados não estabilizados, e 50 a 65% para lixiviados estabilizados ou submetidos a pré-tratamento biológico.

A Tabela 29 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para as eficiências de remoção dos parâmetros SH, AH e AF, para os três lixiviados.

Tabela 29 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney das eficiências de remoção das SH e suas frações AH e AF, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo de coagulação/floculação nas condições pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
SH ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0039	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0041	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0041	Apresenta diferença estatística
AH ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0087	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0095	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0064	Apresenta diferença estatística
AF ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0054	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0046	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0043	Apresenta diferença estatística

Como pode ser visto na Tabela 29, os resultados obtidos no monitoramento das SH e dos AH e AF, após processo de coagulação/floculação, apresentaram diferença estatística significativa ($p<0,05$) de acordo com o teste de Mann-Whitney.

A diferença das medianas das eficiências de remoção de SH, AH e AF entre AGE e AGR foram p=0,0041, p=0,0095 e 0,0054, respectivamente. Entre AGE e ASE as diferenças foram p=0,0039 para SH, p=0,0087 para AH e 0,0046 para AF e entre AGR e ASE foram p=0,0041 para SH, p=0,0064 para AH e p=0,0063 para AF.

As frações que compõem as substâncias húmicas, foram significativamente removidas por processo de coagulação em aproximadamente 89% AGE, 88% AGR e 75% ASE para AF e 71% AGE, 74% AGR, 72% ASE para AH, indicando que a coagulação é mais eficiente na remoção de AF mas que também é capaz de remover AH com massa molar elevada.

Adicionalmente a esses ensaios, foi realizado o processo de coagulação/floculação, na concentração de 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, para uma amostra de cada um dos três lixiviados, após a extração dos ácidos húmicos. Ao final do procedimento, o clarificado (sobrenadante) foi coletado e analisado para valores de absorbância em 254 nm, cor, COT, DQO, SH e AF. A Tabela 30 apresenta os resultados e as eficiências de remoção obtidas nesse ensaio, em comparação ao ensaio convencional realizado com o lixiviado bruto.

Tabela 30 - Resultados do ensaio de coagulação/floculação para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, valor do lixiviado bruto (VB) e valor do lixiviado tratado (VT), antes e após extração dos ácidos húmicos.

Lixiviado	**Aterro**	**Parâmetros**					
		Abs. (VB-VT)	**Cor (VB-VT)**	**COT (VB-VT)**	**DQO (VB-VT)**	**SH (VB-VT)**	**AF (VB-VT)**
Lixiviado Bruto	AGE1	11,8-1,7 (86%)	5241-360 (93%)	555-122 (78%)	1515-305 (80%)	618 – 93 (85%)	201-20 (90%)
	AGR1	23,1-3,69 (84%)	7332-633 (91%)	1261-315 (75%)	3303-679 (79%)	1403-251 (82%)	516-68 (87%)
	ASE1	23,5-4,5 (81%)	4731-570 (88%)	983-299 (70%)	2556-645 (75%)	2045-511 (75%)	920-211 (77%)
Lixiviado após extração dos AH	AGE1	6,3-0,4 (93%)	2620-105 (96%)	200-20 (90%)	528-53 (90%)	207-21 (90%)	205-20 (90%)
	AGR1	11,4-0,7 (94%)	3310-165 (95%)	515-46 (91%)	1285-103 (92%)	524-47 (91%)	522-47 (91%)
	ASE1	12,4-0,7 (94%)	1890-57 (97%)	581-52 (91%)	1274-102 (92%)	921-92 (90%)	920-92 (90%)

A extração da fração húmica das amostras dos três lixiviados, antes de se realizar o processo de coagulação/floculação, reduziu em 45-50% os valores da absorbância em 254 nm, em 50-60% a cor, em 40-65% o COT, em 50-65% a DQO e em 55-66% os SH.

Os resultados apresentados na Tabela 30 mostraram que os AH estão diretamente ligados à recalcitrância e complexidade do lixiviado, pois, após a sua extração, o processo de coagulação/floculação alcançou remoções superiores a 90% para todos os parâmetros analisados. Como foram atingidas maiores eficiências de remoção na ausência dos AH, pode-se concluir que o processo de

coagulação/floculação é um processo adequado para remoção de SH, sendo mais eficiente na remoção da sua fração de AF que na remoção da fração de AH.

4.5.2 Processo Fenton

O processo Fenton geralmente é empregado para degradar poluentes orgânicos, incluindo os recalcitrantes, oxidar compostos fenólicos, remover cor e, assim, diminuir a toxicidade dos efluentes.

A Figura 32 apresenta os gráficos do monitoramento dos parâmetros absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO e as eficiências de remoção dos ensaios para a escolha das condições ótimas do processo Fenton, variando o pH, a razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 e o tempo de reação, para os lixiviados de AGE, AGR e ASE.

Os resultados desses ensaios com o processo Fenton estão dispostos nos APÊNDICES O, P e Q para os lixiviados oriundos dos AGE1, AGR1 e ASE1, respectivamente.

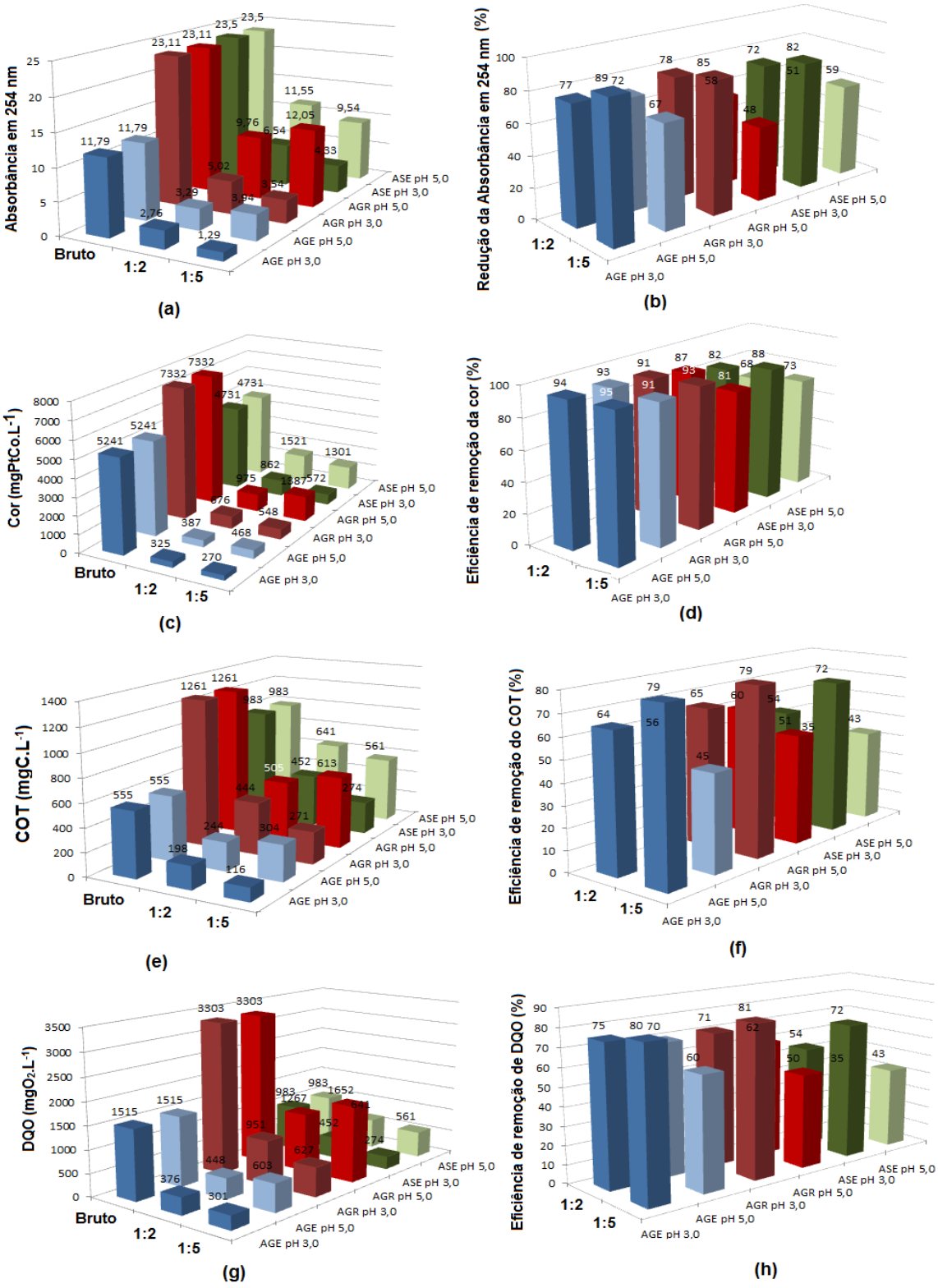


Figura 32: Resultados do monitoramento dos parâmetros (a) absorbância em 254 nm, (b) cor, (c) COT e (d) DQO e suas respectivas eficiências de remoção (e), (f), (g) e (h), dos ensaios para a escolha das condições ótimas do processo Fenton, variando o pH, a razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 em 60 minutos de reação, para os lixiviados de AGE, AGR e ASE.

A partir da análise destes resultados foram escolhidos o pH 3,0, a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e o tempo reacional de 60 minutos para os ensaios com o processo Fenton para os três diferentes lixiviados, resultados esses que estão de acordo com Costa et al. (2014), que avaliou os mesmos três lixiviados em um período anterior ao das amostragens deste trabalho. Nessa condição, as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio foram, respectivamente, de 644 e 3219 mgL^{-1} para AGE, de 1404 e 7019 $mg.L^{-1}$ para AGR e de 1086 e 5431 $mg.L^{-1}$ para ASE. As concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio para todas as mostras dos três lixiviados são apresentadas no Apêndice R.

O valor de pH na faixa ácida (3-4) gera a quantidade máxima de $HO^{\bullet}$ e oxida os compostos orgânicos (SHABIIMAM et al., 2012). Em particular, o valor ótimo do pH é 3, o que está de acordo com os resultados anteriores obtidos em outros estudos utilizando o reagente de Fenton no tratamento de diferentes lixiviados (CHANG, 2000, AMUDA, 2006, WANG et al., 2008, JUNG et al., 2008, SHABIIMAM et al., 2012).

Isto ocorre porque em valores de pH acima de 5 ocorrem a transição de íons Fe^{2+} para espécies férricas coloidais - $Fe(OH)_3$. Essas espécies decompõem peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila (CORTEZ et al., 2011). Além disso, devido à presença de ferro em solução, o aumento do pH provoca a formação de hidróxidos, o que diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção de radicais hidroxila (SHABIIMAM et al., 2012).

Para a amostra AGE1, em pH 3,0, foram reduzidos os valores da absorbância em 254 nm de 11,79 para 1,29 (89%) e de cor de 5241 para 270 $mgPtCo.L^{-1}$ (95%), e foram removidos os valores de COT de 555 para 116 $mgC.L^{-1}$ (79%) e DQO de 1515 para 301 $mgO_2.L^{-1}$ (80%), para a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e o tempo reacional de 60 minutos.

Para a amostra AGR1 foram obtidas reduções de 85% da Absorbância em 254 nm (de 23,11 para 3,54) e 92% da cor (de 7332 para 548 $mgPtCo.L^{-1}$), e remoções de 78% de COT (1261 para 271 $mgC.L^{-1}$) e 81% de DQO (3303 para 627 $mgO_2.L^{-1}$), para a maior concentração de coagulante 3000 $mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, em pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Para a amostra ASE1, também em pH 4,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos, obtiveram-se as menores eficiências de remoção quando comparada com AGE1 e AGR1. Foram reduzidos 82% da absorbância em 254 nm (de 23,5 para 4,33) e 88% da cor (de 4731 para 572 $mgPtCo.L^{-1}$), e foram removidos 72% do COT (de 983 para 274 $mgC.L^{-1}$) e 77% da DQO (de 2556 para 592 $mgO_2.L^{-1}$).

Segundo Amuda (2006), devido às propriedades fortemente oxidantes da solução de peróxido de hidrogênio, maiores concentrações de H_2O_2 aumentam a

eficiência de remoção de matéria orgânica. Dependendo da constituição do efluente pode formar compostos intermediários resistentes à oxidação, que requerem dosagens mais elevadas de peróxido de hidrogênio para completar a oxidação (BIGDA, 1995, KANG et al., 2002, LANGE et al., 2006). Isto explica a maior redução de todos os parâmetros físico-químicos analisados, pela maior concentração de peróxido de hidrogênio na razão Fe^{2+}: H_2O_2 de 1:5.

Em estudos desenvolvidos por Silva (2009) e Costa et al. (2014), os autores apontam que em razões Fe^{2+}:H_2O_2 maiores que 1:5 pode ocorrer diminuição da degradação da DQO. Isto pode estar associado ao excesso de peróxido de hidrogênio em relação ao ferro, o que não propicia à formação de radical hidroxila. Cabe ressaltar que o excesso de peróxido é interferente no processo Fenton, pois atua como receptor de radicais hidroxila, reduzindo, assim, a capacidade oxidante do meio reacional (COSTA et al., 2014).

Os resultados obtidos no monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH e suas frações AH e AF, quantificadas pelo método de Sheng modificado, durante o processo Fenton, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, respectivamente, estão apresentadas nos Apêndices S, T e U. As Figuras 33 e 34 apresentam os gráficos *boxplot* com os resultados obtidos no monitoramento dos parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO com as medianas das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, em pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos, e suas eficiências de redução e remoção, respectivamente.

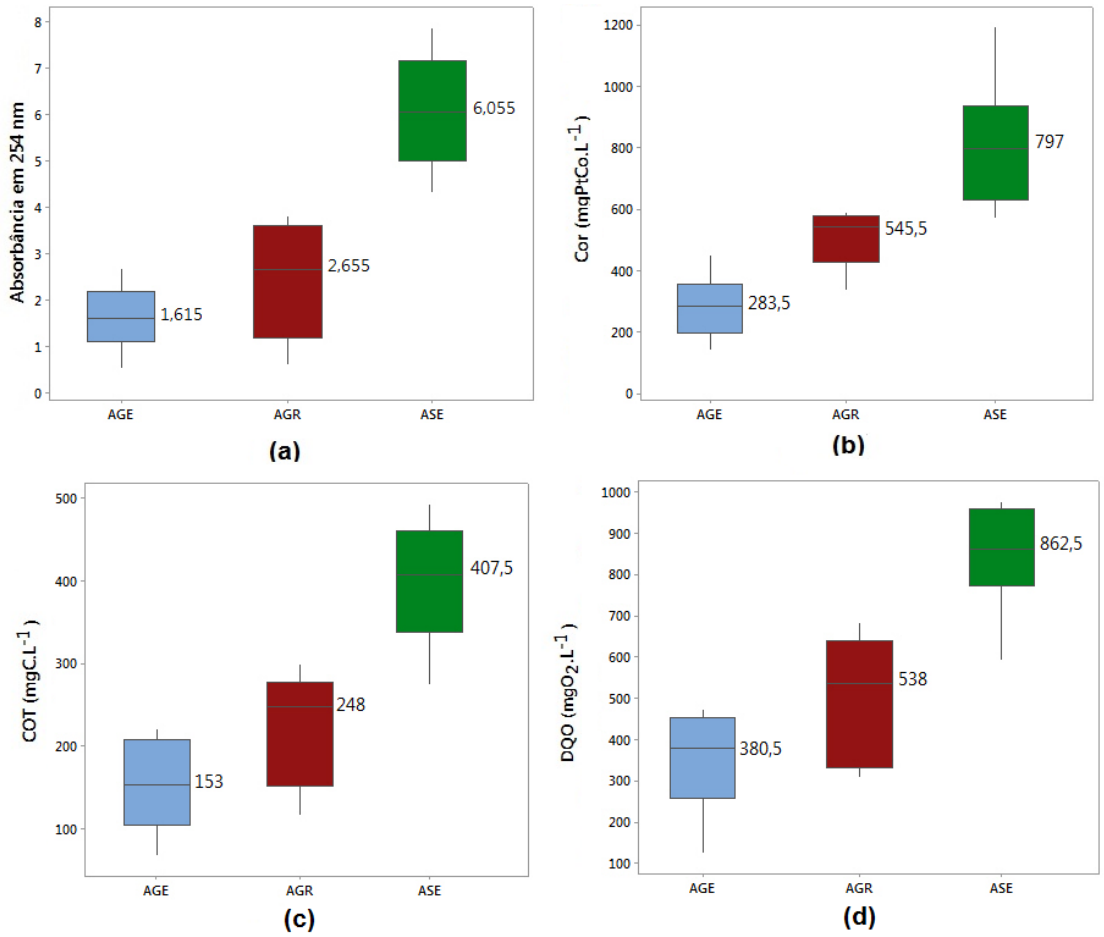


Figura 33: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT e (d) DQO e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

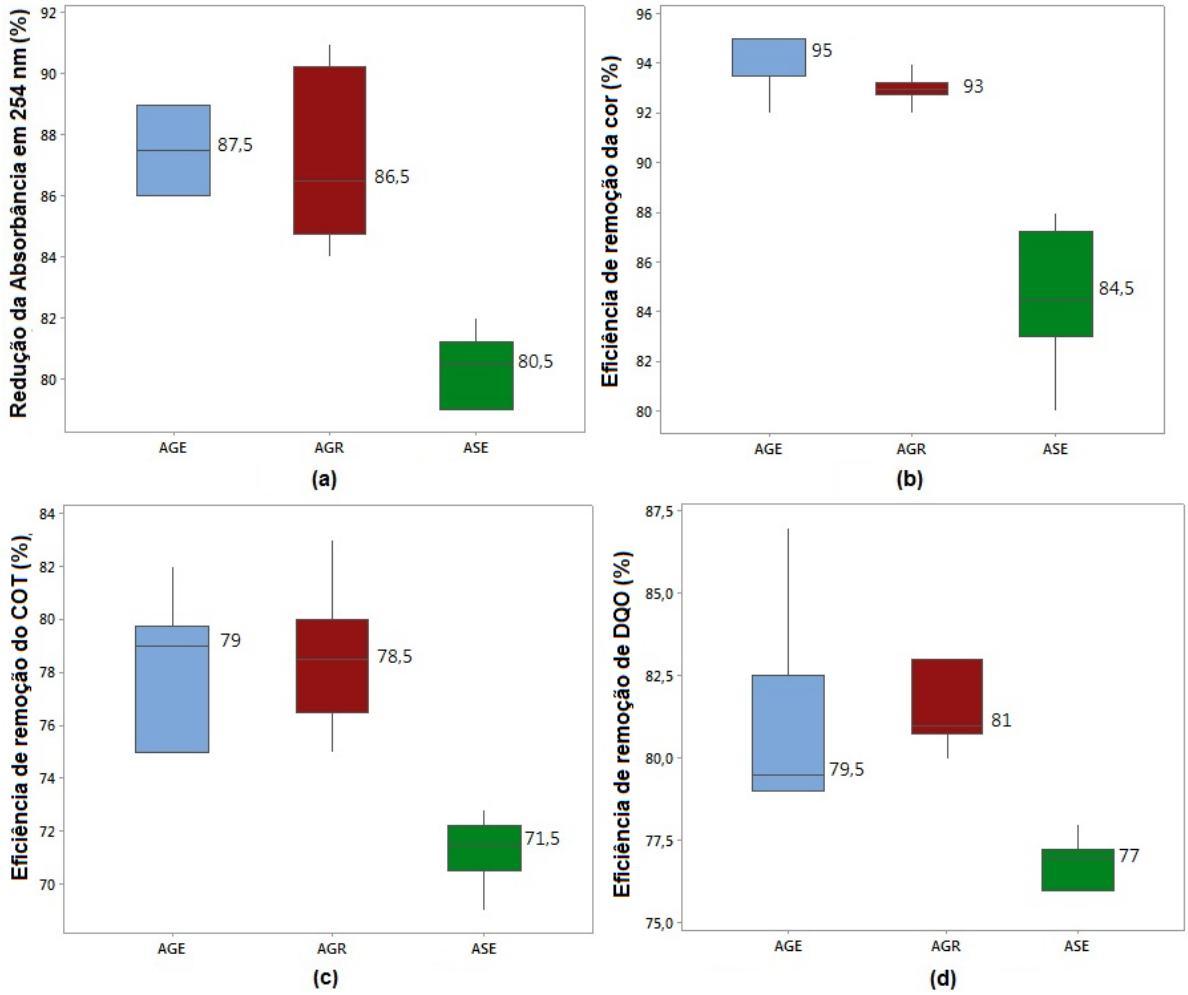


Figura 34: Gráficos *Boxplot* com a redução da (a) Absorbância em 254 nm e as eficiências de remoção de (b) cor, (c) COT e (d) DQO dos lixiviados de AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton em pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Para o parâmetro de cor, que atingiu concentrações entre 140-454 mgPtCo.L^{-1} para AGE, 335-593 mgPtCo.L^{-1} para AGR e 572-1196 mgPtCo.L^{-1} para ASE, a eficiência de remoção foi, em média, de 94%, 93% e 85% a pH 3,0 e Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, respectivamente. Isso indica que o processo Fenton pode decompor moléculas que conferem cor a esse tipo de efluente.

A Figura 35 mostra a aparência visual dos testes após o ensaio com o processo Fenton na amostra AGE1, em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, após 20, 40 e 60 minutos. Observa-se uma visível clarificação do lixiviado a medida em que se aumenta o tempo reacional.

Figura 35: Aparência visual dos testes da amostra AGE1 após o processo Fenton, em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, após (a) 20, (b) 40 e (c) 60 minutos.

O processo Fenton também apresentou-se como satisfatório com relação à remoção da matéria orgânica dos três diferentes lixiviados. A remoção de matéria orgânica refratária, quantificada por redução do parâmetro Absorbância a 254 nm, atingiu aproximadamente 88% de remoção para o lixiviado do AGE, 87% para o lixiviado do AGR e 81% para o lixiviado do ASE.

Para os lixiviados provenientes dos AGE, AGR e ASE foram alcançadas remoções de 78%, 78% e 71% para COT e 81%, 81% e 77% para DQO, respectivamente, a pH 3,0 e Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5.

Em ensaios realizados por Santos & Coelho (2003), as reações foram realizadas a 25°C, com pH igual a 3,0. Com a reação de Fenton foram alcançadas remoções de 22% e 50% da DQO de amostra de lixiviado do aterro sanitário de Uberlândia/MG. Os autores notaram que o excesso de Fe^{2+} pode resultar na formação de complexo ferro-peróxidos, que levam à formação de radicais hidroperoxila, de reatividade menor que o radical hidroxila.

Em pesquisa realizada por Lopez et al. (2004), mostrou que a melhor condição, para a qual a relação DBO_5/DQO encontrada foi maior que 0,5 e remoção de 60% da DQO, foi obtida com a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:12, pH inicial igual a 3,0 e tempo de reação de 2 horas. Em outro estudo Di Laconi et al. (2006) utilizando a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:3 e pH igual a 3,0 obtiveram remoção da DQO de 85% do lixiviado oriundo de um aterro maduro.

Zhang et al. (2006) também encontraram boas remoções de DQO utilizando a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:3. O aumento da remoção de compostos orgânicos foi favorável com o aumento da relação Fe^{2+}:H_2O_2. As condições ideais utilizadas foram: pH = 2,5 e tempo de reação de 60 minutos para o lixiviado do aterro Laogang, na China.

Trabalhos publicados por Yang Deng (2007) nas condições ótimas de pH inicial igual a 3,0 e Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:3, encontraram eficiência na remoção de 61% da DQO do lixiviado do aterro de Taiwan.

Em estudo realizado por Gotvajn et al., (2008) os autores alcançaram 86% de remoção da DQO utilizando o processo Fenton em lixiviado de aterro na Eslovênia. As condições do ensaio foram: pH igual a 4,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:10 e tempo reacional de 30 minutos.

Cortez et al., (2011) reduziu 90% da cor e removeu 62% da absorbância em 254 nm e 61% da DQO de um aterro sanitário no norte de Portugal. Esses autores utilizaram a razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:3, pH 3,0 e 40 minutos de reação.

Shabiimam et al., (2012) utilizaram o processo Fenton para tratar o lixiviado do aterro municipal em Mumbai, Índia. A degradação pelo processo Fenton apresentou os melhores resultados a pH 4,0 e Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:4, alcançando redução de 80% da cor e remoções de 74% de DQO e 76% de COT.

Campos et al., (2013) relataram que o lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho é mais difícil de tratar devido ao descarte de resíduos industriais no início de sua operação. Este fato explica por que o processo Fenton não foi tão eficaz na remoção de DQO e SH, como foi para o lixiviado Gericinó. Além disso, os mesmos autores apontam que os lixiviados contém altas concentrações de alcalinidade e cloreto, que podem interferir na reação de Fenton, pois atuam capturando radicais hidroxila (LIN et al., 1999).

Lembrando que a concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na DQO inicial das amostras (DQO:H_2O_2 de 1:2), a Tabela 31 apresenta as concentrações de DQO e H_2O_2 iniciais e as concentrações de peróxido de hidrogênio residual ao longo do tempo reacional: 20, 40 e 60 minutos.

Tabela 31 – Resultados do monitoramento do H_2O_2 residual ao longo do tempo reacional do processo Fenton, a pH 3 e razão $Fe2^{+}$:H_2O_2 de 1:5.

Amostras	**DQO Inicial ($mgO_2.L^{-1}$)**	**H_2O_2 Inicial ($mg.L^{-1}$)**	**H_2O_2 Residual ($mg.L^{-1}$) 20min**	**H_2O_2 Residual ($mg.L^{-1}$) 40min**	**H_2O_2 Residual ($mg.L^{-1}$) 60min**
AGE 1	1515	3219	1642 (51%)	1319 (41%)	901 (28%)
AGR 1	3303	7019	4211 (60%)	3439 (49%)	2597 (37%)
ASE 1	2556	5431	2933 (54%)	2498 (46%)	1737 (32%)

No decorrer do processo de remoção, as concentrações de peróxido residual foram monitoradas até tempos de reação de 60 min. Os resultados indicam um rápido consumo de peróxido nos primeiros 20 min de reação, fazendo com que sua concentração diminua até aproximadamente a metade da concentração inicial, consumindo 49% do peróxido de hidrogênio no lixiviado do AGE, 40% em AGR e 46%

em ASE. A partir deste ponto o consumo do reagente se torna menos pronunciado, o que permite um residual da ordem de 28% para AGE, 37% para AGR e 32% para ASE ao final de 60 min de tratamento.

A diminuição na eficiência de degradação do peróxido provavelmente está associada ao rápido consumo de formas ferrosas (ZAMORA et al., 2005).

Como foi visto em análises estatísticas anteriores, feitas por meio do teste de Mann-Whitney, as amostras de lixiviado dos aterros AGE e AGR não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$), enquanto que as comparações desses dois aterros com o ASE apresentaram diferença estatística significativa ($p<0,05$). A Tabela 32 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para as eficiências de redução e remoção dos mesmos parâmetros, para os três lixiviados.

Tabela 32 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney da redução da Absorbância em 254 nm, e eficiências de remoção dos parâmetros Cor, COT e DQO, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo Fenton nas condições pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
Absorbância em 254 nm	AGE e AGR	0,7462	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0048	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0049	Apresenta diferença estatística
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0053	Não apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0043	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,5543	Apresenta diferença significativa
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGE e AGR	1,0000	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0046	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0048	Apresenta diferença estatística
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,1613	Não apresenta diferença significativa
	AGE e ASE	0,0044	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0043	Apresenta diferença estatística

Assim como para o processo de coagulação/floculação, e de acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney, os valores das medianas das amostras não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) entre os AGE e AGR, aterros antigos e estabilizados, para os parâmetros absorbância em 254 nm ($p=0,7462$), COT

(p=1,0000) e DQO (p=0,1613). Entretanto, para o parâmetro cor, há diferença estatística entre os lixiviados desses dois aterros (p=0,0053).

Diferenças estatísticas significativas (p<0,05) são encontradas nas comparações dos aterros antigos, AGE e AGR, com o aterro novo ASE. Os parâmetros se comportam de maneira semelhante, pois apresentam diferença estatística entre AGE e ASE (p=0,0048 para Absorbância em 254 nm, p=0,0043 para Cor, p=0,0046 para COT e p=0,0044 DQO) e também entre AGR e ASE (p=0,0049 para Absorbância em 254 nm, p=0,0048 para COT e p=0,0043 para DQO). Já para o parâmetro cor não há diferença estatística entre os lixiviados do AGR e ASE (p=0,5543), lixiviados que apresentaram as maiores concentrações do parâmetro cor e de SH. De acordo com estudo desenvolvido por Moravia (2010), a cor do lixiviado está diretamente associada às substâncias dissolvidas e à presença de SH.

As Figuras 36 e 37 apresentam os gráficos *boxplot* com os resultados obtidos no monitoramento das SH e suas frações húmicas – AH e AF, e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, e suas respectivas eficiências de remoção.

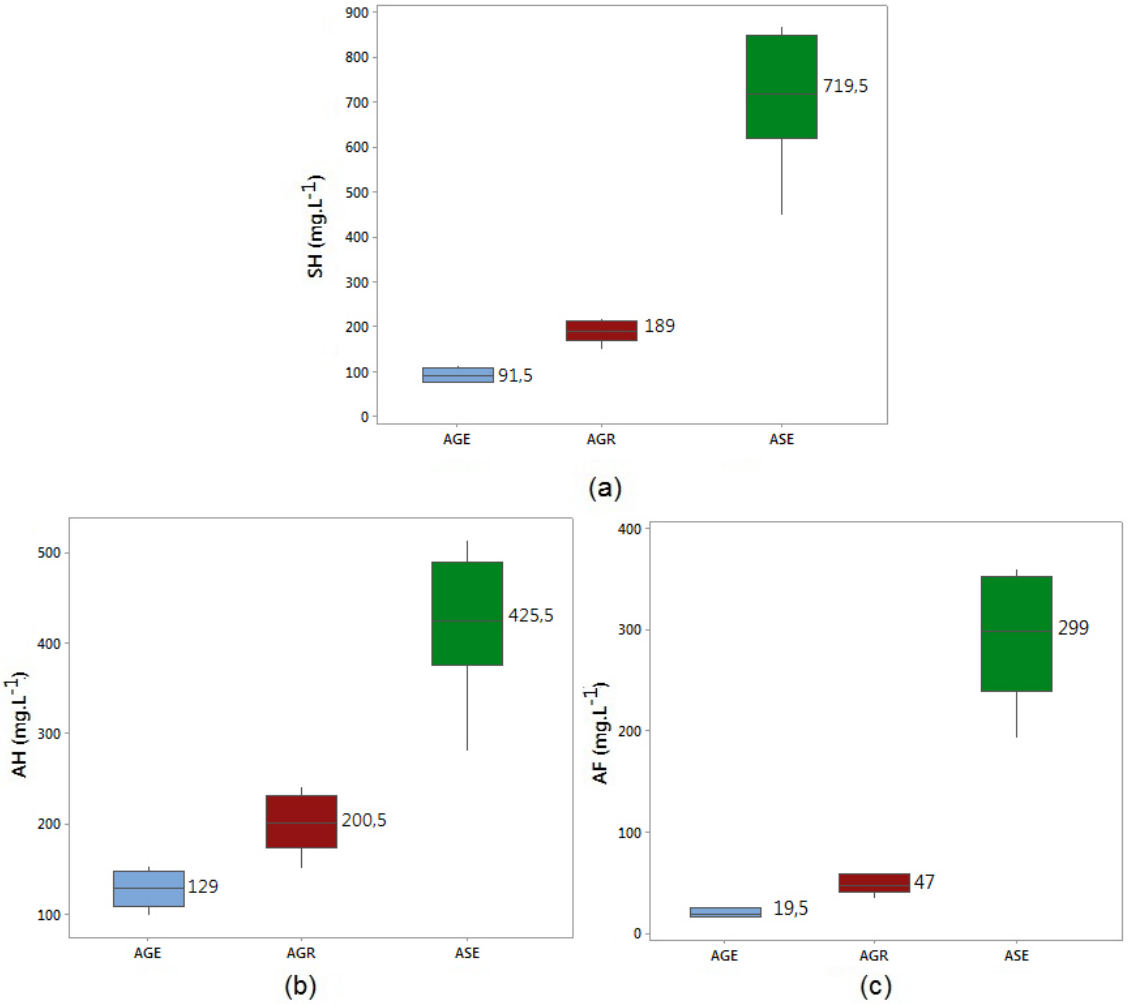


Figura 36: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) SH, (b) AH e (c) AF e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0 , razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

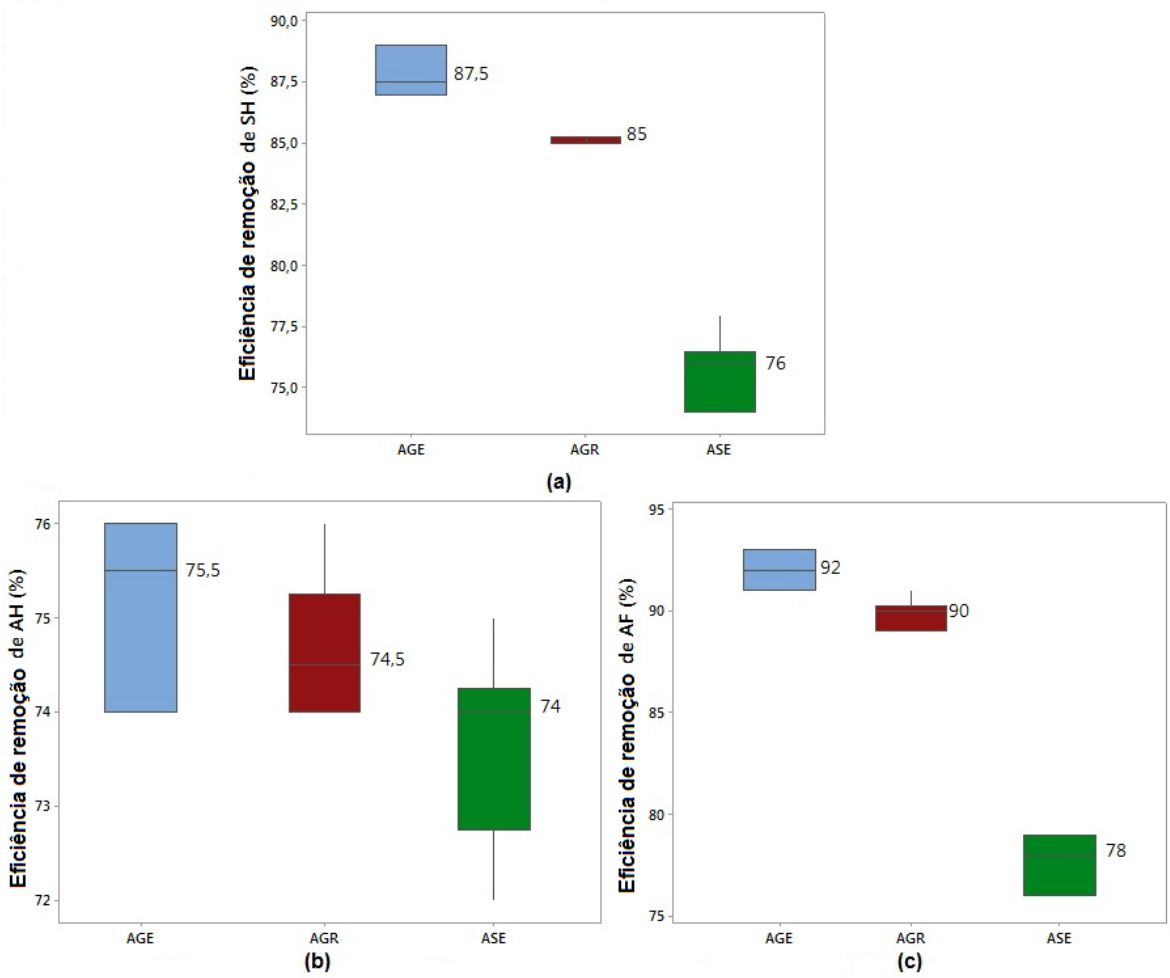


Figura 37: Gráficos *Boxplot* com as eficiências de remoção de (a) SH, (b) AH e (c) AF, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo Fenton, em pH 3,0 , razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

As remoções de matéria orgânica recalcitrante, a pH 3,0 e Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, para o AGE, foram, em média, de 88% de SH, 75% de AH e 92% de AF, apresentando maiores remoções de AF do que de AH, assim como nos ensaios com o processo de coagulação/floculação.

Para as frações recalcitrantes do lixiviado do AGR, as remoções alcançaram, em média, 85% das SH, 75% do AH e 90% do AF. Assim como para lixiviado do AGE, maiores remoções foram encontradas para o AF.

O lixiviado oriundo do ASE alcançou menores remoções para todos os parâmetros analisados. Para substâncias húmicas e suas frações não foi diferente. Em média, remoções de 76% de SH, 74% de AH e 78% de AF foram apresentadas para esse lixiviado.

Pode-se concluir que o processo de Fenton, a pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, apresentou elevadas eficiências de remoção dos parâmetros físico-químicos

analisados, sendo capaz de reduzir mais de 81% da absorbância em 254 nm, e remover mais de 85% da cor, 71% do COT e 77% da DQO dos três diferentes lixiviados.

Para as frações que compõem as substâncias húmicas, as remoções foram significativas. Foram alcançadas remoções de 75% de AH no lixiviado do AGE, 75% de AH no lixiviado do AGR e 74% de AH no lixiviado do ASE. Para a fração de AF, foram alcançadas 92%, 90% e 78% de remoção para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, respectivamente, indicando que o processo Fenton também é mais eficiente na remoção de AF, mas é capaz de remover AH com massa molar elevado.

A Tabela 33 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para as eficiências de remoção dos parâmetros SH, AH e AF, para os três lixiviados estudados.

Tabela 33 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney das eficiências de remoção das SH e suas frações AH e AF, para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após o processo Fenton nas condições pH 3,0, a razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
SH ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0034	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0043	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0034	Apresenta diferença estatística
AH ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0337	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0443	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0210	Apresenta diferença estatística
AF ($mg.L^{-1}$)	AGE e AGR	0,0071	Apresenta diferença estatística
	AGE e ASE	0,0046	Apresenta diferença estatística
	AGR e ASE	0,0045	Apresenta diferença estatística

Os resultados obtidos no monitoramento das SH e dos AH e AF, apresentaram diferença estatística significativa ($p<0,05$) para todas as comparações realizadas entre os três diferentes lixiviados.

A diferença das medianas das concentrações de SH, AH e AF entre os lixiviados do AGE e AGR foram p=0,0034, p=0,0337 e 0,0071, respectivamente. Entre AGE e ASE a diferença das medianas foi p=0,0043 para SH, p= 0,0443 para AH e

0,0046 para AF e entre AGR e ASE foram p=0,0034 para SH, p=0,0212 para AH e p= 0,0045 para AF.

No processo Fenton, assim como no processo de coagulação/floculação, as remoções de AH e AF foram estatisticamente diferentes e os processos foram mais eficientes na remoção da fração fúlvica para os três lixiviados, fração esta que apresenta menor massa molar, menor quantidade de compostos aromáticos, sendo, assim, menos complexa que a fração de ácidos húmicos e mais fácil de ser removida ou degradada.

Adicionalmente a esses ensaios, foi realizado o processo Fenton, em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, para uma amostra de cada um dos três lixiviados, após a extração dos ácidos húmicos. Ao final do procedimento, o clarificado (sobrenadante) foi coletado e analisado para valores de Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH e AF. A Tabela 34 apresenta os resultados e as eficiências de remoção obtidas nesse ensaio, em comparação ao ensaio convencional realizado com o lixiviado bruto.

Tabela 34 - Resultados do ensaio com processo Fenton para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, valor do lixiviado bruto (VB) e valor do lixiviado tratado (VT) após extração dos ácidos húmicos.

Lixiviado	**Aterro**	**Parâmetros**					
		Abs. 254nm (VB-VT)	**Cor ($mgPtCo.L^{-1}$) (VB-VT)**	**COT ($mgC.L^{-1}$) (VB-VT)**	**DQO ($mgO_2.L^{-1}$) (VB-VT)**	**SH ($mg.L^{-1}$) (VB-VT)**	**AF ($mg.L^{-1}$) (VB-VT)**
Lixiviado Bruto	AGE1	11,8-1,3 (89%)	5241-270 (95%)	555-116 (79%)	1515-301 (80%)	618 – 78 (87%)	201-16 (92%)
	AGR1	23,1-3,54 (85%)	7332-548 (93%)	1261-271 (78%)	3303-627 (81%)	1403-210 (85%)	516-58 (89%)
	ASE1	23,5-4,3 (82%)	4731-572 (88%)	983-274 (72%)	2556-592 (77%)	2045-450 (78%)	920-193 (79%)
Lixiviado após extração dos AH	AGE1	6,3-0,2 (96%)	2620-52 (98%)	200-16 (92%)	528-37 (93%)	207-13 (94%)	205-12 (94%)
	AGR1	11,4-0,6 (95%)	3310-99 (97%)	515-36 (93%)	1285-90 (94%)	524-37 (93%)	522-36 (93%)
	ASE1	12,4-0,6 (95%)	1890-38 (98%)	581-47 (92%)	1274-89 (93%)	921-74 (92%)	920-74 (93%)

Como mencionado anteriormente, a extração da fração húmica das amostras dos três lixiviados, antes de serem realizados os processos de coagulação/floculação

e Fenton, reduziu em 45-50% os valores da Absorbância em 254 nm, em 50-60% a Cor, em 40-65% o COT, em 50-65% a DQO e em 55-66% os SH.

Remoções superiores a 90% para os parâmetros físico-químicos, SH e AF foram alcançadas após a extração dos AH das amostras dos três diferentes lixiviados. Tal fato mostra que essa fração confere recalcitrância aos lixiviados por ser uma estrutura mais complexa que a fração fúlvica, sendo composta de maior quantidade de anéis aromáticos e elevada massa molar.

4.6 Comparação entre o Processos de Coagulação/Floculação e o Processo Fenton

Para facilitar a compreensão e visualização dos resultados obtidos nos ensaios com os processos de coagulação/floculação e Fenton foi construída uma Tabela na qual se encontram as faixas (mínimo e máximo) e as médias dos valores para as amostras dos lixiviados brutos do AGE, do AGR e do SE e para os valores dos percentuais de remoção para os parâmetros físico-químicos Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO, e para as SH e suas frações AH e AF.

A Tabela 35 apresenta o resumo das médias dos valores resultantes da caracterização das amostras dos lixiviados brutos AGE, AGR e ASE, e após tratamento com os processos de coagulação/floculação e Fenton, a partir de concentrações médias de Ferro e peróxido de hidrogênio.

Tabela 35 – Caracterização dos lixiviados brutos AGE, AGR e ASE, e após tratamento com os processos de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e Fenton, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e concentrações médias de 755 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 3774 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para AGE, 1147 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 5734 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para AGR e 1544 mg$Fe^{2+}.L^{-1}$ e 7719 mg$H_2O_2.L^{-1}$ para ASE.

Aterro	Parâmetro	Bruto Média (mín-máx)	C/F* Média (mín-máx)	ER** C/F (média)	Fenton Média (mín-máx)	ER Fenton (média)
AGE	Absorbância em 254 nm	12,35 (18,8-5,0)	1,74 (0,74-2,52)	86%	1,63 (0,55-2,68)	87%
	Cor (mgPtCo.L^{-1})	4848 (5679-2815)	389,5 (169-568)	92%	284 (140-454)	94%
	COT (mgC.L^{-1})	678 (377-871)	165 (80-235)	76%	152,5 (68-221)	78%
	DQO (mgO_2.L^{-1})	1776 (970-2263)	388,5 (175-543)	79%	352 (126-475)	81%
	SH (mg.L^{-1})	769 (618-885)	113,5 (93-134)	85%	93,5 (77-115)	88%
	AH (mg.L^{-1})	514 (411-590)	148,5 (110-177)	71%	128 (99-153)	75%
	AF (mg.L^{-1})	252,5 (201-287)	28,6 (20-37)	89%	20 (16-26)	92%
AGR	Absorbância em 254 nm	17,83 (7,0-23,5)	2,62 (0,83-3,99)	86%	2,44 (0,61-3,82)	87%
	Cor (mgPtCo.L^{-1})	7146 (5643-7897)	678 (452-948)	90%	508 (335-593)	93%
	COT (mgC.L^{-1})	103 (693-1297)	244 (145-324)	77%	224 (117-299)	78%
	DQO (mgO_2.L^{-1})	2698 (1801-3375)	542 (342-708)	80%	506 (308-684)	81%
	SH (mg.L^{-1})	1256 (1007-1481)	226 (182-266)	83%	189 (150-220)	85%
	AH (mg.L^{-1})	788 (631-930)	207 (158-251)	74%	200 (150-242)	75%
	AF (mg.L^{-1})	461 (369-544)	58 (44-71)	88%	48 (34-60)	90%

Tabela 35 – Caracterização da amostras dos lixiviados brutos AGE, AGR e ASE, e após tratamento com os processos de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e Fenton, em pH 3,0, Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5 e concentrações médias de 755 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 3774 mg.L^{-1} de H_2O_2 para o AGE, 1147 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 5734 mg.L^{-1} de H_2O_2 para o AGE e 1544 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 7719 mg.L^{-1} de H_2O_2 para o AGE. (continuação)

Aterro	Parâmetro	Bruto Média (mín-máx)	C/F* Média (mín-máx)	ER** C/F (média)	Fenton Média (mín-máx)	ER Fenton (média)
ASE	Absorbância em 254 nm	30,5 (23,5-37,0)	6,57 (4,46-8,21)	78%	6,08 (4,33-7,88)	80%
	Cor (mgPtCo.L^{-1})	5211 (4731-5974)	688,5 (570-828)	87%	811 (572-1196)	85%
	COT (mgC.L^{-1})	1394 (983-1601)	434,5 (299-493)	69%	399 (274-493)	71%
	DQO (mgO_2.L^{-1})	3632 (2556-4178)	1084,5 (645-1308)	70%	847 (592-977)	77%
	SH (mg.L^{-1})	2907,5 (2045-3341)	800 (511-969)	73%	712,5 (450-868)	76%
	AH (mg.L^{-1})	1599 (1124-1838)	441 (281-533)	72%	422,5 (281-514)	74%
	AF (mg.L^{-1})	1302 (920-1501)	336 (211-405)	75%	293 (193-360)	78%

*C/F = coagulação/floculação **ER = Eficiência de Remoção

Os processos de coagulação/floculação e Fenton, em suas condições ótimas, conseguiram, respectivamente, reduzir o parâmetro cor em 92 e 94% para o AGE, 90 e 93% para o AGR e 87 e 85% para o ASE, e remover o parâmetro absorbância em 86 e 87% para o AGE e AGR, e em 78 e 80% para o ASE.

Para os parâmetros COT e DQO não foi diferente. Para os processos de coagulação/floculação e Fenton, as remoções de COT alcançadas foram de 76 e 78% para AGE, 77 e 78% para AGR e 69 e 71% para ASE, e as remoções de DQO ficaram em torno de 79 e 81% para AGE, 80 e 81% para AGR e 70 e 77% para ASE, respectivamente.

Os resultados obtidos revelaram que os processos são promissores no tratamento dos três diferentes lixiviados em estudo. Embora os dois processos

avaliados tenham apresentado boas eficiências de remoção, comparativamente o processo Fenton se mostrou mais eficiente na remoção de todos os parâmetros físico-químicos, das SH e de todas as frações húmicas, para os três lixiviados.

Além dos gastos com reagentes, outro ponto importante é a formação de lodo que, visualmente, foi maior durante o processo Fenton. No processo de coagulação/floculação houve formação de 80mL de lodo (aproximadamente 15% do volume da solução) e para o processo Fenton houve formação de 135mL de lodo (aproximadamente 27% do volume da solução).

Para analisar a veracidade dessa observação, foram realizadas análises estatísticas comparando: a eficiência dos dois processos para os três aterros, a eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos, e a eficiência de remoção das SH e suas frações húmicas AH e AF. Para isso, também foi utilizado o teste de Mann-Whitney, com nível de significância de 5%.

A Figura 38 apresenta os gráficos *boxplot* com os resultados obtidos no monitoramento das eficiências de remoção dos parâmetros físico-químicos e das SH e suas frações AH e AF, e a mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, para os processos de coagulação/floculação e Fenton. A Tabela 36 apresenta os resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney (não paramétrico e utilizando nível de significância de 95%) para as eficiências de remoção dos mesmos parâmetros, para os três lixiviados, nos dois processos estudados.

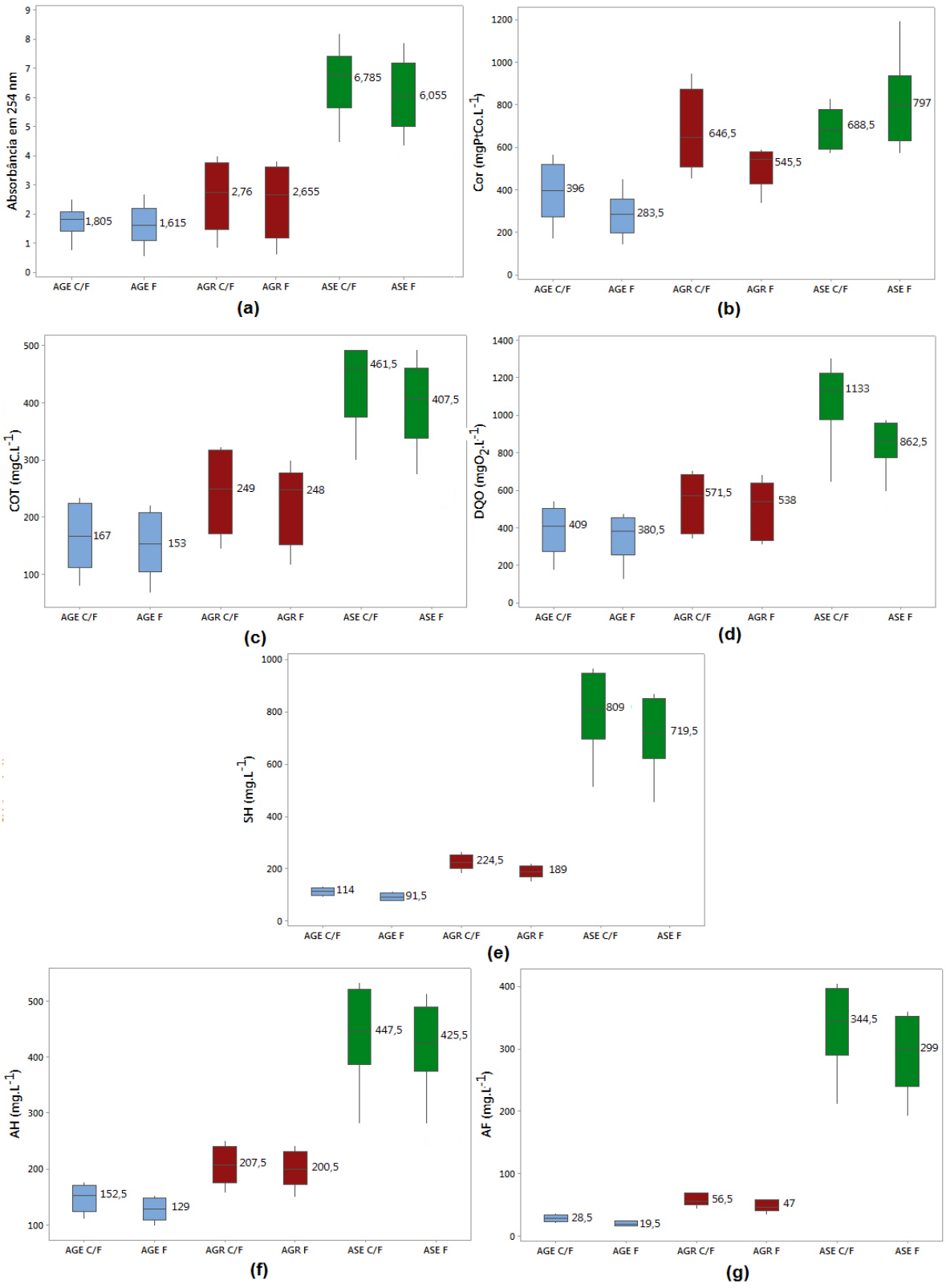


Figura 38: Gráficos *Boxplot* das concentrações de (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT, (d) DQO, (e) SH, (f) AH e (g) AF e mediana das amostras dos lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com processo de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e processo Fenton, em pH 3,0 , razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Tabela 36 - Resultados (valores de p) dos testes de Mann-Whitney para a redução da absorbância em 254 nm e para as eficiências de remoção dos parâmetros cor, COT, DQO, SH, AH e AF para os lixiviados do AGE, AGR e ASE, após tratamento com os processos de coagulação/floculação, em pH 4,0 e 3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$, e Fenton, em pH 3,0, razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo reacional de 60 minutos.

Parâmetro	Aterro	Valor de p	Significado
Absorbância em 254 nm	AGE	0,8102	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,5752	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,3785	Não apresenta diferença significativa
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGE	0,1735	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,1735	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,2980	Não apresenta diferença significativa
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGE	0,6889	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,6889	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,3367	Não apresenta diferença significativa
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGE	0,4233	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,5752	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,4053	Não apresenta diferença significativa
SH ($mg.L^{-1}$)	AGE	0,1282	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,0656	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,2980	Não apresenta diferença significativa
AH ($mg.L^{-1}$)	AGE	0,2298	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,7488	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,4233	Não apresenta diferença significativa
AF ($mg.L^{-1}$)	AGE	0,3374	Não apresenta diferença significativa
	AGR	0,2002	Não apresenta diferença significativa
	ASE	0,2980	Não apresenta diferença significativa

De acordo com o teste estatístico de Mann-Whitney, os valores das medianas das amostras não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) para todos os parâmetros avaliados, referentes às comparações das eficiências de remoção alcançadas pelos processos e coagulação/floculação e Fenton.

Isso significa que, apesar de apresentarem valores de eficiência de remoção aparentemente diferentes, estes valores foram considerados estatisticamente

semelhantes, ou seja, o processo Fenton não foi estatisticamente superior ao processo de coagulação/floculação.

Apesar das remoções de substâncias húmicas e suas frações, ácidos húmicos e fúlvicos, também não apresentarem diferença estatística significativa, pode-se afirmar que ambos os processos são mais eficazes na remoção da fração de ácidos fúlvicos que na fração de ácidos húmicos. Foram alcançadas remoções de 72% de AH e 75% de AF pelo processo de coagulação/floculação e remoções de 74% de AH e 78% de AF pelo processo Fenton, remoções estas consideradas estatisticamente iguais.

Após analisar os resultados das Tabelas 35 e 36, pode-se considerar que os processos de remoção e degradação de substâncias recalcitrantes, coagulação/floculação e Fenton, respectivamente, são processos capazes de alcançar elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica recalcitrante presente em diferentes lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos. Cabe ressaltar que ambos os processos se mostraram mais eficientes na remoção da fração de ácidos fúlvicos que de ácidos húmicos

Apesar de apresentarem eficiências de remoção de matéria orgânica recalcitrante em acordo com outros estudos encontrados na literatura para tratamento de lixiviados de resíduos sólidos, há que se levar em conta o consumo de reagentes, acidulantes e alcalinizantes, o tempo de reação e a geração do lodo pelos dois processos. Foram alcançadas faixas de remoção de 81 a 86% de Abs, 88 a 93% de Cor, 70 a 78% de COT, 75 a 78% de DQO, 73 a 85% de SH, 71 a 74% de AH e 75 a 89% de AF para o processo de Coagulação/floculação, e faixas de remoção de 82 a 89% de Abs, 88 a 92% de Cor, 72 a 79% de COT, 77 a 81% de DQO, 76 a 88% de SH, 74 a 75% de AH e 78 a 92% de AF para o processo Fenton.

No processo de coagulação/floculação foram utilizados cloreto férrico hexahidratado e ácido sulfúrico, e as reações ocorreram no tempo de 21 minutos. No processo Fenton, foram utilizados sulfato ferroso hexahidratado, peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, e as reações ocorreram em 60 minutos. Então, como os valores de eficiência de remoção desses dois processos foram estatisticamente semelhantes, o processo de coagulação/floculação se torna mais atrativo já que utiliza menor quantidade e volume de reagentes e com menor tempo de reação que o processo Fenton, ou seja, é um processo mais econômico e que fornece resultados mais rápido.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

- Os lixiviados provenientes dos aterros AGE, AGR e ASE apresentaram como característica uma elevada concentração de matéria orgânica representada pelos parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT, DQO e baixa DBO mostrando que são lixiviados com características recalcitrantes, mesmo o oriundo do Aterro de Seropédica que iniciou suas atividades há seis anos. Por meio de análises estatísticas das seis amostras coletadas de cada aterro, conclui-se que os lixiviados dos aterros AGE e AGR não apresentam diferença estatística significativa. Esses resultados eram esperados já que AGE e AGR são aterros estabilizados, com lixiviados antigos e caracterização físico-química semelhante estatisticamente;

- Por meio de análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizadas para identificar possíveis grupos funcionais constituintes dos lixiviados, pode-se concluir que dentre as bandas de absorção características da presença de SH em lixiviados (3500-3200 cm^{-1}, 3000-2840 cm^{-1}, 1760-1680 cm^{-1} e 1320-1210 cm^{-1}) foram encontradas nos espectros de infravermelho obtidos para os três lixiviados em estudo, AGE, AGR e ASE. Analisando esses espectros, foi possível observar as semelhanças entre os lixiviados do AGE e AGR. Tal fato pode ser explicado por ambos lixiviados serem antigos e provenientes de aterros estabilizados.

- Na análise de aromaticidade das amostras, foram obtidos valores de 25,6 para AGE, 27,6 para AGR e 36 para ASE, mostrando que não há diferença estatística entre os aterros AGE e AGR, que são aterros estabilizados, com lixiviados antigos e caracterização físico-química semelhante, e que o lixiviado do ASE, apesar de ser um lixiviado novo, já apresenta elevada concentração de matéria orgânica aromática.

- Em se tratando de substâncias húmicas, os resultados da quantificação realizada por dois diferentes métodos, foram semelhantes estatisticamente. Isto mostra que o método em avaliação nesse estudo, o de Sheng modificado, apesar de se basear em um princípio diferente do método referência em quantificação de SH, o de Lowry modificado, é um método adequado para a análise quantitativa de SH presentes nos lixiviados em estudo. Ressalta-se que o método avaliado (Sheng modificado) é simples, rápido, tem baixo consumo de amostra e de fácil execução.

- Com o fracionamento das substâncias húmicas, por meio de resinas XAD-8, foi possível analisar as diferentes frações de SH presentes no lixiviado. Para os lixiviados oriundos do AGE e AGR foram encontradas concentrações de 60 a 70% de AH e 30 a 40 % de AF, ambos lixiviados oriundos de aterros maduros. Entretanto, para o lixiviado oriundo de aterro mais recente do ASE, as concentrações encontradas para AH e AF foram de 55 e 45%, respectivamente, apresentando maiores concentrações de AF enquanto que os lixiviados do AGE e AGR apresentaram maiores concentrações de SH.

- Os testes de correlação de Pearson mostraram que a presença de substâncias húmicas nos lixiviados influenciam diretamente nos parâmetros físico-químicos absorbância em 254 nm, cor, COT e DQO. Correlações lineares entre os parâmetros físico-químicos e SH foram testados, porém, só resultados satisfatórios foram obtidos para o lixiviado oriundo do ASE. O pequeno número de amostras (6) pode ter influenciado na obtenção de correlações mais conclusivas entre os parâmetros testados.

- No processo de coagulação/floculação, para os três lixiviados estudados foram alcançadas redução de mais de 81% da absorbância, 90% da cor, 70% do COT e mais de 75% da DQO para a maior concentração do coagulante (3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$) e pH igual a 4.

- Os resultados das eficiências de remoção de matéria orgânica recalcitrante após o processo de coagulação/floculação para os lixiviados dos três aterros apresentaram maiores remoções de AF do que de AH. Isso ocorre pelo fato dos ácidos fúlvicos apresentarem estrutura menos complexa, com menor quantidade de anéis aromáticos e duplas ligações, estando presentes em menores concentrações nos lixiviados.

- Por meio do teste estatístico de Mann-Whitney para os valores de eficiência de remoção chegou-se a conclusão que não houve diferença significativa entre os AGE e AGR, aterros antigos e estabilizados, porém entre esses dois aterros e o ASE, que é um aterro novo, as eficiências de remoção apresentam diferença estatística.

- No processo Fenton, o pH 3,0 e as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, respectivamente, de 644 e 3219 mgL^{-1} para AGE, de 1404 e 7019 $mg.L^{-1}$ para AGR e de 1086 e 5431 $mg.L^{-1}$ para ASE, representando as relações mássicas DQO:H_2O_2 de 1/1 e Fe^{+2}:H_2O_2 de 1/5, foram eleitas as condições ótimas de tratamento.

- Para os lixiviados dos aterros estabilizados AGE e AGR, respectivamente, foi reduzida mais de 87% da absorbância em 254 nm, cerca de 93% de cor, 78% de COT e 81% de DQO. Para o lixiviado do aterro novo ASE, foram alcançados menores valores de redução e remoção, sendo 81% de redução da absorbância em 254 nm, 85% de remoção de cor, 71% de remoção do COT e 77% de remoção da DQO.

- A remoção das substâncias húmicas e suas frações AH e AF pelos processos de coagulação/floculação e Fenton não apresentou diferença estatística significativa e os dois processos foram mais eficientes na remoção da fração fúlvica para os três lixiviados.

- Os resultados obtidos revelaram que os processos de coagulação/floculação e Fenton são eficientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante no tratamento dos três diferentes lixiviados em estudo. Após análise estatística das eficiências de remoção desses dois processos, pode-se concluir que, estes valores foram considerados estatisticamente semelhantes, ou seja, o processo Fenton não foi estatisticamente superior ao processo de coagulação/floculação. Ressalta-se que as mesmas conclusões valem para os três lixiviados avaliados, que apresentam composição química diversa.

5.2 SUGESTÕES

Dando continuidade à pesquisa, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Caracterizar as frações AH e AF provenientes de diferentes lixiviados, após fracionamento das SH, por meio da análise de infravermelho;

- Avaliar a persistência dos grupos funcionais após tratamentos de remoção de substâncias húmicas, por meio da análise de infravermelho, juntamente aos parâmetros físico-químicos;

- Avaliar outras metodologias de purificação das resinas XAD-8, que consumam menos reagentes e tenham menor tempo de purificação;

- Quantificar e caracterizar o lodo gerado nos processos de tratamento de coagulação/floculação e Fenton;

- Realizar análise econômica dos processos de tratamento de coagulação/floculação e Fenton.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUER, J. –P.; RICHARD, C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acid. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V. 93, p.193-198 (1996).

AHMED, F.N.; LAN, C.Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. Desalination, v.287, p. 41-54, 2012.

AIKEN, G. R.; THURMAN, E. M.; MALCOLM R. L., WALTON H. F. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. Analytical Chemistry. Washington, v.51, n.11, p.1799-1803, Set. 1979. doi: 10.1021/ac50047a044.

AIKEN, G. R. A critical evaluation of the use of macroporus resins for the isolation of aquatic humic substances. New York: John Wiley, p. 15-32, 1988.

AIKEN, G. R.; Isolation and concentration techniques for aquatic substances. In: AIKEN, G. R. (Ed.) Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 363-385

ALATON, I. A. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. Journal of Environmental Management. Amsterdam, v. 82, n. 2, p. 145-154, Jan. 2007. doi: 10.1016/j.jenvman.2005.12.021

ALVES, S. D. Estudo comparativo da sensibilidade de dois organismos expostos a efluentes líquidos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

AMARAL, M. S. Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

AMUDA, O S. Removal of COD and Colour from Sanitary Landfill Leachate by using Coagulation – Fenton's Process. J. Appl. Sci. Environ., 2006, 10 (2), 49–53.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. Water Research , v.31, p.2775-2782, 1997.

ANTUNES, M. C. G.; DA SILVA, J. Multivariate curve resolution analysis excitation-emission matrices of fluorescence of humic substances, Analytica Chimica Acta, 546: 52-59, 2005.

APHA / AWWA / WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. Ed. USA, APHA, 2005.

ARAUJO, C. B. A.; YALLOUZ, A. V.; EGLER, S. Avaliação da toxicidade aguda de Daphnia similis a chorumes de diferentes origens e a soluções de metais pesados. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, São Paulo, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil, 2014. 202 p. Disponível em: http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf, acessado em 12 ago. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 8419 Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 7 p., 1992.

ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J. A. C. Analytical fractionation of aquatic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. Fresenus Journal Analytical Chemistry, v. 354, p. 722-728, 1996.

AZIZ, M. A., WRIGHT, A., LASZLO, A., DE MUYNCK, A., PORTAELS, F., VAN DEUN, A., WELLS, C., NUNN, P., BLANC, L. & other authors. Epidemiology of antituberculosis drug resistance (the Global Project on Anti-tuberculosis Drug Resistance Surveillance): an updated analysis. Lancet 368,2142–2154, 2006.

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

BAE, B.; JUNG, E.; KIM, Y.; SHIN, H. (1999). Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation. Water Resource, v.33, p. 2669-2673.

BARRENECHEA, A. Coagulación. In: VARGAS, L. (coordinadora). Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría. Tomo I. OPS/CEPIS/PUB/04.109 Lima. p. 152-224. 2004.

BERTHE, C.; REDON, E.; FEUILLADE, G. Fractionation of the organic matter contained in leachate resulting from two modes of landfilling: an indicator of waste degradation, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 262–271.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. Chemical Engineering Progress, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995. (Bigda, R.J., Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatement, Chemical Engineering Progress, 62-66,1995.

BILA, D. M. Aplicação de processos combinados no tratamento de chorume. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

BURBA, P.; SHLINEV, V.; SPIVAKOV, B. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequencial stage ultrafiltration. Fresenius Journal Analytical Chemistry, v.351, p. 72-82, 1995.

BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. Use of the term "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures. Pure and Applied Chemistry. IUPAC Recommendations, v. 74, n. 11, p. 2201–2205, 2002.

CABRAL, E. Considerações sobre resíduos sólidos. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, p. 1-41. (2012) Disponível em: http://www.deecc.ufc.br/Download/Gestao_de_Residuos_Solidos_PGTGA/CONSIDERACOES_SOBRE_RESIDUOS_SOLIDOS.pdf, acessado em 6 jan. 2016.

CALACE, N.; MASSIMIANI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach. Chemosfere. V. 44, p. 1025-1031 (2001).

CAMARGO de, O. A. Reações e interações de micronutrientes no solo. 2006. Disponível em: www.infobibos.com/Artigos/2006_3/micronutrientes/Index.htm. Acesso em: 30/02/2014.

CAMERON, RD. & McDONALD, E.C. Toxicity of landfill leachate. Journal Water Pollut. Control Fed., v. 4, n.52, p. 760-69, 1982.

CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. E. M.; SANCHES, M. S.; FALONE, S. Z.; TROFINO, J.; DI BERNARDO, L. Influência das características estruturais das substâncias húmicas nas etapas de coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água. Universidade de São Paulo, SP. Química Nova, volume 32, n.4, p.976-982, 2004.

CAMPOS, R.. Estudo da tratabilidade de ácidos húmicos e lixiviado de aterro sanitário por lodos ativados em escala de bancada. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo - SP, 2013.

CARDOSO, E. J. B. N., TSAI, S. M., NEVES, M. C. P. Microbiologia do solo. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1992.

CASTILHOS JR., A. B. 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. Rima/ABES, 2003.

CASTILHOS Jr., A.B. (coord.). Sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'agua: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário. PROSAB-LIXO 1-125. Santa Catarina. 2006.

CASTRILLÓN, L.; FERNANDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MARANÓN, E.

Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. Waste Management, v.30, p. 228-235, 2010.

CASTRO, A. P. DE. Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando á remoção de carga orgânica recalcitrante. 2012. 132f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Centro de Tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina.

CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M. Analysis of carboxil groups in soil humic acids by a wet chemical method, fourier-transform infrared spectrophotometry, and solutionstate carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. Soil Science, v. 162, n. 3, p.189-197, 1997.

CHANG, C. Characterization and isolation of natural organic matter from a eutrophic reservoir. Journal of Water Supply and Technology – AQUA. 49, 269-280, 2000.

CHEIBUB, A. F.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. Journal of Environmental Science and Health, Part A (2014) 49, 1718–1726

CHIAN, E. S. K.; DEWALLE, F. B. Sanitary landfill leachates and their treatment, J. Environ. Eng. Div. (1976) 411-431

CHIN, Y.P., AND P.M. GSCHWEND. The abundance, distri-bution, and configuration of porewater organic colloids in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 55: 1309-1317, 1991.

CHOW, J. M., SHENG S.C., HUAN, S.K., LIN H. Y., CHEN, Y. C. Quercetin, but not rutin and quercitrin, prevention of H_2O_2-induced apoptosis via anti-oxidant activity and heme oxygenase 1 gene expression in macrophages. Biochemical Pharmacology. 2005;69(12):1839–1851

CHRISTENSEN, J.B.; JENSEN, D.L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T.H., Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater, (1998) 125–135.

CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Applied Geochemistry. V. 16, p. 659-718 (2001).

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. 2011, 92, 749–755.

CONTE, P.; PICCOLO, A. Conformation arrangement os dissolved humic substances: influence of solution composition on association of humic molecules. Environmental Science & Technology, v.33, p. 1682-1690, 1999.

COSTA, V. C. Associação de tratamentos físico-químicos para remoção de matéria orgânica e cor de chorume estabilizado produzido no lixão da cidade de Maceió/AL. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas, 2010.

COSTA, S.; TEIXEIRA, J. P. Encyclopedia of Toxicology. Elsevier, 2014. p. 718–720.

COSTA, E.R.H. Estudos de tratabilidade para redução do consumo de coagulante e remoção eficiente de ferro e do manganês (estudo de caso). 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande (MS). 9p. 2015.

COTMAN M., GOTVAJN A. Z., 2010, “Comparison of different physico-chemical methods for removal of toxicants from landfill leachate”, Journal of Hazardous Materials, v. 178, pp. 298-305.

CROUE, J. P. Natural organis matter: structural characteristics and reactive properties. American Water Works Association, Denver, Colorado, p. 65-94, 1999.

DENG, Y. (2007) “Physical and Oxidative Removal of Organics during Fenton Treatment of Mature Municipal Landfill Leachate,” Journal of Hazardous Materials, 146, pp. 334-340.

DEZOTTI, M. C., 2008, Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos, v. 5, Ed. E-papers.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. métodos e técnicas de tratamento de água.2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.

DI LACONI, C.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. Biochemical Engineering Journal 31, 118-124, 2006.

ECKENFELDER, W. W. Industrial Water Pollution Control, NY McGraw-Hill Book Company, p. 98-110, 1989.

EDUARDO, J. Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ - Brasil). Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, UERJ – Rio de Janeiro, 2007.

EHRIG, H.-J. Cantidad y contenidos de lixiviados de rellenos de desechos domésticos. Costa Rica: CEPIS/GTZ, 1992.

FAN, H.; SHU, H.; YANG, H.; CHEN, W. (2006).Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. Science of the Environment, v.361, p.25-37.

FARQUHAR, G.J.; ROVERS, F.A. Gas production during refuse decomposition.Water, Air and Soil Pollution, v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FARMER, V.C. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London.,1974. 33 p.

FELICI, E. M. Coagulação-floculação-sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, 2010.

FERNANDEZ-VIÑA, M. B. D., 2000, “Vertederos Controlados de Residuos Sólidos Urbanos: una Perspectiva Internacional” In: Lins E. A. M. A utilização da capacidade de campo na estimativa do percolado gerado no aterro de Muribeca. Espanha, 2000.

FERREIRA, D. S. Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

FLECK, E. Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 213 f. Porto Alegre. 2003.

FONSECA, J.S.; MARTINS, G.A. Curso de Estatística. 6ª edição – Ed. Atlas. 2006.

FRANÇA, F. O. M. Avaliação de atividade estrogênica e toxicidade de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação do Programa de Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FRANCO, Raquel Simões Oliveira. Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviado com esgoto doméstico em estação de tratamento de esgoto. – 2009. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental). Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

FRANCO, D. V. Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com ozônio gerado eletroquimicamente. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação do Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia - MG, 2013.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. Applied Microbiology and Biotechnology, v.43, n.4, p.755-61, 1995.

GEWEHR, M. A explosão demográfica: causas e consequências. Uberaba. Boletim Jurídico, 2006. Disponível em: Acesso em 05 dez. 2010. HARDOY, J. E. International Cooperation

GOMES, S. M. C. Determinação de Antioxidantes por Cromatografia Líquida de Alta Pressão com Detecção Electroquímica. Dissertação (Mestrado em Química); Universidade de Coimbra, Portugal, Julho de 2009, 61 p.

GONTIJO, E. S. J. Interação entre substâncias húmicas aquáticas e elementos metálicos na porção leste do Quadrilátero Ferrífero – MG. 2012. 92f.

GOSLAN, E. H. Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water. Journal of Water Supply and Technology – AQUQ 51, 475-482, 2002.

GOTVAJN, A. Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate, University of Ljubljana, Eslovênia, Journal of Hazardous Materials, pp. 11, 2008.

GOTVAJN, A. Z.; TISLER, T.; KANCAN, J. Z. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. Journal of hazardous materials, v. 162, p.1446-1456, 2009.

GRON, C.; WASSENAAR, L.; KROGH, M. Origin and structures of groundwater humic substances from three Danish aquifers, Environ. Int. 22 (1996) 519–534.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAN, R.L.; BLACK, W.C. Análise multivariada de dados. 5ª Ed. 2005.

HAZTEC – Publicações no site da empresa. Informações sobre Centrais de Tratamento de Resíduos Sólidos da cidade do Rio de janeiro, 2016. Disponível em: <http://www.haztec.com.br/solucoes-ambientais-completas/>. Acesso: 4 ago. 2016.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica – UV/H_2O_2 – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – UFSC, Florianópolis, 2006.

HERMOSILLA, J. C., GONZÁLEZ, P. D. R., & KONNOLA, T. (Eds.). (2009). Eco-innovation: when sustainability and competitiveness shake hands. New York: Palgrave Macmillan

HUO, S.; XI, B.; YU, H; HE, L.; FAN, S.; LIU, H. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with diferent landfill ages. Journal of Environmental Sciences. London, 2008, 20 (4), 492-498.

JOHSON, P. N & AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. Research and Technology. Journal AWWA. P 232-239, Mary, 1983.

JUNG, H. F.; HUANG, T.S.; CHUNG, W. H.; LIN, W. Y.; CHEN, C. C. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condituion optimiization and intermediate separation and indentification. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171, 1032-1044.

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

KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento. Londrina, 2012.

KEWU, P; WENQI, G. Biodegradability enhancement of municipal landfill leachate. Water Science and Engineering, v. 30, nº4, p 89-98, 2008.

KJELDSEN P.I.; BARLAZ, M.A; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a

review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.32, p.297-336, 2002.

KURNIAWAN, T.A. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal, n. 118, p. 83-98, 2006.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO, W. R. J. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. Engenharia Sanitária e Ambiental, V. 11, N. 2, p. 175 – 183, abr/jun 2006.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e características do lixiviado. In: GOMES, L.P. (coord.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009, v. 1, p. 26-59

LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, O.O. A importância ambiental da vermicompostagem: vantagens e aplicações. Editora Rima, em 2005.

LEAL, M. J. C. Remoção de matéria húmica aquática, ferro, manganês de águas para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

LEENHEER J. A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environmental Science & Technology. Washington, V.15, n.5, p.578-587. May, 1981.

LEENHEER, J. A., CROUE, J. P., 2003. Characterizating aquatic dissolved organic matter. Environmental Science and Technology, 37(1): 19A–26A.

LIANG, Z.; LIU, J.X.; LI, J. Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process, Chemosphere 74 (2009) 1315–1320.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 1ª Edição, 444p. 2005.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 2ª Edição, 457p. 2008.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. www,science(3)html, acesso em 10/10/2016.

LIU, A.B.; XIAO-MING, LI, QI YANG, A.B.; XIU YUE, TING-TING SHEN, WEI ZHENG, KUN LUO, YI-HU SUN, GUANG-MING ZENG - Landfill leachate pretreatment by

coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology, 2012.

LO, I.M.-C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. Enviromental International, v. 22, n. 4, p. 433-42,1996.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; PINTO, A.C. Fentons pretreatment of mature landfill leachate. Chemosphere. 2004, 54, 1005–1010.

LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FARR, A. I. e RANDAL, R. J. (1951) Protein measurement with Folinp-Fenol redent. J. Biol. Chem. 193, 265-275.

MACHADO, C. R. A. Estudo dos mecanismos atuantes no tratamento de efluentes pelo processo de lodos ativados combinado com carvão ativado. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MALCOM, R. L.; MACCARTHY, P. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in Tandem for removing organic solutes from water, environmental International, 18: 597-607, 1992.

MALCOLM, R. L.; THURMAN, E. M.; AIKEN, G. R. The concentration and fractionation of trace organic solutes from natural and polluted waters using XAD-8, a methylmethacrylate resin. In: Trace Substances in Environment Health-XI. A Symposium. University of Missouri, 1977, Columbia, Proceedings… eds D. Hemphill, 1977, p. 307-314.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F., Reuso de Água. Barueri, SP: NISAM – USP, 2003.

MANSUR, A. V. Avaliação da eficiência de wetland construído como unidade de polimento de efluente de tratamento secundário de lixiviado por lodos ativados. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária – Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro (2015)

MARAÑÓN E., CASTILLÓN L., FERNÁNDEZ-NAVA Y., FERNÁNDEZ-MÉNDEZ A. and FERNÁNDEZ –SÁNCHEZ A. Coagulation-flocculation as a pre-treatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant. Journal of Hazardous Materials, V. 156, p. 538 – 544, 2008.

MARTINS, C. L.; CASTILHOS JR, A. B.; COSTA, R. H. R. Desempenho de sistema de tratamento do aterro sanitário com recirculação de efluente. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 15, n. 4, p. 401-410, 2010.

MÁXIMO, V.A.; CASTILHOS JR., A.B. Estudo do tratamento por coagulação-floculação de lixiviados gerados em aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte, MG. Anais…Belo Horizonte, MG: ABES, 2007.

MARTINS, C. R., RUGGERI, G., DE PAOLI, M-A., 2003, “Synthesis in Pilot Plant and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene”, J. Braz. Chem. Soc., v. 14 n.5, pp 797 – 802.

MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 406p., 1994.

METCALF, L; EDDY, H. Wastewater engineering: treatment disposal reuse.Revisão de George Tchobanoglous e Franklin Burton. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MOBED, J. J.; HEMMINGSEN, S. L.; AUTRY, J. L. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. Environ. Sci. Technol. 30: 3061 – 3065, 1996.

MORAIS, J.L.: PERALTA-ZAMORA, P. Use of Advanced Oxidation Processes to Improve the Biodegradability of Mature Landfill Leachates. Journal of Hazardous Materials. B123: 181–186, 2005.

MORAVIA, W.G. Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativos avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Quim. Nova, Vol. 34, No. 8, 1370-1377, 2011

MOZA, P. N.; HUSTERT, K.; FEITCH, E.; KETTRUP, A. Comparative rates of photolysis of triadimefon in aqueous solution in the presence of humic an fulvic acid. Chemosphere. V. 31, n. 4, p. 605-610 (1995).

MUGO, S.; GETHI, M.; OKURO, J.; BERGVINSON, D.; GROOTE, H.D.; SONGA, J. (2007). Evaluation of insect resistant maize open pollinated varieties and hybrids on-station and on-farm in the moist mid-altitude maize ecologies of Kenya. Afr. Crop Sci. Conf. pp. 959-964

NAKANISHI, K. Infrared absorption spectroscopy. Tokyo: Nankondo, p. 233, 1962.

NUNES, R.R. Dinâmica de herbicidas sulfonilureia no ambiente. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials. V. B98, p.33-50, 2003.

OLENDZKI, R.N., PEREIRA, B.F., MESSERSCHMIDT, I., MANGRICH, A.S. Organic functions content determination in humic substances using PLS chemometric method applied to DRIFT spectroscopic data. Geoderma - Artigo Submetido, 2006a.

PACHECO, J.R. Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

PAIM, S., LINHARES, L.F.; MANGRICH, A.S.; MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. Biology and Fertility of Soils, v. 10, p. 72- 76, 1990.

PETERSON, G.L. A Simplification of the Protein Assay Method of Lowry. Which is More Generally Applicable. Analytical Biochemistry, 83: 346-356, 1977.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Analytica Chimica Acta, v. 337, p. 133-149, 1997.

PEURAVUORI, J., P, and PIHLAJA, K. Critical comments on accuracy of quantitative determination of natural humic matter by solid state CNMR spectroscopy. Talanta 59: 177-189, 2003.

PICCOLO, R. F., R. GREENBAUM, D. N. H. and FOLGER, R: 2010, 'The Relationship Between Ethical Leadership and Core Job Characteristics', Journal of Organizational Behavior 31, 259–278.

PINHEIRO, J.D.; CUNHA, S.B.; CARVAJAL, S.R.; GOMES, G.C. Estatística Básica - A arte de trabalhar com dados. 1ª edição. Ed. Campus. 2008.

POHLAND, F. G.; GOULD, J. P. (1986). Co-disposal of Municipal Refuse and Industrial Waste Sludge in Landfills. Water Science and Technology, vol. 18, pp. 177 -192.

POMORY, C. M. Color development time of the Lowry protein assay. Analytical Biochemistry, n. 378, p. 216 – 217, 2008.

QUEIROZ, L. M. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v.16, n.4, p. 403-410, out./dez. 2011.

RAUEM, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S; SIERRA, E. J. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedência distinta. Química Nova. V. 25, n. 6, p. 909-913 (2002).

REIS, B. G. Avaliação da Eficiência de Processos Avançados na Remoção de Toxicidade de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 172 p., 2014.

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

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RODRIGUEZ, J.; CASTRILLÓN, L.; MARAÑON, E.; SASTRE, H.; FERNÁNDEZ, E. (2004). Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. Water Research, v.38, p.3297-3303.

RODRIGUES, F. S. F., Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico. Dissertação de mestrado COPPE/UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, XI, 79p., 2004.

ROSA, A.H. Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfa utilizando-se hidróxido de potássio. Instituto de Química da UNESP, Araraquara, 1998. (Dissertação de Mestrado).

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 9, p.51-56, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.51-56, 1998.

RUSSO, M.A.T. & VIEIRA, J.M.P. Estudos sobre tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, IX., 2010, Porto Seguro. Anais... Porto Seguro, 2010.

SANCHÉZ, M.; FERRANDO, M.D.; SANCHO, E. e ANDREU, E. Assessment of the toxicity of a pesticide with a two-generation reproduction test using Daphnia magna. Comparative Biochemistry and Physiology - Part C, n. 124, p. 247-52,1999.

SANTOS, G.A.;CAMARGO, F.A.O. (Ed.). Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre:Gênesis, 1999. p.27-39.

SANTOS, A. R. L. Caracterização e tratabilidade dos efluentes gerados em cabines de pintura de indústria moveleira. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de pós graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

SANTOS, L. P., COELHO, M. G. Estudo da eficiência do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos percolados provenientes do Aterro Sanitário do município de Uberlândia - MG/Brasil. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Santa Catarina, 2003.

SARGENTINI-JUNIOR, E; ROCHA, J. C; ROSA, A. H.; ZARA, L. F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. Química Nova, Brasil, Vol. 24, Núm. 3 May-Jun, Pág. 339-344, 2001.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic componds by biodegradation and ozonation. Water Reserch, v.39, n.3, p. 1921-1933, 2005.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Soil organic matter. Amsterdan, Elsevier, 1978. 319p.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M.A. State of the art structural concept for humic substances. Naturwissenschaften, Berlin, v.80, p.29-30, 1993.

SENESI, N; MIANO, T. M.; BRUNETTI, G. Characterization, differenciation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. Soil Science 152, 259-271, 1991.

SHABIIMAM, M. A.; ANIL, K. D. Treatment of Municipal Landfill Leachate by Oxidants. American Journal of Environmental Engineering, 2012, 2(2), 1-5.

SHENG, G. P.; ZHANG, M. L.; YU, H. Q. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters, Anal. Chim. Acta 592 (2007) 162–167.

SILVA, A. C.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M.; CAMPOS, J. C.; RIBEIRO, G. F. Aplicação de bioensaios para avaliação da toxicidade do chorume do aterro sanitário de Gramacho (RJ). Anais do VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. P. 1-7 (1 a 5 de setembro de 2002).

SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Dissertação de mestrado - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2002.

SILVA, F. V. B. Avaliação da influência da correção do teor de umidade na degradação anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. 133 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SILVA, F. B. Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Escola de Química - UFRJ 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Identificação espectroscópica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 1979.

SILVERSTEIN, K.A., MOSKAL, W.A. Jr., WU, H.C., UNDERWOOD, B.A., GRAHAM, M.A.;TOWN, C.D., VANDENBOSCH, K.A. Small cysteine-rich peptides resembling antimicrobial peptides have been under-predicted in plants. The Plant Journal; 51:262-280, 2007.

SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; SWAW, D. R.; SPRAUL, M; HUMPFER, E; DVORTSAK,P. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environmental. Naturwissenschaften, v. 89, p. 84-88, 2002.

SINGH, S. K.; TOWNSEND, T.G.; BOYER, T.H. Evaluation of coagulation (FeCl3) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. Separation and Purification Technology, v. 96, p. 98-106, 2012.

ˇSIR, M.; PODHOLA, M.; PATOCKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.; KURAS, M. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 207–208 (2012) 86–90.

SONNENNBERG, L. B.. WIMER, P.; ARD, T. A. Transformations of Wastewater During Biological Treatment. Submitted to Proceedings, TAPPt Environmental Conference, 1995.

SOUTO, G. A. B., POVINELLI J., 2007, Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, MG, Brasil.

SOUTO, G. D. B. Lixiviados de Aterros Sanitários Brasileiros – Estudo de Remoção do Nitrogênio Amoniacal por Processo de Arraste de Ar (“stripping”). Tese – Universidade de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, 371 p., 2009.

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. In: STEVENSON, F. J. Humus chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1982, p. 26-54

STEVENSON, F. J. Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York, Jonh Willey, 1985. 380 p.

STEVENSON, F. J. Humus Chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

SWIFT, R. S. Fractionation off soil humic substances. In: AIKEN, G. R. et al. (Ed.) Humic substances in soil, sediment and water: geochemisty, isolation and characterization. New York: Wiley & Sons, 1985, p. 387-408.

SWIFT, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances; Some basic considerations. In: HAYES, M. H. B. et al. (Ed.) Humic substances II. New York: John Wiley & Sons, 1989. p. 450-465.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.) Methods of soil analysis: chemical methods. Maddison: SSSA, 1996. P.1011-1069.

TAN, K.H. Principles of Soil Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1982. 62 p.

TANGERINO, E. P. and DI BERNARDO, Luiz. Remoção de substâncias húmicas por meio da oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FiME. Eng. Sanit. Ambient. 2005, vol.10, n.4, pp. 290-298. ISSN 1413-4152.

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

TCHOBANOGLOUS M.; KERSTEN, R.; VIGIL S.A. Integrated solid waste management engineering principles and management issues. McGraw-Hill, 1993.

TEIXEIRA, L. S. V.; TEIXEIRA, M. A. Determinação Espectrofotométrica de Etinilestradiol após reação de acoplamento com 2,4-Dinitroanilina. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2014, Águas de Lindóia, SP. Trabalhos… São Paulo: SBQ, 2014.

TELL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroetilene. Water Research, v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001.

TELLES, C. A. S. Processos combinados para o tartamento de lixiviados de aterro sanitário. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

THURMAN, E.M., WERSHAW, R.L., MALCOM, R.L., PINNCKNEY, D.J., 1982. Molecular size of aquatic humic substances. Org.Geochem. 4, 27±35.

THURMAN, E. M.; MALCOM, R. In Aquatic and terrestrial humic materials. Christman, R. F.; Gjessing E. T., Eds.; An Arbor Science; An Arbor, 1995, p 1.

TONG, H.; YIN, K.; GIANNS, A.; CHUAN, V. W. L.; WANG, J. Y. Monitoring Transitory Profiles of Leachate Humic Substances in Landfill Aeration Reactors in Mesophilic

and Thermophilic Conditions. Journal of Hazardous Materials, 2015.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Elimation of adsorption effets in gel permeation chromatography of humic substances, Anal. Chim. Acta, v. 256, p -81-6, 1992.

TRAN, N. H.; NIGO, H. H.; URASE, T.; GIN, K. Y. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes. Bioresource Technology, Amsterdam, 2015, 193, 523–533.

URASE, T., SALEQUZZAMAN, M., KOBAYASHI, S., MATSUO, T., YAMAMOTO, K. and SUZUKI, N. (1997) Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level, Water Sci. Technol., 36, 349-355.

VASCONCELOS, D. V. Estudo da tratabilidade do lixiviado gerado no aterro controlado de Volta Redonda. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

VENKATARAMANI, E.S.; AHLERT, R.C. & CORBO, P. Biological treatment of landfill leachates. Critical Reviews in Environmental Control, v. 14, n. 4, p. 333-76, 1984.

WANG, Z.; Zhang Z.; Lin Y.; Deng N.; Tao T.; Zhuo K. “Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process”. Journal of Hazardous Materials, Volume 95, Issues 1-2, 11 November 2008, Pages 153-159

WEI, L. Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. Journal of Zhejiang Univ. Sci, 9, 994-1003, 2008.

WEISHAAR, J.L.; AIKEN, G.; BERGAMASCHI, B.; FRAM, M.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. Environmental Science & Technology. Washington, V.37, n.20, p.4702-4708. Sep, 2003. doi: 10.1021/es030360x

WONNACOTT, T.H.; RONALD J. Introductory statitics for businessand economics. 4ª Ed. 1990.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation, Process Saf. Environ. Prot. 88 (2010) 276–284.

YABROUDI BAYRAM, S. C. Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviados de aterro sanitário: tratamento por nitrificação/desnitrificação biológica e processos físico-químicos. Tese de Doutorado – escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. São Paulo, 2012.

YAN, S. H.; YIN, Y. P.; LI, W. Y., LIANG T. B.; WU, Y. H.; GENG, Q. H.; WANG, Z. L.: 2008. Effect of high temperature after anthesis on starch formation of two wheat cultivars differing in heat tolerance. Acta Ecologica Sinica, 28: 12. 6138-6147.

YAO, P. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. p.2-3, Arabian Journal of Chemistry, 2013.

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

ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. Use of Advanced Oxidation Processes to Improve the Biodegradability of Mature Landfill Leachates. Journal of Hazardous Materials.

Amsterdam, 2005, 123 (1-3), 181–186.

ZHANG. H.; CHANG, C.; LU, F.; LEE, D.; He, P.; SHAO, L. SU, A. Estrogenic activity of fractionate landfill leachate. Science of the Total Environment, 407, 879-886. 2009.

ZHANG, Q. Q. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. Waste management, v. 33, n. 11, p. 2277–86, 2013.

ZIYANG, L; YOUCAI, Z. Size-fractionation and cheracterization of refuse ladfull leachate by sequencial filtration using membranes with varied porosity. Journal of Hazardous Materials. V. 147, n 1-2, p. 257-264, 2007

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

ZOUBOULIS, A. I.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. Colloids and surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, v. 231, p. 181-193.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Tabela com os resultados da caracterização físico-química do lixiviado proveniente do AGE (n=6)

Parâmetros	AGE1	AGE2	AGE3	AGE4	AGE5	AGE6
Abs. 254nm	10,8	14,0	18,8	13,7	11,8	5,0
Alcalinidade (mg $CaCO_3.L^{-1}$)	4506	5033	5324	4430	2473	2218
COT (mgC.L^{-1})	555	783	816	871	671	377
Cloreto (mgCl.L^{-1})	2563	2718	2499	2667	1963	1521
Cor (mgPtCo.L^{-1})	5241	5580	5679	5398	4377	2815
DBO ($mgO_2.L^{-1}$)	51	106	291	230	63	40
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	1515	2063	2131	2263	1715	970
$N_{amoniacal}$ (mg[N-NH_3].L^{-1})	1181	1413	1687	1430	810	568
pH	8,3	8,1	7,7	8,6	7,4	7,9
ST (mg.L^{-1})	4385	6784	6566	6508	3100	2671
SST (mg.L^{-1})	293	476	461	453	196	187
SSV(mg.L^{-1})	181	273	261	259	114	103
Turbidez (NTU)	130	137	144	132	127	122
Abs 254nm/DQO	0,007	0,007	0,008	0,006	0,007	0,005
Abs 254nm/COT	0,019	0,018	0,023	0,016	0,017	0,013
DBO_5/DQO	0,03	0,05	0,14	0,10	0,04	0,04
DQO/COT	2,73	2,63	2,61	2,60	2,55	2,57

APÊNDICE B – Tabela com os resultados da caracterização físico-química do lixiviado proveniente do AGR (n=6)

Parâmetros	AGR1	AGR2	AGR3	AGR4	AGR5	AGR6
Abs. 254nm	23,0	19,5	23,5	20,0	14,0	7,0
Alcalinidade (mg $CaCO_3.L^{-1}$)	8115	7871	8073	7374	5971	4748
COT (mgC.L^{-1})	1261	1132	1297	1035	782	693
Cloreto (mgCl.L^{-1})	4321	3537	4175	4067	3700	3398
Cor (mgPtCo.L^{-1})	7732	7721	7897	7332	6549	5643
DBO ($mgO_2.L^{-1}$)	311	302	318	297	102	83
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	3303	3049	3375	2665	1998	1801
$N_{amoniacal}$ (mg[N-NH_3].L^{-1})	1976	1815	1907	1330	1116	974
Ph	8,0	8,1	8,0	8,8	7,9	7,7
ST (mg.L^{-1})	19283	8736	10937	8879	7686	7199
SST (mg.L^{-1})	591	356	431	358	266	289
SSV(mg.L^{-1})	475	263	325	271	230	216
Turbidez (NTU)	146	138	145	144	140	133
Abs 254nm/DQO	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,004
Abs 254nm/COT	0,018	0,017	0,018	0,019	0,018	0,010
DBO_5/DQO	0,09	0,01	0,09	0,11	0,05	0,05
DQO/COT	2,62	2,69	2,60	2,57	2,55	2,60

APÊNDICE C – Tabela com os resultados da caracterização físico-química do lixiviado proveniente do ASE (n=6)

Parâmetros	ASE1	ASE2	ASE3	ASE4	ASE5	ASE6
Abs. 254nm	23,5	28,0	30,0	31,0	37,0	33,0
Alcalinidade (mg $CaCO_3.L^{-1}$)	4128	4096	4995	4950	4903	4848
COT ($mgC.L^{-1}$)	983	1351	1410	1555	1601	1464
Cloreto ($mgCl.L^{-1}$)	4289	4533	4709	4715	4630	4502
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	4731	5028	4913	5502	5974	5118
DBO ($mgO_2.L^{-1}$)	244	291	297	313	322	304
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	2556	3515	3680	4051	4178	3816
$N_{amoniacal}$ ($mg[N\text{-}NH_3].L^{-1}$)	1407	1465	1491	1368	1434	1480
Ph	8,0	7,8	8,1	8,1	8,3	8,2
ST ($mg.L^{-1}$)	6583	7041	7262	8539	8724	8315
SST ($mg.L^{-1}$)	298	311	334	322	364	351
SSV($mg.L^{-1}$)	193	210	221	254	263	249
Turbidez (NTU)	153	162	179	186	192	184
Abs 254nm/DQO	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009
Abs 254nm/COT	0,024	0,021	0,021	0,020	0,023	0,022
DBO_5/DQO	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
DQO/COT	2,60	2,60	2,61	2,60	2,61	2,61

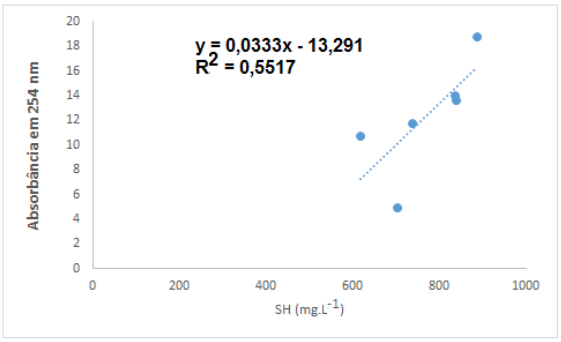
APÊNDICE D – Resultados de aromaticidade para as seis amostras dos três diferentes lixiviados oriundos do AGE, AGR e ASE.

Aterros	Parâmetros	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5	Am 6
AGE	Abs. 254nm	10,8	14,0	18,8	13,7	11,8	5,0
	Abs. 365 nm	2,5	3,8	7,0	3,9	3,0	0,9
	E2/E3	4,3	3,7	2,7	3,5	3,9	5,6
	Aromaticidade	23	27	34	29	26	15
AGR	Abs. 254nm	23,0	19,5	23,5	20,0	14,0	7,0
	Abs. 365 nm	8,3	5,3	8,8	5,8	3,5	1,3
	E2/E3	2,8	3,7	2,7	3,4	4,0	5,4
	Aromaticidade	34	27	34	29	25	16
ASE	Abs. 254nm	23,5	28,0	30,0	31,0	37,0	33,0
	Abs. 365 nm	9,0	11,0	11,0	13,5	17,0	14,0
	E2/E3	2,6	2,5	2,7	2,3	2,2	2,3
	Aromaticidade	35	35	34	37	38	37

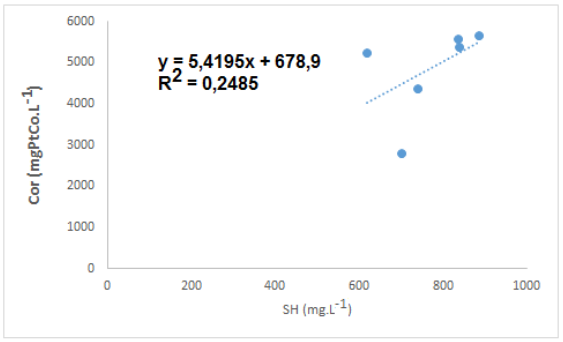
APÊNDICE E – Tabela apresentando os valores do Teste de Normalidade Shapiro-Wilk para todos os parâmetros analisados dos lixiviados do AGE, AGR e ASE.

Parâmetros	Valores de p		
	AGE	**AGR**	**ASE**
Abs. 254nm	>0,100	>0,100	>0,100
COT ($mgC.L^{-1}$)	>0,100	>0,100	>0,100
Cloreto ($mgCl.L^{-1}$)	>0,100	>0,100	>0,100
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	0,050	>0,100	>0,100
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	>0,100	>0,100	>0,100
$N_{amoniacal}$ ($mg[N\text{-}NH_3].L^{-1}$)	>0,100	>0,100	>0,100
SH Sheng	>0,100	>0,100	>0,100
SH Lowry	>0,100	>0,100	>0,100
Aromaticidade	>0,100	>0,100	>0,100

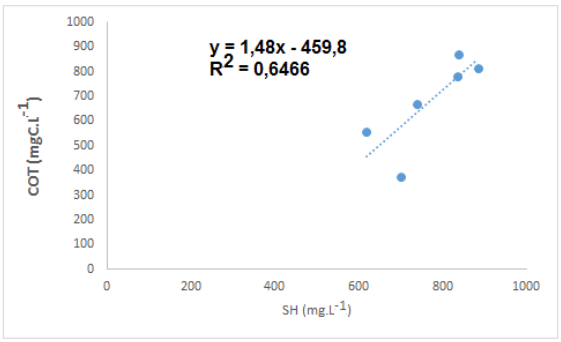
APÊNDICE F – Gráficos com a correlação entre as SH e os parâmetros (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT e (d) DQO, para o lixiviado do AGE.



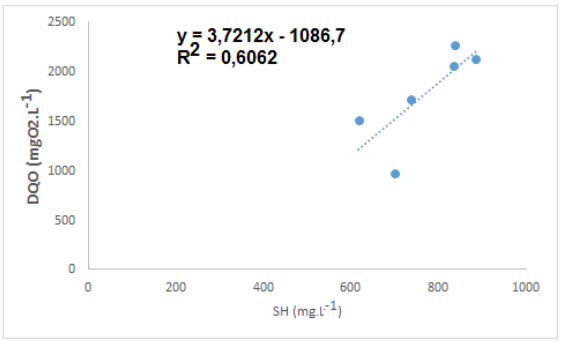
(a)



(b)

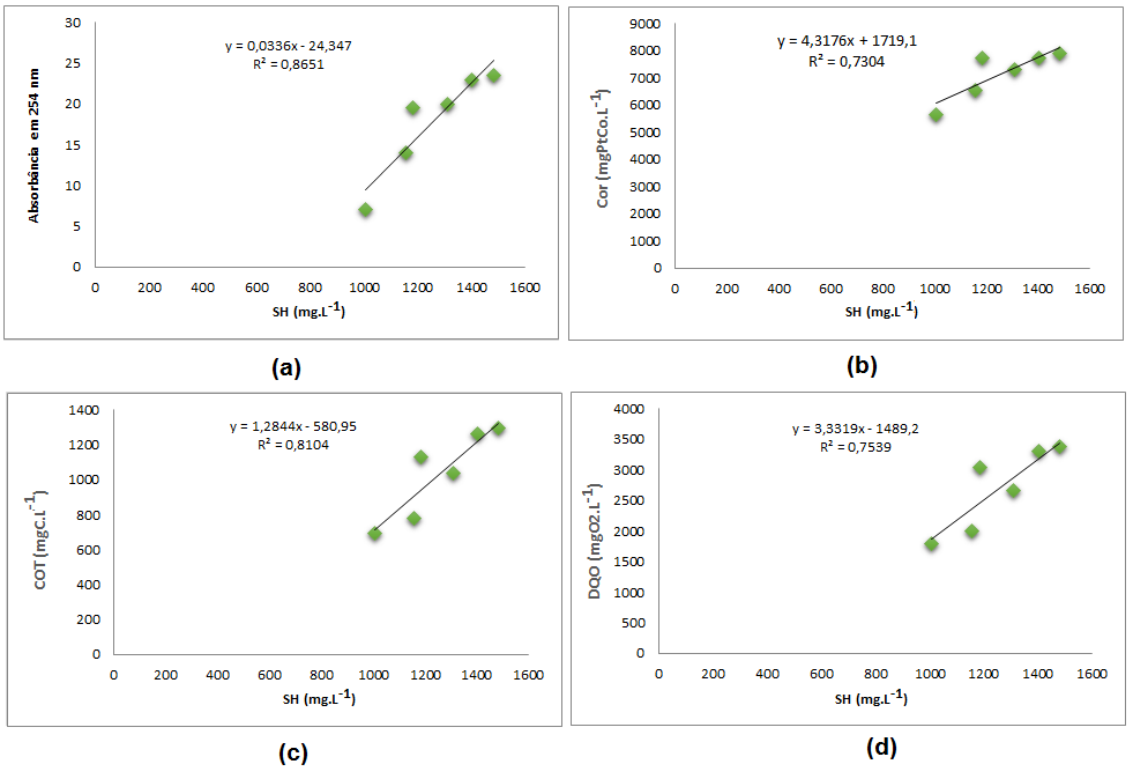


(c)

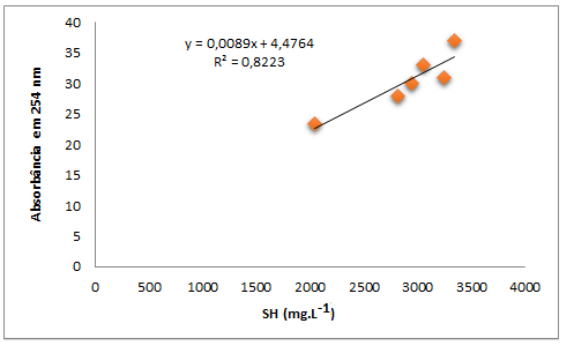


(d)

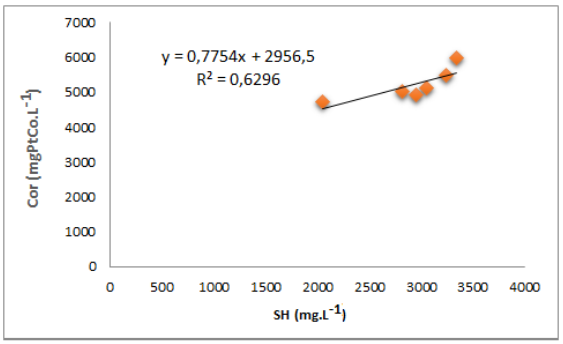
APÊNDICE G – Gráficos com a correlação entre as SH e os parâmetros (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT e (d) DQO, para o lixiviado do AGR.



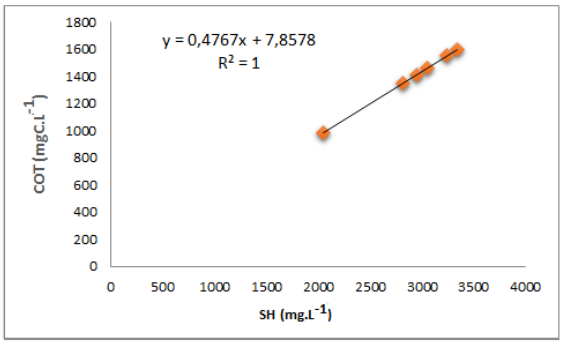
APÊNDICE H – Gráficos com a correlação entre as SH e os parâmetros (a) Absorbância em 254 nm, (b) Cor, (c) COT e (d) DQO, para o lixiviado do ASE.



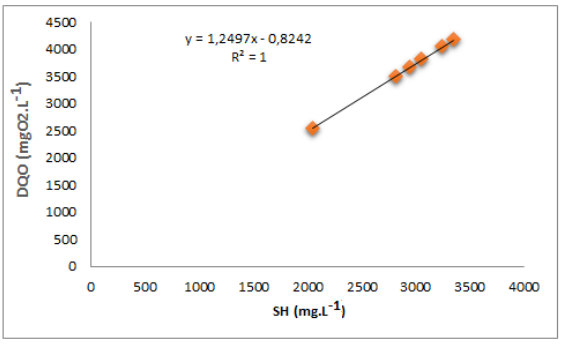
(a)



(b)



(c)



(d)

APÊNDICE I – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de coagulação-floculação, para o lixiviado do AGE1.

Parâmetro	pH	Bruto	500	1000	1500	2000	2500	3000
Absorbância em 254nm	S/ ajuste	11,79	11,03	9,54	8,03	6,96	5,47	4,49
	pH 3,0	11,79	10,65	8,32	6,67	5,31	4,89	3,77
	pH 4,0	11,79	8,55	4,95	3,7	2,82	2,01	1,7
	pH 5,0	11,79	9,09	6,88	4,58	3,64	3,02	2,57
Cor	S/ ajuste	5241	4761	3672	2682	1987	1681	1402
	pH 3,0	5241	4367	3367	2146	1672	1389	1087
	pH 4,0	5241	3580	2480	1276	881	616	360
	pH 5,0	5241	4021	2980	1813	1191	913	603
COT	S/ ajuste	555	488	438	369	329	298	239
	pH 3,0	555	459	403	331	317	362	228
	pH 4,0	555	398	326	275	222	172	122
	pH 5,0	555	431	386	316	294	238	199
DQO	S/ ajuste	1515	1358	1219	1187	999	954	832
	pH 3,0	1515	1278	1143	1076	787	721	654
	pH 4,0	1515	1064	940	820	619	506	305
	pH 5,0	1515	1150	1038	902	699	615	569

APÊNDICE J – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de coagulação-floculação, para o lixiviado do AGR1.

Parâmetro	pH	Bruto	500	1000	1500	2000	2500	3000
Absorbância em 254 nm	S/ ajuste	23,11	19,76	17,3	12,9	11,03	9,89	9,21
	pH 3,0	23,11	17,65	14,9	8,4	7,31	6,45	5,44
	pH 4,0	23,11	15,4	11,91	9,56	6,55	4,53	3,69
	pH 5,0	23,11	15,83	12,4	6,2	5,1	4,56	3,79
Cor	S/ ajuste	7332	5067	4047	3299	2641	2187	1987
	pH 3,0	7332	4612	3544	2654	2096	1860	1476
	pH 4,0	7332	3740	2715	1826	1393	1026	633
	pH 5,0	7332	4129	3166	2287	1743	1483	1087
COT	S/ ajuste	1261	1183	1024	989	903	844	698
	pH 3,0	1261	1102	935	879	811	732	663
	pH 4,0	1261	933	719	641	592	447	315
	pH 5,0	1261	1039	893	815	725	611	428
DQO	S/ ajuste	3303	2724	2339	1702	1542	1321	1124
	pH 3,0	3303	2407	2014	1320	1154	1043	907
	pH 4,0	3303	2125	1813	1270	982	839	679
	pH 5,0	3303	2236	1977	1303	1086	915	803

APÊNDICE K – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de coagulação-floculação, para o lixiviado do ASE1.

Parâmetro	pH	Bruto	500	1000	1500	2000	2500	3000
Absorbância em 254 nm	S/ ajuste	23,5	19,74	16,93	13,88	11,96	10,01	9,04
	pH 3,0	23,5	19,02	16,23	13,43	11,33	9,53	8,21
	pH 4,0	23,5	15,74	12,22	9,87	7,75	5,17	4,46
	pH 5,0	23,5	16,54	13,45	10,56	8,92	6,78	5,89
Cor	S/ ajuste	4731	3672	3124	2532	1998	1699	1245
	pH 3,0	4731	3228	2903	2288	1843	1542	1025
	pH 4,0	4731	2885	2460	1758	1372	1041	570
	pH 5,0	4731	3017	2654	1976	1567	1239	709
COT	S/ ajuste	983	901	868	813	771	649	521
	pH 3,0	983	876	763	722	670	551	443
	pH 4,0	983	727	570	501	462	354	299
	pH 5,0	983	803	695	633	582	437	387
DQO	S/ ajuste	2556	2321	2065	1665	1367	1208	1007
	pH 3,0	2556	2176	1898	1477	1198	1034	945
	pH 4,0	2556	1884	1526	1150	896	766	645
	pH 5,0	2556	2013	1771	1399	1074	982	821

APÊNDICE L – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do AGE, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante.

Parâmetro	**Amostra**	**Bruto**	**2000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**2500 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**ER (%)**
Absorbância em 254 nm	AGE 1	11,79	2,82	2,01	1,7	86
	AGE 2	14,05	3,65	2,66	1,94	86
	AGE 3	18,8	5,26	3,95	2,52	86
	AGE 4	13,71	3,56	2,6	1,91	86
	AGE 5	11,83	2,83	2,01	1,65	86
	AGE 6	5,09	0,82	0,82	0,74	87
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGE 1	5241	881	616	360	93
	AGE 2	5580	1060	781	502	91
	AGE 3	5679	1133	851	568	90
	AGE 4	5398	917	648	432	92
	AGE 5	4377	656	438	306	93
	AGE 6	2815	337	253	169	94
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGE 1	555	222	172	122	78
	AGE 2	783	321	250	180	77
	AGE 3	816	359	285	220	73
	AGE 4	871	383	304	235	73
	AGE 5	671	268	208	154	77
	AGE 6	377	143	109	80	79
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGE 1	1515	619	506	305	80
	AGE 2	2063	907	743	475	77
	AGE 3	2131	937	767	490	77
	AGE 4	2263	1018	837	543	76
	AGE 5	1715	703	566	343	80
	AGE 6	970	378	301	175	82
SH ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	618	204	148	93	85
	AGE 2	836	276	200	126	85
	AGE 3	885	295	213	134	85
	AGE 4	838	279	201	122	86
	AGE 5	738	247	175	106	86
	AGE 6	701	231	163	100	86

APÊNDICE L – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do AGE, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante. (continuação)

Parâmetro	**Amostra**	**Bruto**	**2000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**2500 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**ER (%)**
AH ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	411	160	132	110	73
	AGE 2	552	218	182	160	71
	AGE 3	590	239	200	177	70
	AGE 4	565	229	191	169	70
	AGE 5	499	199	165	145	71
	AGE 6	466	186	154	130	72
AF ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	201	61	45	20	90
	AGE 2	271	81	59	30	89
	AGE 3	287	92	69	37	87
	AGE 4	279	89	67	33	88
	AGE 5	247	79	59	27	89
	AGE 6	230	74	55	25	89

APÊNDICE M – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do AGR, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante.

Parâmetro	Amostra	Bruto	2000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$	2500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$	3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$	ER (%)
Absorbância em 254 nm	AGR 1	23,11	6,55	4,53	3,69	84
	AGR 2	19,48	5,25	3,5	2,72	86
	AGR 3	23,46	7,04	4,93	3,99	86
	AGR 4	20,03	5,4	3,6	2,8	83
	AGR 5	14,05	3,51	2,25	1,69	88
	AGR 6	6,98	1,71	1,11	0,83	88
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGR 1	7332	1393	1026	633	91
	AGR 2	7721	1621	1235	849	89
	AGR 3	7897	1737	1342	948	88
	AGR 4	7332	1466	1026	660	91
	AGR 5	6549	1244	852	524	92
	AGR 6	5643	1015	621	452	92
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGR 1	1261	592	447	315	75
	AGR 2	1132	509	387	260	77
	AGR 3	1297	609	467	324	75
	AGR 4	1035	455	341	238	77
	AGR 5	782	328	279	180	77
	AGR 6	693	277	201	145	79
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGR 1	3303	982	839	679	79
	AGR 2	3049	884	762	610	80
	AGR 3	3375	1012	877	708	79
	AGR 4	2665	746	639	533	80
	AGR 5	1998	519	439	379	81
	AGR 6	1801	450	396	342	81
SH ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	1403	561	408	251	82
	AGR 2	1184	474	345	214	82
	AGR 3	1481	593	430	266	82
	AGR 4	1310	524	380	235	83
	AGR 5	1156	462	336	208	83
	AGR 6	1007	403	295	182	83

APÊNDICE M – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do AGR, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante. (continuação)

Parâmetro	**Amostra**	**Bruto**	**2000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**2500 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**3000 mg$FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$**	**ER (%)**
AH ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	879	360	258	237	73
	AGR 2	743	297	218	193	74
	AGR 3	930	381	278	251	73
	AGR 4	821	347	257	222	73
	AGR 5	723	148	207	181	75
	AGR 6	631	259	181	158	75
AF ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	516	219	177	68	87
	AGR 2	438	185	149	53	88
	AGR 3	544	232	185	71	87
	AGR 4	481	205	164	58	88
	AGR 5	420	181	145	55	87
	AGR 6	369	158	127	44	88

APÊNDICE N – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do ASE, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante.

Parâmetro	Amostra	Bruto	Concentração do coagulante ($mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$)						ER (%)
			500	1000	1500	2000	2500	3000	
Absorbância em 254 nm	ASE 1	23,5	15,74	12,22	9,87	7,75	5,17	4,46	81
	ASE 2	27,9	19,94	15,56	12,88	10,36	7,18	6,04	78
	ASE 3	30	22,07	17,09	13,37	10,77	8,01	6,62	78
	ASE 4	33	23,74	18,71	14,69	11,89	9,09	7,15	78
	ASE 5	37	26,66	20,09	17,11	13,31	10,14	8,21	78
	ASE 6	31	22,44	18,35	15,1	11,45	8,25	6,95	77
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	ASE 1	4731	2885	2460	1758	1372	1041	570	88
	ASE 2	5028	3065	2656	1959	1558	1207	663	87
	ASE 3	4913	2996	2557	1709	1477	1180	596	88
	ASE 4	5502	3322	2961	2075	1695	1410	760	86
	ASE 5	5974	3714	3268	2209	1932	1482	828	86
	ASE 6	5118	3221	2761	1891	1584	1225	714	86
COT ($mgC.L^{-1}$)	ASE 1	983	727	570	501	462	354	299	70
	ASE 2	1351	989	758	675	611	436	401	70
	ASE 3	1410	1088	915	739	687	545	460	67
	ASE 4	1555	1150	947	799	718	598	463	70
	ASE 5	1601	1248	977	826	775	602	491	69
	ASE 6	1464	1100	983	768	699	594	493	66
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	ASE 1	2556	1884	1526	1150	896	766	645	75
	ASE 2	3515	2554	2145	1757	1370	1155	1089	69
	ASE 3	3680	2686	2281	1848	1410	1180	1100	70
	ASE 4	4051	2935	2358	1943	1579	1336	1166	71
	ASE 5	4178	3027	2508	2111	1713	1388	1199	71
	ASE 6	3816	2872	2415	2025	1703	1381	1308	66
SH ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	2045	1513	1288	981	829	655	511	75
	ASE 2	2815	2111	1801	1407	1238	957	760	73
	ASE 3	2947	2210	1886	1473	1296	1001	795	73
	ASE 4	3243	2399	2107	1636	1492	1167	940	71
	ASE 5	3342	2473	2172	1704	1537	1203	969	71
	ASE 6	3053	2259	1953	1526	1343	1038	823	73

APÊNDICE N – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio de coagulação/floculação para as seis amostras do lixiviado do ASE, em pH 4,0 e com cloreto férrico como coagulante nas concentrações de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 mg $FeCl_3.6H_2O.L^{-1}$ e eficiência de remoção para a maior concentração do coagulante. (continuação)

Parâmetro	Amostra	Bruto	Concentração do coagulante ($mgFeCl_3.6H_2O.L^{-1}$)						ER (%)
			500	1000	1500	2000	2500	3000	
AH ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	1124	830	707	538	455	362	281	75
	ASE 2	1597	1120	990	777	681	527	422	74
	ASE 3	1570	1211	1037	810	713	551	441	72
	ASE 4	1786	1318	1158	899	820	642	517	71
	ASE 5	1839	1358	1191	941	845	661	533	71
	ASE 6	1678	1241	1077	838	737	573	454	73
AF ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	920	680	580	440	371	294	211	77
	ASE 2	1216	991	808	630	555	430	317	74
	ASE 3	1374	997	850	661	581	451	345	75
	ASE 4	1455	1080	950	736	671	526	394	73
	ASE 5	1501	1115	977	764	691	543	405	73
	ASE 6	1375	1018	874	688	604	466	344	75

APÊNDICE 0 – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de Fenton, para o lixiviado do AGE1.

Parâmetro	pH	Fe^{2+}:H_2O_2	Bruto	20 min	40 min	60 min
Absorbância em 254 nm	pH 3,0	1:2	11,79	7,23	6,16	2,76
	pH 3,0	1:5	11,79	6,95	4,24	1,29
	pH 5,0	1:2	11,79	7,98	6,58	3,29
	pH 5,0	1:5	11,79	8,66	7,23	3,94
Cor	pH 3,0	1:2	5241	3165	1166	325
	pH3,0	1:5	5241	2950	1084	270
	pH 5,0	1:2	5241	3529	1514	387
	pH 5,0	1:5	5241	4018	2187	468
COT	pH 3,0	1:2	555	341	251	198
	pH 3,0	1:5	555	297	173	116
	pH 5,0	1:2	555	398	302	244
	pH 5,0	1:5	555	465	389	304
DQO	pH 3,0	1:2	1515	1177	672	376
	pH 3,0	1:5	1515	1010	591	301
	pH 5,0	1:2	1515	1268	773	448
	pH 5,0	1:5	1515	1342	924	603

APÊNDICE P – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de Fenton, para o lixiviado do AGR1.

Parâmetro	pH	Fe^{2+}:H_2O_2	Bruto	20 min	40 min	60 min
Absorbância em 254 nm	pH 3,0	1:2	23,11	14,65	9,73	5,02
	pH 3,0	1:5	23,11	13,63	8,36	3,54
	pH 5,0	1:2	23,11	17,18	13,08	9,67
	pH 5,0	1:5	23,11	20,34	17,63	12,15
Cor	pH 3,0	1:2	7332	4538	1716	676
	pH3,0	1:5	7332	4345	1510	548
	pH 5,0	1:2	7332	5243	2587	975
	pH 5,0	1:5	7332	5897	3239	1387
COT	pH 3,0	1:2	1261	796	665	444
	pH 3,0	1:5	1261	643	416	271
	pH 5,0	1:2	1261	945	721	505
	pH 5,0	1:5	1261	1019	873	613
DQO	pH 3,0	1:2	3303	2567	1602	951
	pH 3,0	1:5	3303	2312	1321	627
	pH 5,0	1:2	3303	2892	1998	1267
	pH 5,0	1:5	3303	3015	2348	1652

APÊNDICE Q – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT e DQO para escolha das condições ótimas para os ensaios de Fenton, para o lixiviado do ASE1.

Parâmetro	pH	Fe^{2+}:H_2O_2	Bruto	20 min	40 min	60 min
Absorbância em 254 nm	pH 3,0	1:2	23,5	15,23	11,66	6,54
	pH 3,0	1:5	23,5	13,86	9,46	4,33
	pH 5,0	1:2	23,5	20,02	16,32	11,55
	pH 5,0	1:5	23,5	18,43	14,63	9,54
Cor	pH 3,0	1:2	4731	2967	1239	862
	pH3,0	1:5	4731	2649	995	572
	pH 5,0	1:2	4731	3698	1997	1521
	pH 5,0	1:5	4731	3477	1752	1302
COT	pH 3,0	1:2	983	773	561	452
	pH 3,0	1:5	983	588	374	274
	pH 5,0	1:2	983	903	734	641
	pH 5,0	1:5	983	804	662	561
DQO	pH 3,0	1:2	2556	1931	1154	773
	pH 3,0	1:5	2556	1729	978	592
	pH 5,0	1:2	2556	2198	1401	1027
	pH 5,0	1:5	2556	2121	1356	961

APÊNDICE R – Concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio no ensaio com o processo Fenton, para as seis amostras do lixiviado do AGE, AGR e ASE.

Amostra	DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	H_2O_2 ($mg.L^{-1}$)	Fe^{2+} ($mg.L^{-1}$)
AGE 1	1515	3219	644
AGE 2	2063	4384	877
AGE 3	2131	4528	906
AGE 4	2263	4809	962
AGE 5	1715	3644	729
AGE 6	970	2061	412
AGE 1	3303	7019	1404
AGE 2	3049	6479	1296
AGE 3	3375	7172	1434
AGE 4	2665	5663	1133
AGE 5	1998	4246	849
AGE 6	1801	3827	765
AGE 1	2556	5431	1086
AGE 2	3513	7469	1493
AGE 3	3680	7820	1564
AGE 4	4051	8608	1722
AGE 5	4178	8878	1776
AGE 6	3816	8109	1622

APÊNDICE S – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do AGE, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos.

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
Absorbância em 254 nm	AGE 1	11,79	6,95	4,24	1,29	89
	AGE 2	14,05	8,34	5,58	2,02	86
	AGE 3	18,8	10,92	7,31	2,68	86
	AGE 4	13,71	7,15	4,83	1,83	87
	AGE 5	11,83	6,97	4,32	1,4	88
	AGE 6	5,09	3,22	1,92	0,55	89
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGE 1	5241	2950	1084	270	95
	AGE 2	5580	3125	1172	297	95
	AGE 3	5679	3184	1259	454	92
	AGE 4	5398	3022	1133	326	94
	AGE 5	4377	2451	979	218	95
	AGE 6	2815	1776	691	140	95
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGE 1	555	297	173	116	79
	AGE 2	783	416	232	166	79
	AGE 3	816	465	261	204	75
	AGE 4	871	499	274	221	75
	AGE 5	671	382	218	140	79
	AGE 6	377	214	126	68	82
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGE 1	1515	1010	591	301	80
	AGE 2	2063	1382	845	433	79
	AGE 3	2131	1470	853	448	79
	AGE 4	2263	1561	905	475	79
	AGE 5	1715	1114	637	328	81
	AGE 6	970	631	361	126	87
SH ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	618	401	202	78	87
	AGE 2	836	543	310	108	87
	AGE 3	885	571	336	115	87
	AGE 4	838	543	308	101	88
	AGE 5	738	476	259	82	89
	AGE 6	701	451	247	77	89

APÊNDICE S – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do AGE, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos. (continuação)

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
AH ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	411	215	146	99	76
	AGE 2	552	299	197	138	75
	AGE 3	590	308	216	153	74
	AGE 4	565	296	199	146	74
	AGE 5	499	253	169	120	76
	AGE 6	466	236	159	112	76
AF ($mg.L^{-1}$)	AGE 1	201	128	75	16	92
	AGE 2	271	174	118	22	92
	AGE 3	287	183	128	26	91
	AGE 4	279	173	118	25	91
	AGE 5	247	153	99	17	93
	AGE 6	230	145	94	16	93

APÊNDICE T – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do AGR, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos.

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
Absorbância em 254 nm	AGR 1	23,11	13,63	8,36	3,54	85
	AGR 2	19,48	11,32	6,48	2,7	86
	AGR 3	23,46	13,91	8,64	3,82	84
	AGR 4	20,03	11,4	6,98	2,61	87
	AGR 5	14,05	9,28	5,85	1,38	90
	AGR 6	6,98	4,11	2,51	0,61	91
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	AGR 1	7332	4345	1510	548	93
	AGR 2	7721	4539	1624	574	93
	AGR 3	7879	4648	1664	593	92
	AGR 4	7332	4340	1507	543	93
	AGR 5	6549	3863	1329	458	93
	AGR 6	5643	3229	1180	335	94
COT ($mgC.L^{-1}$)	AGR 1	1261	643	416	271	78
	AGR 2	1132	583	376	235	79
	AGR 3	1297	678	464	299	77
	AGR 4	1035	497	338	261	75
	AGR 5	782	378	255	163	79
	AGR 6	693	325	218	117	83
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	AGR 1	3303	2312	1321	627	81
	AGR 2	3049	2133	1296	573	81
	AGR 3	3375	2375	1374	684	80
	AGR 4	2665	1865	1066	503	81
	AGR 5	1998	1470	799	339	83
	AGR 6	1801	1244	712	308	83
SH ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	1403	982	538	210	85
	AGR 2	1184	826	452	179	86
	AGR 3	1481	1031	563	220	85
	AGR 4	1310	915	499	199	85
	AGR 5	1156	808	441	177	85
	AGR 6	1007	706	390	150	85

APÊNDICE T – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do AGR, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos. (continuação)

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
AH ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	879	468	395	228	74
	AGR 2	743	404	327	186	75
	AGR 3	930	512	419	242	74
	AGR 4	821	450	361	215	74
	AGR 5	723	391	310	181	75
	AGR 6	631	341	271	150	76
AF ($mg.L^{-1}$)	AGR 1	516	237	151	58	89
	AGR 2	438	197	123	45	90
	AGR 3	544	251	156	60	89
	AGR 4	481	216	135	49	90
	AGR 5	420	189	118	43	90
	AGR 6	369	161	96	34	91

APÊNDICE U – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do ASE, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos.

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
Absorbância em 254 nm	ASE 1	23,5	13,86	9,46	4,33	82
	ASE 2	27,9	16,41	10,62	5,22	81
	ASE 3	30	18,01	12,64	5,77	81
	ASE 4	33	19,8	13,71	6,94	79
	ASE 5	37	22,15	15,8	7,88	79
	ASE 6	31	18,66	12,94	6,34	80
Cor ($mgPtCo.L^{-1}$)	ASE 1	4731	2649	995	572	88
	ASE 2	5028	3016	1306	783	84
	ASE 3	4913	2898	1110	651	87
	ASE 4	5502	3446	1594	853	85
	ASE 5	5974	3871	1829	1196	80
	ASE 6	5118	3184	1381	811	84
COT ($mgC.L^{-1}$)	ASE 1	983	588	374	274	72
	ASE 2	1351	781	495	359	73
	ASE 3	1410	860	474	393	72
	ASE 4	1555	941	542	451	71
	ASE 5	1601	1038	595	493	69
	ASE 6	1464	896	508	422	71
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	ASE 1	2556	1729	978	592	77
	ASE 2	3513	2530	1406	843	76
	ASE 3	3680	2649	1479	882	76
	ASE 4	4051	2994	1742	953	77
	ASE 5	4178	3090	1809	977	77
	ASE 6	3816	2747	1564	835	78
SH ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	2045	1349	818	450	78
	ASE 2	2815	1914	1182	675	76
	ASE 3	2947	2004	1237	707	76
	ASE 4	3243	2270	1427	843	74
	ASE 5	3342	2339	1470	868	74
	ASE 6	3053	2076	1282	732	76

APÊNDICE U – Monitoramento dos parâmetros Absorbância em 254 nm, Cor, COT, DQO, SH, AH e AF no ensaio com o processo Fenton em pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2=1:5, para as seis amostras do lixiviado do ASE, e eficiência de remoção para o tempo de 60 minutos. (continuação)

Parâmetro	Amostra	Bruto	20 min	40 min	60 min	Remoção (%)
AH ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	1124	674	451	281	75
	ASE 2	1597	954	650	415	74
	ASE 3	1570	940	682	407	74
	ASE 4	1786	1046	784	482	73
	ASE 5	1839	1104	811	514	72
	ASE 6	1678	993	703	436	74
AF ($mg.L^{-1}$)	ASE 1	920	507	348	193	79
	ASE 2	1216	668	471	255	79
	ASE 3	1347	759	525	296	78
	ASE 4	1455	841	596	350	76
	ASE 5	1501	869	616	360	76
	ASE 6	1375	770	537	302	78