

**II-545 – AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO DQO/NITROGÊNIO AMOMNIACAL NO
PROCESSO DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO
UTILIZANDO RESPIROMETRIA AERÓBIA E ATIVIDADE DA ENZIMA
DESIDROGENASE**

Enes Follador Nogueira⁽¹⁾

Biólogo pela UFES/ESFA. Especialista em Biotecnologia pela UFES. Mestre em Tecnologia Ambiental pela FAACZ. Doutorando em Fisiologia Vegetal pela UFES.

Renato Ribeiro Siman⁽²⁾

Engenheiro Químico pela UFRRJ. Mestre e Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP.

Cristiane Pereira Zdradek⁽³⁾

Engenheira Química pela FURG. Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos pela FURG. Doutora em Engenharia Química pela UFSC.

Rômulo José Ramos⁽⁴⁾

Biólogo pela UFES. Mestre em Biologia Animal pela UFES. Doutorando em Ecologia pela UVV.

Júlia Alves Fraga de Araújo⁽⁵⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela UFES.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Vitória, 1729 - Jucutuquara - Vitória - ES - Brasil - CEP: 29040-780 - Tel: (27) 3331-2110 - e-mail: enogueira@ifes.edu.br

Endereço⁽²⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES - Brasil - CEP 29075-910 - Tel: (27) 4009-2200 - email: rsiman@gmail.com

Endereço⁽³⁾: Av. Ministro Salgado Filho, 1000 - Soteco, Vila Velha - ES - Brasil - CEP: 29106-010 -Tel: (27) 3149-0700 - e-mail: riszdradek@ifes.edu.br

Endereço⁽⁴⁾: R. José de Alencar, 21 - Boa Vista, Vila Velha - ES - Brasil - CEP: 29102-770 – Tel: (27) 3421 2000 - e-mail: ramosjromulo@yahoo.com.br

Endereço⁽⁵⁾: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES - Brasil - CEP 29075-910 - Tel: (27) 4009-2200 - email: juliaaafa@hotmail.com

RESUMO

Os lixiviados de aterro sanitário são caracterizados pela alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, amônia e compostos tóxicos, o que os torna um problema ambiental devido a seu alto potencial poluidor. Em relação ao tratamento biológico, é necessário o monitoramento da atividade microbiológica específica responsável pela biodegradação da matéria orgânica e nutrientes, a qual está relacionada à eficiência do sistema. O presente trabalho teve como principal objetivo verificar a sensibilidade do método enzimático ASTE (atividade do sistema transportador de elétrons) comparado ao método respirométrico na avaliação da atividade microbiana contida no tratamento aeróbio de lixiviado de aterro sanitário. A pesquisa compreendeu a caracterização físico-química do lixiviado em questão, a avaliação do efeito tóxico da amônia e da relação DQO/N-NH₃ no processo de nitrificação aeróbia por meio de método enzimático (desidrogenase) e por respirometria aeróbia em testes de bancada. Para isso, o trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira, quatro amostras de lixiviado bruto foram coletadas e caracterizadas em relação aos seguintes parâmetros físico-químicos principais: DQO, DBO, Alcalinidade, Nitrogênio amoniacoal, ácidos voláteis, fósforo e sólidos. Na segunda etapa foi realizado um ensaio pontual, em triplicata, com diferentes relações de DQO/N-NH₃. As relações analisadas foram 0,5:1; 1:1; 1,5:1, 2:1, 2,5:1, 3:1 e 4:1 para 260 ml de meio reacional. Na terceira etapa amostras de 5ml de cada triplicata das relações testadas foram recolhidas para análise enzimática (desidrogenase) de atividade biológica. Cada amostra foi dividida em três partes para a realização dos testes enzimáticos em réplicas. Para se verificar a correlação entre os dados obtidos a partir da respirometria aeróbia e os dados obtidos a partir dos testes enzimáticos aplicou-se a análise de correlação de Spearman. Os dados obtidos evidenciaram a sensibilidade do teste enzimático na avaliação de sistemas biológicos de tratamento de lixiviados de aterros sanitários bem como uma significativa correlação com o método respirométrico aeróbio. Além disso, mostraram que a relação DQO/N-NH₃ = 3/1 apresentou os melhores resultados de remoção de nitrogênio amoniacoal e DQO, 64% e 73%, respectivamente, e também demonstraram uma relação média de 17,4 mg TTC-F/L.h produzido para cada 1 mg OD/L.h consumido, relação muito próxima da esperada segundo Trevors (1984) e Hatzinger et al. (2003).

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Lixiviados, Processo Biológico, Aterro Sanitário, Respirometria, Desidrogenase.

INTRODUÇÃO

Existem vários métodos que avaliam a eficiência no tratamento biológico de efluentes diversos, como esgotos sanitários e lixiviado de aterros sanitários. Em muitos casos, o que se procura aferir, de forma indireta, é atividade metabólica dos micro-organismos envolvidos nos processos de tratamento desses resíduos líquidos. Um meio amplamente utilizado para avaliar a atividade metabólica de sistemas biológicos de tratamento de efluentes é o método respirométrico que está baseado na produção ou consumo de determinados gases como CO_2 , CH_4 , O_2 , H_2 , N_2 , pelos micro-organismos envolvidos.

Entretanto, apesar de amplamente utilizado, o método da respirometria requer um período de análise incompatível com a urgência de adequação do sistema sanitário. Além do tempo, a respirometria exige habilidade técnica para que os resultados sejam fidedignos e que não haja perda de amostras das repetições. Sendo assim, a utilização do método respirométrico é considerado laborioso e demorado. E ainda vale ressaltar que os gases produzidos durante os testes, em determinados casos, não provém da atividade microbiológica em função da própria complexidade do efluente que pode resultar em reações espontâneas.

Muitos micro-organismos envolvidos no tratamento produzem determinados grupos enzimáticos que são exclusivamente intracelulares. Podemos citar como exemplo as enzimas denominadas desidrogenases que estão diretamente envolvidas no metabolismo energético desses seres. Dessa maneira, tais enzimas podem ser utilizadas como parâmetro na avaliação da atividade metabólica da microbiota em função da sua relação com os processos energéticos da mesma.

Portanto, é possível obter dados de atividade microbiológica de amostras, líquidas ou sólidas, através de métodos que quantificam as enzimas supracitadas. As possíveis vantagens do método enzimático sobre o respirométrico residem no menor intervalo de tempo necessário para sua realização bem como no fato de ser um método muito menos laborioso. Outra vantagem do método enzimático é a relação direta da concentração de enzimas com o número de células viáveis já que são enzimas exclusivamente intracelulares.

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho almejou fornecer informações a respeito da atividade biológica inerente à conversão das matérias orgânicas de origem carbonácea e nitrogenada em sistemas de tratamento aeróbio alimentados com lixiviado de aterro sanitário. Além disso pretendeu avaliar o efeito tóxico da amônia e da relação $\text{DQO}/\text{N}-\text{NH}_3$ no processo de nitrificação aeróbia por meio de método enzimático (desidrogenase) e por respirometria aeróbia em testes de bancada conforme é apresentado nesse capítulo. A figura 1 representa as ações que foram realizadas para se atingir os objetivos propostos.

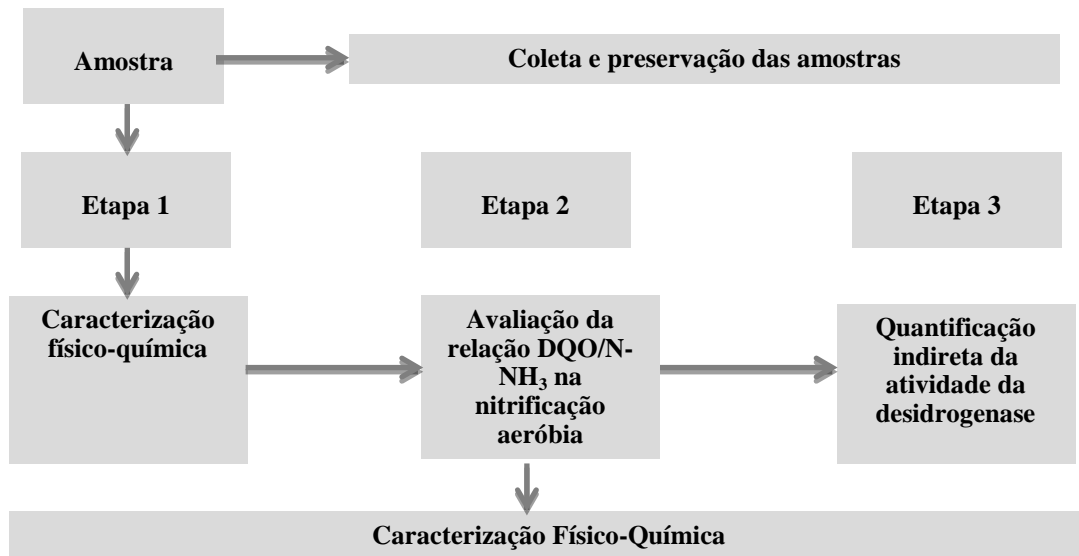


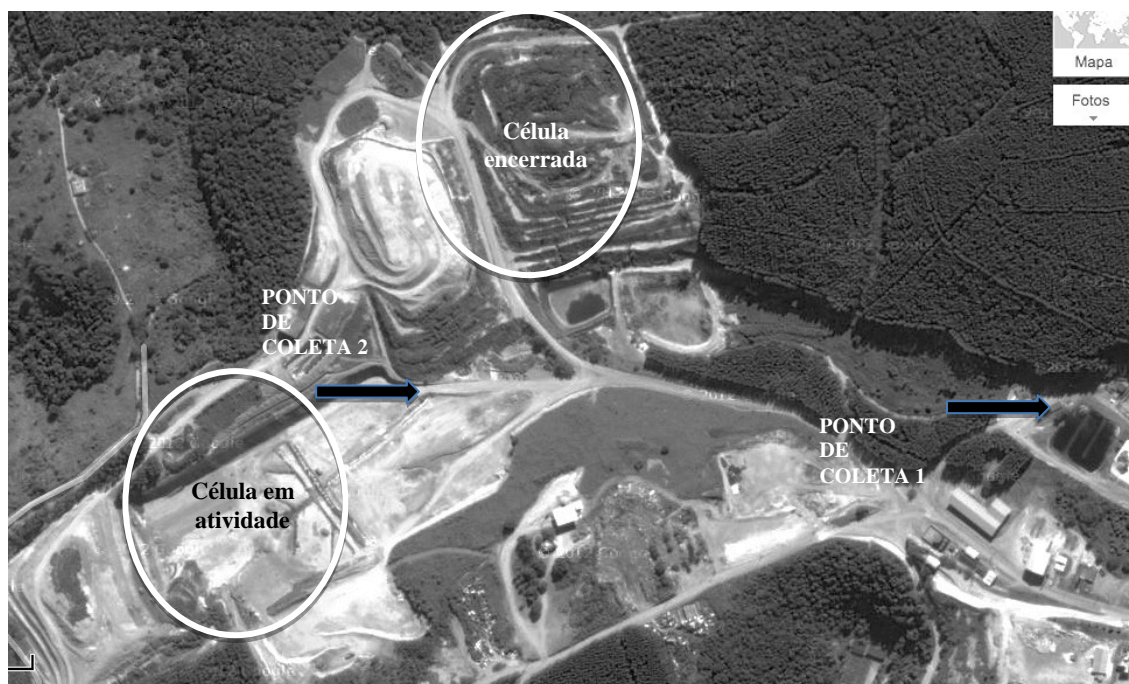
Figura 1 – Fluxograma de atividades do presente trabalho.

1ª Fase - Procedimentos de coleta e preservação das amostras de lixiviado

As coletas foram realizadas no Aterro da Empresa Marca Ambiental Ltda. A Marca Ambiental está localizada em Cariacica/ES, na BR 101, Rodovia do Contorno, km 282, a 26 quilômetros da Capital do Estado e iniciou a operação do primeiro aterro sanitário privado do Espírito Santo, preparado para receber resíduos domiciliares, comerciais, portuários, inertes, de serviços de saúde e resíduos industriais. Atualmente, recebe uma média de 1.500 toneladas/dia de resíduos, beneficiando os municípios de Vitória, Cariacica, Serra, Viana, e também municípios turísticos de nosso Estado como Domingos Martins, Marechal Floriano e Santa Leopoldina.

Foram feitas quatro coletas do lixiviado bruto em duas caixas de passagem com tubulações que conduzem o lixiviado proveniente de células novas e antigas. As quatro coletas de amostras foram realizadas, nos meses de outubro, novembro e dezembro de 2011 e janeiro de 2012. Para caracterizar o lixiviado foi empregado o conceito proposto em Fernandes et al. (2006) os quais sugerem que, após coleta de amostra para análise de demanda química de oxigênio (DQO) e Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO), teoricamente, é possível dividir-se os estágios ou fases de estabilização da matéria orgânica dentro do aterro sanitário em função da relação DBO/DQO. Segundo os autores, para $DBO/DQO > 0,5$ indica um aterro novo; $0,1 > DBO/DQO > 0,5$ indica aterro moderadamente estável; e $DBO/DQO < 0,1$ indica aterro velho e estável.

As amostras de lixiviado coletadas foram transportadas e armazenadas em recipientes de polietileno de 30L e preservadas abaixo de 10°C até sua utilização, como é preconizado na NBR 15469:2007. Este procedimento minimiza o potencial de volatilização ou biodegradação entre o período de amostragem e de análises. A Figura 2 ilustra os locais de amostragem no referido aterro.



.FIGURA 2 – Área do Aterro da empresa Marca Ambiental e pontos 1 e 2 de coletas de lixiviado.

2ª Fase - Parâmetros físico-químicos de monitoramento

O monitoramento dos parâmetros físico-químicos utilizados nas análises foi embasado em APHA (2005) e, no caso específico dos ácidos voláteis, ainda utilizamos o método proposto por Dilallo e Albertson (1961) conforme Tabela 1 abaixo. As amostras coletadas que não puderam ser analisadas de imediato foram conservadas sob refrigeração até o momento da análise.

Tabela 1 - Procedimento analítico para aferição das variáveis analisadas durante a Amostragem Temporal.

Variável	Método	Protocolo APHA
Temperatura	Termopar	-
pH	Potenciométrico	-
DQO total e filtrada (mgO ₂ /L)	Colorimétrico	5220 (D)
DBO total e filtrada (mg O ₂ /L)	Método de Winkler (iodométrico)	5210 (B)
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Titulométrico	2320 (B)
Ácidos voláteis totais (mgHac/L)	Titulométrico	Dilallo e Albertson (1961)
N.Amon. (mgNH ₃ /L)	Titulométrico	4500-Norg (B) e 4500 (C)
PO ₄ ⁻³ (mgPO ₄ ⁻³ /L)	Colorimétrico	4500-P (B)
Oxigênio dissolvido (mgO ₂ /L)	Potenciométrico	Eletrodo OD
ST, SV, SVT e SST (mg/L)	Gravimétrico	2540 (B, D e E)

3ª Fase - Avaliação da relação DQO/N-NH₃ na nitrificação aeróbia

Nessa Etapa foi realizado um ensaio pontual, em triplicata e com um controle (branco) em diferentes relações de DQO/N-NH₃. As relações analisadas foram 0,5:1; 1:1; 1,5:1, 2:1, 2,5:1, 3:1 e 4:1 para 260 ml de meio reacional. As relações foram obtidas por meio de adição de cloreto de amônio como fonte de material nitrogenado. A Tabela 2 mostra a composição de cada amostra testada.

Tabela 2 – Composição das amostras testadas.

Relação DQO/N-NH ₃	Lixiviado bruto (ml)	Lodo aeróbio (ml)	Solução basal (ml)	Cloreto de amônio - PA (NH ₄ CL) (g)	Água deionizada (ml)
0,5/1	6	100	254	20	-
1/1	6	100	254	15	-
1,5/1	6	100	254	8	-
2/1	6	100	254	5	-
2,5/1	6	100	254	3	-
3/1	6	100	254	0	-
4/1	6	100	254	0	80

As amostras de lixiviado utilizadas foram filtradas e caracterizadas na concentração média de 2.754 mg.L⁻¹ em SVT e 5.238 mg.L⁻¹ de DQO, respectivamente. O inóculo utilizado na preparação das soluções testadas foi lodo aeróbio obtido da Central de Tratamento de resíduos de Vila Velha (CTRVV) que permaneceu sob aeração constante durante 24 horas para garantir o consumo de toda fonte de material carbonáceo e nitrogenado disponível em suspensão. Também foi preparada uma solução de macro e micronutrientes que foi usada na composição das soluções testadas. A composição da solução de macro e micronutrientes segue na Tabela 3.

Inicialmente, foram preparadas soluções de 370 ml contendo 106 ml de amostra (inóculo e lixiviado) e 254 ml de meio basal (macro e micronutrientes). Dessa solução, foram extraídos 100 ml para caracterização dos seguintes parâmetros: DQO, SST, SVT e N-NH₃. Também foram retirados 10 ml para análise da atividade da desidrogenase sendo 5ml retirados no início e 5 ml retirados no final de cada ensaio. O restante da solução permaneceu em um frasco Erlenmeyer de 500 ml onde foi montado o respirômetro conforme Figura 3

Tabela 3 – Composição da solução de macro e micronutrientes.

MACRONUTRIENTES	CONCENTRAÇÃO
NH ₄ Cl	500 mg/L
KH ₂ PO ₄	1500 mg/L
Na ₂ S.7H ₂ O	50 mg/L
MICRONUTRIENTES	CONCENTRAÇÃO
FeCl ₃ .6H ₂ O	2 mg/L
ZnCl ₂	0,05 mg/L
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,03 mg/L
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5 mg/L
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,05 mg/L
AlCl ₃ .6H ₂ O	0,05 mg/L
COCl ₂ .6H ₂ O	2 mg/L
HCl concentrado	1ml/L

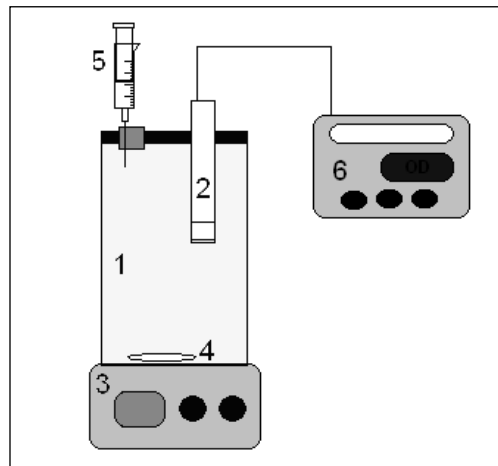


FIGURA 3 - Desenho esquemático do respirômetro utilizado nas avaliações da atividade específica pelo método da respirometria aeróbia. Legenda: [(1): Frasco erlenmeyer; (2): eletrodo de OD; (3): agitador magnético; (4): barra magnética para agitação; (5): ponto de adição de substrato; (6): oxímetro para leitura dos dados de OD].

O sistema de aeração foi composto por bombas do tipo usadas em aquários dotadas, cada uma, de um difusor de pedra porosa, posicionada na área inferior de cada frasco erlenmeyer. O sistema de aeração permaneceu em funcionamento até se obter a concentração aproximada de 8,5 mg OD/L e, desligado, em seguida, permanecendo assim durante dez minutos para que a velocidade de consumo de OD pudesse ser registrado. Essa situação foi repetida 3 vezes, em cada amostra, por período de 10 minutos e sob temperatura constante de 25°C.

Amostras de 5ml de cada solução testada foram recolhidas nas concentrações máxima e mínima de oxigênio dissolvido, estabelecidas no experimento, para análise enzimática (desidrogenase) de atividade biológica. Cada amostra foi dividida em três partes de 1 ml para a realização dos testes em triplicatas e 2 ml foram deixados sob refrigeração como garantia de repetição caso houvesse algum erro com os testes originais.

4ª Fase - Quantificação de desidrogenases e da atividade do Sistema Transportador de Elétrons – ASTE.

Nesse trabalho foram utilizados os reagentes 2,3,5 - Cloreto Trifenil Tetrazólio, que foi chamado de TTC, e o 2,3,5 - Cloreto Trifenil Tetrazólio Formazan que chamaremos de TTC-Formazan. É importante ressaltar que o TTC é solúvel em água e o TTC-Formazan é solúvel em solventes orgânicos como, por exemplo, o metanol que foi escolhido para a extração de TTC-Formazan das amostras avaliadas. Também é relevante mencionar que tais reagentes são termo e fotossensíveis e, portanto, todas as soluções, amostras e reagentes foram acondicionados em frascos âmbar, envolvidos em papel alumínio e manipulados em ambientes pouco iluminados para minimizar, o máximo possível, a deterioração dos mesmos em função da luminosidade. Além disso também foram mantidos sob temperatura média de 8°C quando não estavam sendo utilizados.

Para essa etapa foi preparada uma solução mãe de TTC 8 mM usada como reagente para a formação do sal reduzido nas amostras testadas. Como citado anteriormente, de cada amostra foram recolhidos 10 ml sendo que 5 ml foram retirados na concentração máxima de oxigênio dissolvido alcançada durante a aeração no respirômetro e 5 ml foram retirados após o ensaio, quando se alcançava a concentração mínima de oxigênio dissolvido. Cada uma dessas amostras foi alocada em um tubo de ensaio e recebeu 1 ml da solução mãe de TTC 8mM. Todos os tubos de ensaio contendo a amostra e a solução de TTC foram devidamente lacrados, protegidos com papel alumínio e mantidos sob temperatura ambiente durante 45 minutos. Decorrido o período de reação, cada tubo recebeu 5 ml de metanol e a solução foi vigorosamente homogeneizada por 30 segundos aproximadamente. Após a homogeneização, cada tubo de ensaio permaneceu nas mesmas condições iniciais durante mais 15 minutos para que ocorresse a extração do TTC-Formazan formado.

Transcorrido esse período, a amostra foi centrifugada a 4000 rpm durante 5 minutos. O sobrenadante foi cuidadosamente recolhido e o decantado foi descartado. Em seguida, realizamos a leitura no espectrofotômetro Micronal B-572 a 475 nm para cada amostra.

Para efeito de comparação, Trevors (1984) encontrou uma relação estequiométrica de 18,77 mg de TTC-F para cada 1 mg de OD consumido. Hatzinger et al. (2003) citam que 1 μmol de TTC-Formazan equivalem a 0,5 μmol de oxigênio dissolvido consumido. Se a conversão das unidades for feita é possível verificar que as relações encontradas pelos autores, anteriormente citados, são muito semelhantes.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Caracterização do lixiviado filtrado coletado

A Tabela 4 resume a caracterização das amostras filtradas de lixiviado coletadas de acordo com os parâmetros citados na metodologia.

Tabela 4 – Caracterização físico-química do lixiviado do aterro da Marca Ambiental.

Parâmetros	1ª coleta mg/L	2ª coleta mg/L	3ª coleta mg/L	4ª coleta mg/L	val. mín/ val. máx
pH	7,6	7,9	7,9	7,8	7,6/7,9
PO_4^{-3} ($\text{mgPO}_4^{-3}/\text{L}$)	17,16	15,71	16,59	17,07	15,71/17,16
DQO (mg/L)	5.889	5.632	2.454	6.880	2.454/6.880
DBO_5 (mg/L)	2.343	2.256	1.218	2.625	1.218/2.625
$\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ (mg/L)	0,39	0,40	0,49	0,39	0,39/0,49
Alcalinidade (mg/Lde CaCO_3)	9.000	8.666	8.333	9.333	8.333/9.333
AVT (mg/L)	1.648	1.577	687	1.857	687/1.857
AVT/DQO (mg/L)	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27/0,28
ST (mg/L)	5.555	5.637	4.545	5.597	4.545/5.637
SFT (mg/L)	3.000	2.777	1.833	2.972	1.833/3.000
SVT (mg/L)	2.648	2.837	2.803	2.612	2.612/2.837
N-NH_3 (mg/L)	1.769	1.562	1.793	1.539	1.539/1.793

As análises físico-químicas revelam as características de um lixiviado com valores de pH abaixo de 8, elevada concentração de matéria orgânica biodegradável e média relação DBO_5/DQO . Valores de pH acima de 8 são característicos de lixiviados em estágio avançado de degradação da matéria orgânica. Como os valores de pH obtidos foram inferiores a 8 podemos concluir que se trata de um efluente com características de lixiviado novo.

Outra característica marcante do lixiviado em questão é a alta concentração de amônia quando comparado com os dados da Tabela 4. Segundo Moreira (2009), a formação desta substância é resultado das reações de hidrólise e fermentação da fração biodegradável do substrato que ocorre na fase de maturação de aterros estabilizados. A alta concentração de nitrogênio amoniacal encontrada corrobora com a conclusão de tratar-se de um efluente com características de lixiviado novo.

Os valores de AVT obtidos, de acordo com a Tabela 2, também caracterizam os lixiviados coletados na fase acidogênica indicando que as células em questão ainda apresentam média biodegradabilidade. Contrera (2008) sugere que a relação AVT/DQO talvez seja a melhor relação para representar a biodegradabilidade de lixiviados de aterros sanitários. De acordo com esse autor, para valores de relações AVT/DQO inferiores a 0,25 o lixiviado possui baixa biodegradabilidade, para relações entre 0,25 e 0,40, possui média biodegradabilidade e possui elevada biodegradabilidade para relações superiores a 0,40.

Pelos resultados observados conclui-se que o lixiviado do aterro da empresa Marca Ambiental possui média

biodegradabilidade. As amostras coletadas nos dois pontos de coleta do aterro mostraram valores de relação AVT/DQO muito próximos. Estes valores da relação AVT/DQO sugerem que todo o lixiviado do aterro se encontra na fase acidogênica de decomposição da matéria orgânica, endossando os dados anteriores.

Os elevados valores de alcalinidade obtidos estão de acordo com Ferreira (2010), que afirma ser esperado encontrar valores maiores de alcalinidade em lixiviados de aterros jovens. Portanto, a partir da análise dos resultados (Tabela 4), ressalta-se que o lixiviado apresenta características de aterros jovens, com concentrações elevadas de matéria orgânica expressa em termos de DQO e nitrogênio amoniacal.

2. Ensaios respirométricos aeróbios

Como citado anteriormente, na 1ª etapa desse trabalho foram realizados ensaios respirométricos aeróbios utilizando amostras de lixiviado e lodo aeróbio com diferentes relações DQO/N-NH₃ para avaliar a melhor relação no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Cada tratamento foi realizado em tréplica e os resultados obtidos foram representados em gráficos como o da Figura 4.

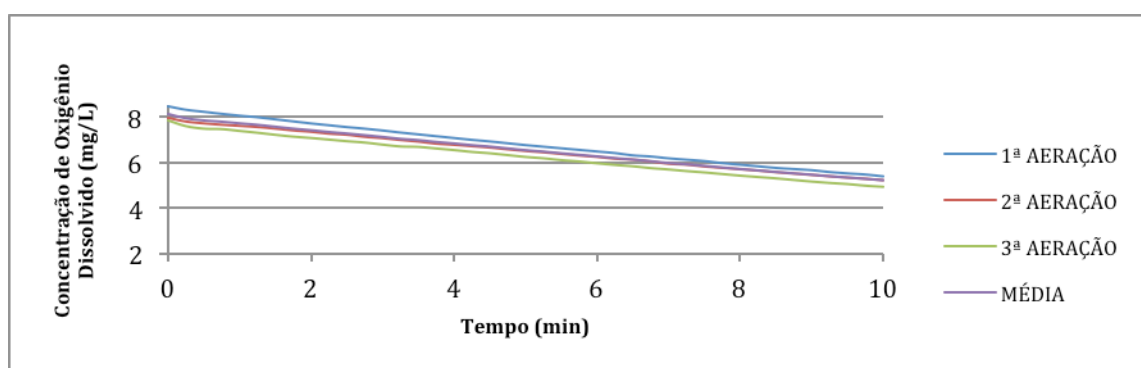


Figura 4 - Ensaio respirométrico para amostra com relação DQO/N-NH₃(mg/L)= 4/1

A Figura 5 ilustra o gráfico que demonstra, de maneira comparativa, os resultados dos tratamentos anteriores com lixiviado e suas respectivas inclinações médias. Vale ressaltar que os pontos correspondem às médias obtidas nas quatro coletas.

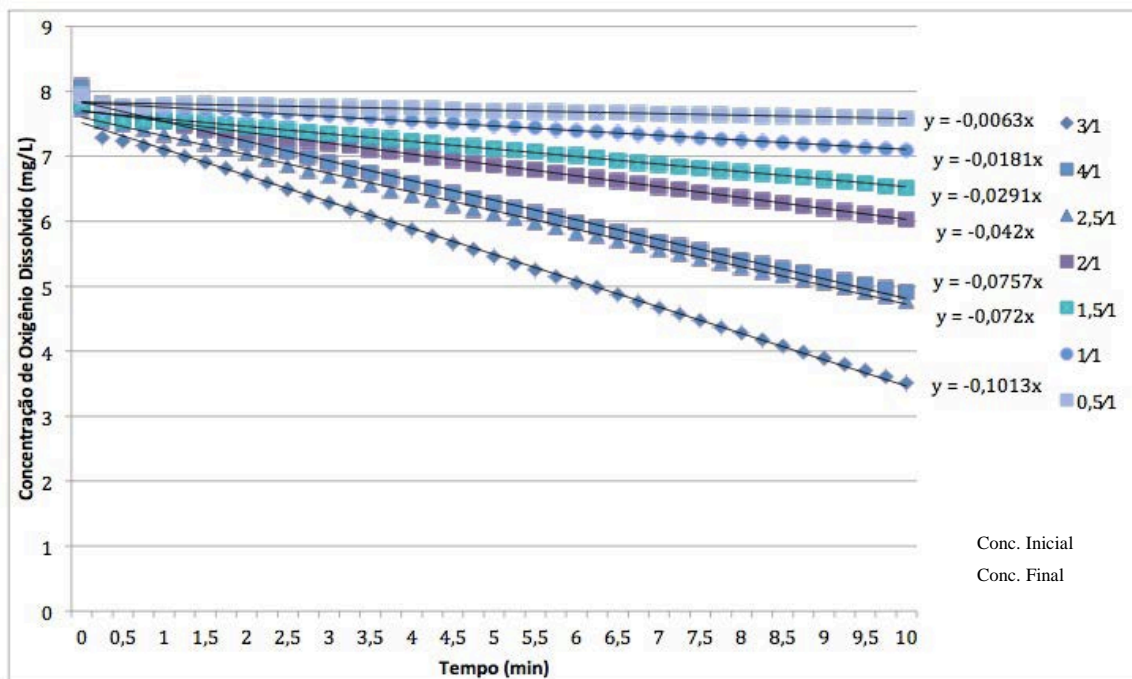


Figura 5 – Inclinações médias obtidas nos testes com lixiviado em diferentes relações DQO/NH₃

O gráfico anterior indica que os melhores desempenhos nos testes com lixiviado de aterro foram obtidos nos tratamentos com as maiores relações DQO/NH₃ testadas (3/1, 4/1 e 2,5/1, respectivamente). As figuras 6 e 7 ilustram os gráficos referentes às médias de remoção de DQO e N-NH₃, respectivamente, nas quatro amostras temporais de lixiviado. Os resultados em todas as amostras corroboram com o gráfico de inclinações médias confirmando uma maior atividade biológica nos tratamentos de maior relação DQO/N-NH₃.

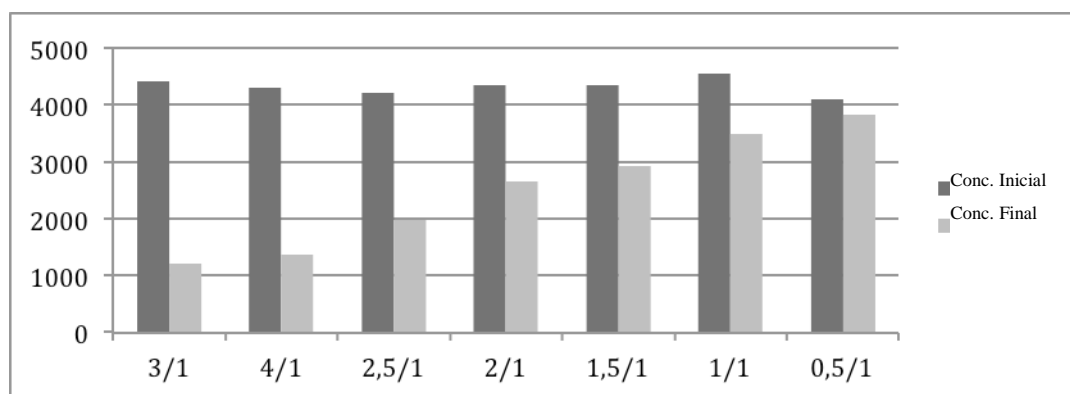


Figura 6 – Remoção média de DQO (mg/L) do lixiviado das quatro amostras em diferentes relações DQO/NH₃.

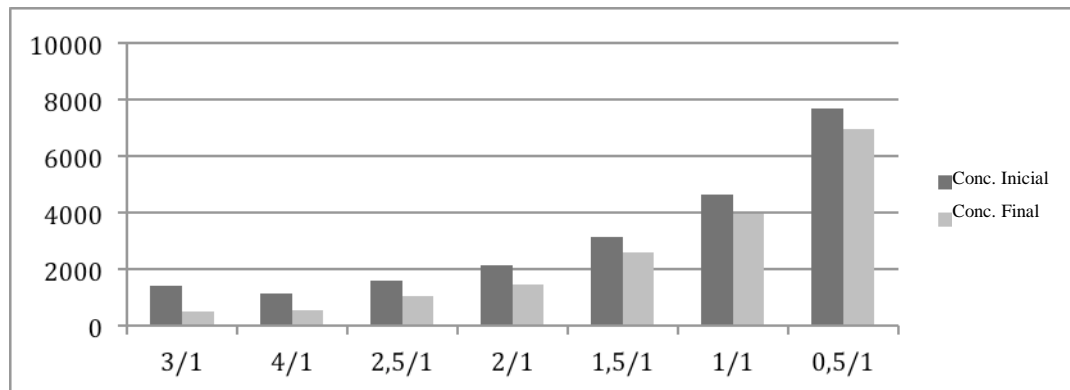


Figura 7 – Remoção média de N-NH₃ (mg/L) do lixiviado das quatro amostras em diferentes relações DQO/NH₃.

Na literatura consultada foram encontradas diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal que foram consideradas tóxicas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por seus respectivos autores. As concentrações relatadas variaram de 404 mg/L (CLÉMENT et al., 1995) a 2200 mg/L (KOSTER et al., 1984; HANSEN et al., 1998; LI e ZAO, 1999; ILIES e MAVINIC, 2001). Nesse ensaio, a relação 3/1 resultou em uma atividade biológica de remoção média de nitrogênio amoniacal satisfatória pois de acordo com a Figura 7 a concentração média inicial e final dessa amostra era, aproximadamente, de 1.419 mg/L e 507 mg/L, respectivamente. Tais resultados indicam uma remoção média de nitrogênio amoniacal em torno de 64,14%, valor compatível com os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal por meio de sistemas biológicos aeróbios encontrados na literatura disponível. Em relação à remoção de DQO, a relação 3/1 também apresentou a melhor resposta média. A concentração média inicial e final dessa amostra é de 4.407,67 mg/L e 1.204 mg/L, respectivamente. Esse resultado indica uma remoção média de DQO em torno de 72,70%.

Os dados da Tabela 5 mostram que nos tratamentos onde ocorreram os maiores consumos de OD também ocorreram as maiores concentrações de TTC-Formazan indicando a correlação entre atividade biológica e produção desse sal. Da mesma forma percebe-se nessa tabela uma maior atividade biológica identificada, por meio da produção de TTC-F, na amostra com relação DQO/N-NH₃ de 3/1 corroborando com os dados médios da Figura 5.

Tabela 5 – Relação média entre o consumo de OD e a concentração de TTC-F obtida em diferentes relações DQO/N-NH₃

Tratamento	mg OD/L.h	mg TTC-F/L.h	Relação OD/TTC-F
0,5	8,38	135,21	16,13
1	18,39	328,97	17,89
1,5	29,91	538,73	18,01
2	41,30	706,16	17,09
2,5	68,20	1142,69	16,75
3	103,16	1889,00	18,31
4	73,29	1221,07	16,67
MÉDIA	48,95	851,69	
	1	17,40	

A Tabela 5 também indica uma relação média de 17,4 mg TTC-F/L.h produzido para cada 1 mg OD/L.h consumido. A relação encontrada nesse trabalho se aproxima, de forma significativa, da esperada de acordo com Trevors (1984) e Hatzinger et al. (2003) equivalente a 18,77 mg de TTC-F para cada 1 mg de OD consumido

A Figura 8 refere-se à relação entre consumo de oxigênio dissolvido e concentração de TTC-F explicitada na Tabela 5. O gráfico mostra uma clara correlação entre esses dois parâmetros indicando razoável sensibilidade do método enzimático quando comparado com o método respirométrico.

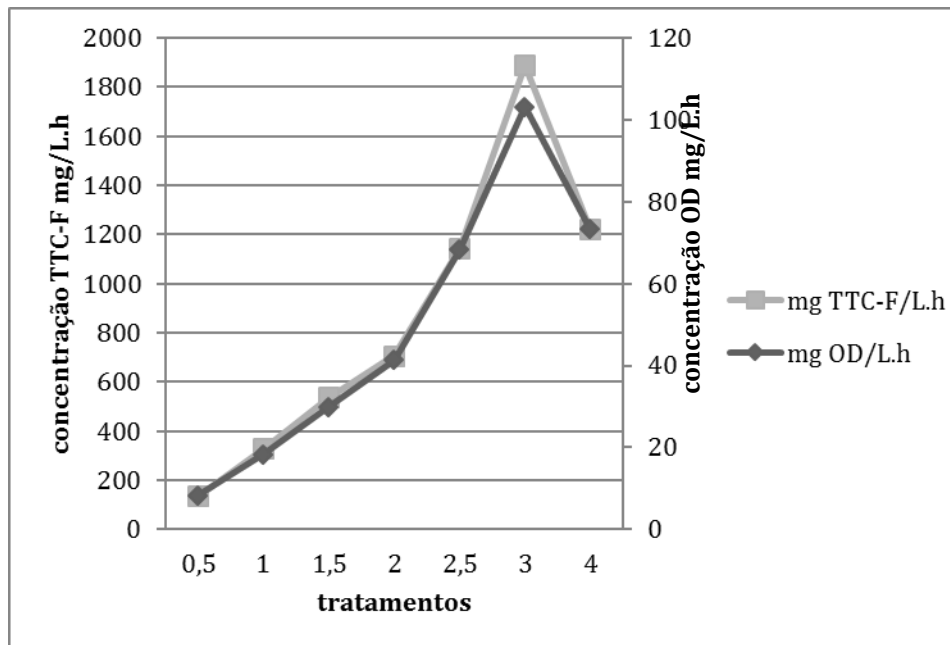


Figura 8 – Relação média entre consumo de OD e a concentração de TTC-F gerada nas quatro amostras coletadas em diferentes relações DQO/N-NH₃.

A Tabela 6 representa as principais informações e relações estabelecidas nos ensaios realizados com o lixiviado coletado.

Tabela 6 – Principais resultados obtidos durante respirometria com lixiviado coletado.

DQO/ N-NH ₃	INCLINAÇÃO(-)	R ₂	mg OD/L.h	mg OD.g ST/L.h	ASTE mg OD/L.h
0,5	0,0063	0,92481	08,37	0,39	135,21
1	0,0181	0,98968	18,39	0,87	328,97
1,5	0,0291	0,99347	29,91	1,42	538,73
2	0,042	0,99846	41,30	1,97	706,16
2,5	0,072	0,99765	68,20	3,25	1142,69
3	0,1013	0,99562	103,16	4,91	1889,00
4	0,0757	0,99653	73,25	3,49	1221,07

A Figura 9 ilustra a atividade microbiológica, por meio das inclinações de reta, nas diferentes relações DQO/N-NH₃. Nesse gráfico é possível perceber a tendência de crescimento da atividade biológica até a relação DQO/N-NH₃ de 3/1. A partir desse ponto, relações maiores de DQO/N-NH₃ parecem apresentar um efeito inibidor na atividade da microbiota reduzindo a intensidade metabólica dos micro-organismos envolvidos.

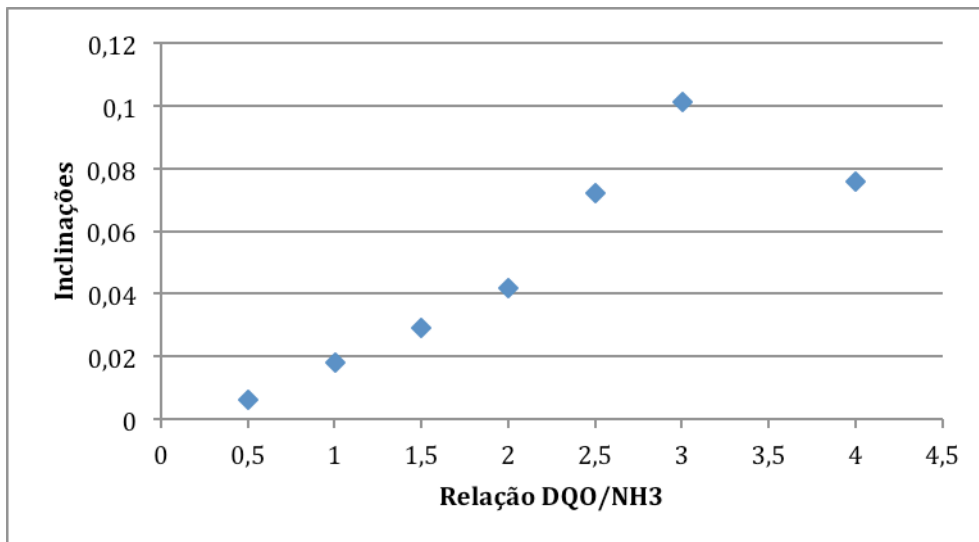


Figura 9 – Relação entre as inclinações médias obtidas em diferentes relações DQO/N-NH₃.

A Figura 10 demonstra a mesma tendência de atividade microbiana ilustrada na Figura 9. Novamente a relação DQO/N-NH₃ de 3/1 proporciona maior velocidade metabólica dos micro-organismos envolvidos. No entanto, cabe salientar que as relações DQO/N-NH₃ 2,5/1 e 4/1 não apresentaram diferença significativa entre si. A Figura 11 indica forte correlação entre a produção de TTC-F e demais parâmetros de avaliação do metabolismo microbiano pois apresenta a mesma tendência que as demais relações já citadas.

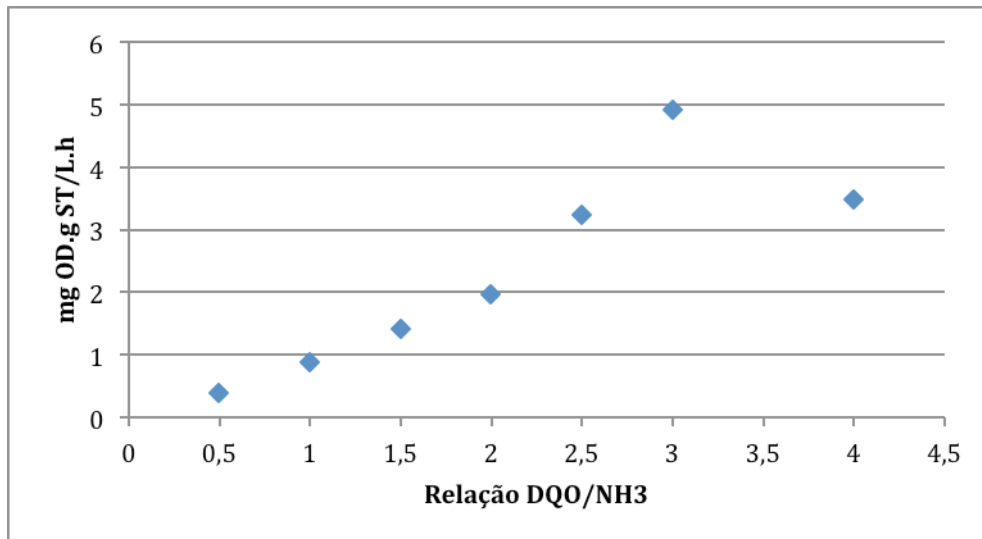


Figura 10 – Relação do consumo de OD por grama de sólido total em diferentes relações DQO/N-NH₃.

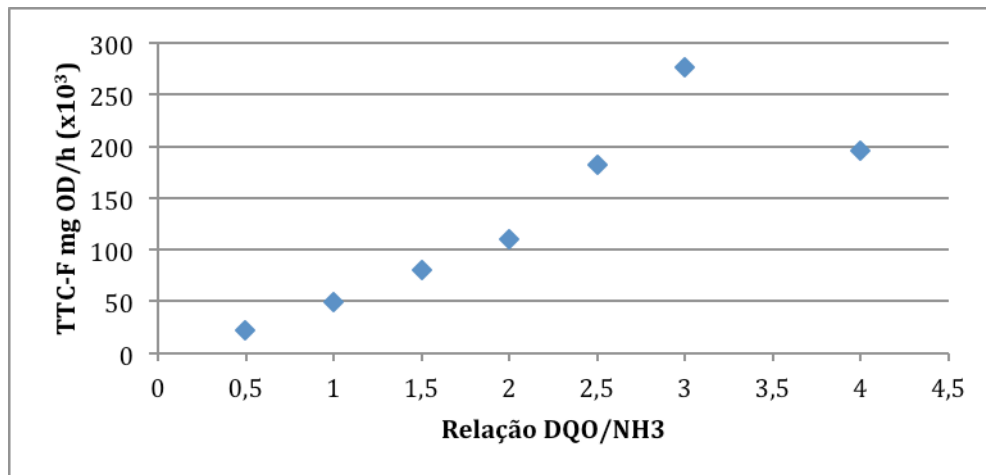


Figura 11 – Produção de TTC- Formazan em diferentes relações de DQO/N-NH₃.

Apesar de existir significativa correlação entre os dados obtidos, como observado na Figura 8, concentrações tão baixas de TTC-Formazan exigem um certo cuidado técnico na mensuração bem como um espectrofotômetro de boa qualidade e bem calibrado para que a margem de erro seja a menor possível.

Os dados referentes ao consumo de OD e a produção de TTC-F em todas as repetições foram agrupados e aplicou-se a análise de correlação de Spearman que apresentou uma correlação positiva elevada ($r_s = 0,9$) com índice de significância igual a 0,014. Como citado anteriormente a análise de correlação de Spearman inicialmente não mostra necessariamente tendência linear, mas pode ser considerada como índice de monotonicidade, ou seja, para aumentos positivos da correlação, aumentos no valor de X correspondem a aumentos no valor de Y, e para coeficientes negativos ocorre o oposto. Dessa forma, esse resultado mostra que um maior consumo de oxigênio dissolvido promove um aumento na concentração de TTC-F produzido na solução teste. O índice de significância obtido foi menor que 0,05 indicando que a correlação entre as variáveis trabalhadas é significativa do ponto de vista estatístico.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

O método da desidrogenase para avaliação de atividade biológica se mostrou sensível à utilização em efluentes de aterros sanitários além de apresentar correlação com os dados obtidos por meio de respirometria aeróbia. A análise de correlação de Spearman apresentou uma correlação positiva ($r_s = 0,9$) com índice de significância igual a 0,014. Isso significa que a atividade biológica evidenciada pelo consumo de OD durante os ensaios respirométricos também foi confirmada pela presença de TTC-F em diferentes concentrações de acordo com o nível de atividade microbiana, promovida pela ação das enzimas desidrogenases, encontrada em cada tratamento. Os resultados obtidos sugerem, portanto, que existe forte correlação entre o método respirométrico e enzimáticos na avaliação de tratamentos biológicos de lixiviado de aterros sanitários. Entretanto, como as concentrações obtidas são muito pequenas, exige-se grande habilidade e equipamentos sensíveis e bem calibrados na mensuração do TTC-Formazan produzido a partir da atividade do sistema transportador de elétrons (ASTE) no sistema de tratamento do lixiviado de aterro sanitário.

O nitrogênio amoniacal mostrou-se tóxico à atividade microbiológica nas menores relações DQO/N-NH₃ entre as diferentes relações testadas. Essa conclusão se deve a quase totalidade de ausência de atividade metabólica mensurável por respirometria e pelo método ASTE. A relação que apresentou os melhores resultados de remoção de DQO e nitrogênio amoniacal foi a 3/1, com remoção média de 72,70% para DQO e 64,14% de remoção média para nitrogênio amoniacal. O lixiviado de todos os pontos de amostragem encontra-se na fase acidogênica de decomposição da matéria orgânica ou em uma fase intermediária entre a fase acidogênica e metanogênica.

Considerando que a faixa de pH se manteve entre 7 e 8, faixa considerada ideal para a ocorrência de nitrificação, e o acentuado consumo inicial de OD nas relações DQO/N-NH₃ normalmente encontradas nos

sistema de tratamento, pode-se afirmar que as inclinações médias obtidas sugerem uma significativa atividade das bactérias nitrificantes durante os ensaios que apresentaram maior redução nas concentrações de DQO e N-NH₃.

O pH situou-se entre 7-8, com valor médio acima do esperado para um aterro sanitário que, teoricamente, estaria em fase acidogênica. Portanto, os dados obtidos indicam que o aterro sanitário encontra-se em fase intermediária entre a acidogênica e a metanogênica. O pH, a concentração de amônia, a concentração de AVT, a alcalinidade e a relação AVT/DQO, parâmetros utilizados na investigação da biodegradabilidade do lixiviado, sugerem que em todos os pontos de amostragem, o lixiviado possui média biodegradabilidade se encontrando, portanto, na fase acidogênica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WPCF (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th Edition. Washington. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington – DC, USA.
2. CLÉMENT, B. e MERTIN G. *The contribution of ammonia and alkalinity to land-fill leachate toxicity to duckweed*. *The Science of the Total Environment*, vol. 170, pp. 71–79, 1995.
3. CONTRERA, R.C. (2008). Tratamento de *lixiviados* de aterros sanitários em sistemas de reatores anaeróbio e aeróbio em batelada sequencial. 731p. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
4. DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile Acids by Direct Titration. *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 33 (4), p.357-365. 1961.
5. FERNANDES, F. *et al.*. Tratamento biológico de *lixiviados* de resíduos sólidos urbanos. In: *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. Castilhos Jr. (coord.). Rio de Janeiro: ABES – Projeto Prosab. 2006
6. FERREIRA, A.G. *Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos–SP por meio da caracterização físico-química*. Tese. São Carlos, 2010.
7. HANSEN, K.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. *Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia*. *Water Research*, 32 (1), 5-12. 1998.
8. HATZINGER, P.B.; PALMER, P.; SMITH, R.L.; PEÑARRIETA, C.T.; YOSHINARI, T. *Applicability of tetrazolium salts for the measurement of respiratory activity and viability of groundwater bacteria*. *Journal of Microbiological methods* 52. P. 47-58. 2003.
9. ILIES, P.; MAVINIC, D.S. *The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate*, *Water Research*, vol. 35, pp. 2065–2072, 2001.
10. KOSTER, I.W., LETTINGA, G. *The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge*. *Agric. Wastes* 9, 2.5–216. 1984.
11. LI X. Z.; ZHAO Q. L.; HAO X. D. *Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation*. *Waste Management*, vol. 19, 409 – 415, 1999.
12. MOREIRA, F.A. *Remoção de Amônia em Lixiviado de Aterro Sanitário com Estruvita*. Tese. Universidade Federal de Minas Gerais. 2009.
13. TREVORS, J. *Effect of substrate concentration, inorganic nitrogen, O₂ concentration, temperature and pH on dehydrogenase activity in soil*. *Water Research* 77:285-293. 1984.