



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**APLICAÇÃO DE OZÔNIO E OZÔNIO + PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS
RECALCITRANTES EM LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

ELISA KERBER SCHOENELL

São Leopoldo, Fevereiro de 2013.

S559a

Schoenell, Elisa Kerber

Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários / Elisa Kerber Schoenell. -- 2013.

102 f. ; 30cm.

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2013.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Paulo Gomes.

1. Engenharia civil. 2. Aterro sanitário - Lixiviado. 3. Composto Recalcitrante. 4. Processo Oxidativo. 5. Ozônio. 6. Peróxido de Hidrogênio. I. Título. II. Gomes, Luciana Paulo.

CDU 624

ELISA KERBER SCHOENELL

**APLICAÇÃO DE OZÔNIO E OZÔNIO + PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS
RECALCITRANTES EM LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos–UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Paulo Gomes

Banca examinadora: Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz
Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo
Miranda


São Leopoldo, Fevereiro de 2013.

ELISA KERBER SCHONELL


**“APLICAÇÃO DE OZÔNIO E OZÔNIO + PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS
RECALCITRANTES EM LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2013.



Prof. Dra. Luciana Paulo Gomes
Orientadora - UNISINOS



Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak
Coordenador do PPGE/UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Luciano Magalhães Queiroz - UFBA



Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda - UNISINOS

Dedico aos meus pais Saul e Leocádia, que sempre incentivaram o estudo e introduziram valores ambientais em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A todas as formas de energia que estiveram comigo e fizeram com que essa dissertação acontecesse.

Aos meus pais, Saul e Leocádia, pelo apoio e suporte em todos os momentos, mesmo quando pensei em desistir, pela paciência, por me ensinarem valores como a ética e a ter ideais, e incentivarem meu contato com o meio ambiente desde cedo, além de valorizarem o estudo.

Ao meu irmão, Cristian, e a Tatiele, por ficarem felizes com minhas conquistas, me apoiarem e estarem presente em casa com meus pais quando eu não podia.

A minha tia, Sirlei, que foi uma segunda mãe, me acolhendo em seu lar todas as semanas, fazendo companhia e inúmeras outras coisas para me agradar, e por me ouvir e ajudar quando chegava chorando em sua casa.

Ao Tiago, pela compreensão em inúmeras vezes, paciência, pelo companheirismo, pelas longas conversas em que quem falava era somente eu para desabafar, pelo amor e carinho com que me tratou sempre.

A CAPES, FINEP e CNPq, pela bolsa de mestrado, auxílio financeiro, reconhecimento e oportunidade.

A professora Luciana Gomes, minha orientadora há 6 anos, pela experiência única de vivenciar o mestrado além da graduação, por me introduzir em um grupo de pesquisa, pelo qual assunto me identifiquei e quero seguir, pela orientação, confiança, oportunidades, ajuda e ensinamentos prestados durante todos esses anos. E que, com mensagens de ‘fique bem’ em momentos difíceis, fizeram a diferença.

Ao professor Luis Miranda, que me tratou muito bem nesses 2 anos, me ajudando e me ouvindo nos momentos de desespero, na ETE, em gestos simples mas que fizeram a diferença para mim, na simplicidade e humildade de explicar assuntos e ajudar a todos.

Ao professor Cláudio Kazmierkzac, coordenador do mestrado, por todo apoio, preocupação, incentivo e conhecimentos prestados.

Aos professores e amigos Claudio Senna e Ana Garcia, pelo apoio, amizade, conselhos e palavras em momentos importantes.

Aos demais professores do mestrado, pelos ensinamentos e ajudas prestadas.

A toda equipe da secretaria do mestrado, em especial a Simone, que sempre me atendeu com um sorriso, disposta a ajudar (e ajudou muito)!

Aos meus avós, Ilma e Benno, exemplos de força, dedicação e felicidade em simplicidade.

Ao meu cachorro Figui e a minha gata Inha, que em todos os momentos me receberam felizes e me deixaram feliz pelo simples fato de estarem comigo.

A Joice, pela amizade de sempre, pela força, companheirismo, por abrir a sua casa para mim, pela companhia que me faz tão bem.

A Clarissa, pela parceria de reunir todo mundo, mesmo que fosse só nós duas, por me receber em sua casa, pelo apoio, pelas sábias palavras “quando for para ser, será”, pelo incentivo de sempre e amizade.

A Thais, pela amizade e parceria principalmente no final do curso, pelos drinks de mulhersinha e pelas sinucas, por oferecer sua casa para mim, pelos ouvidos e pela força.

A Kaká, pela amizade, pelas conversas, pela presença que já me fazia bem, pelos encontros em sua casa.

A Vanessa, pela amizade criada no curso, pelas ‘seções de descarrego’, pelo bom senso, desabafos, pelo “happy day”, companheirismo e ajuda durante todo o curso.

A Marina, minha colega de experimento e grande amiga, pela parceria, ajuda e companheirismo desde a graduação.

A Suzete, pela amizade, por me apresentar a Yoga, pela calma e tranquilidade, pela ajuda em momentos de desespero, pelo companheirismo de todo o curso.

A Cássia, professora de Yoga, pelo bem que me fez nesses 2 anos, auxiliando no meu equilíbrio interno e na valorização das coisas.

A Maura, minha dupla de trabalhos, por toda a força, conversas e ajuda prestadas.

A Jalir, uma amiga que ajudou e muito, mesmo não precisando ajudar, nos momentos bons e ruins, ouvindo e entendendo meus desabafos.

Ao Neuri (Neuriandro), colega e amigo, sempre com uma energia positiva, por animar os turnos de trabalho, pelas ajudas em química e pelo “happy day”.

Ao João Paulo (JP), nosso operador da ETE, por todo apoio, ajuda e força (literalmente), mesmo sem precisar.

A Tamires, pela amizade, pela presença próxima e disponível a Unisinos, sempre me ouvindo, me entendendo e ajudando.

A Mônica, pelos retornos a Montenegro com seções de terapia terças a noite, por me ouvir e me apoiar.

Aos amigos de sempre: Cássia, Rosa, Mary e Henro, pela amizade, pela força, apoio e valor que dão a mim.

A Joana, pela amizade de sempre e pelas longas conversas em sua residência.

Aos amigos gestores ambientais, que em simples conversas, almoços, sinucadas no alemão aliviavam minha tensão e me faziam muito bem: Kaká, Thais, Fernando, Daniel, Joice, Clarissa, Marcelo, Feu e Carol.

A todos que ofereceram e me receberam em suas casas nessa jornada, facilitando e agilizando meus dias, e conseqüentemente melhorando minha qualidade de vida: Sirlei e Carlos, Joice, Clarissa, Thais, Kaká e Henrique, Gabi, Nilsa, Vilson e Pablo, Joana e Rafael, Aline, Cristiane, Bárbara, Marina, Vanessa, Maura e Jalir.

Ao Artur, Murilo e Dudinha, que me motivaram pelo simples fato de eu saber que iria vê-los, me fizeram e fazem muito bem (mesmo sem saber).

Aos já Mestres em Engenharia Civil, que me entenderam perfeitamente, me aconselharam e me ajudaram: Joice, Marcelo, Fabiane, Roger e Daniel.

Ao Mateus, Engenheiro Civil e futuro mestre, pela amizade e por toda a calma em me explicar dúvidas simples durante as disciplinas.

A Paulina e a Dagmar, por me ouvirem, me entenderem e me ajudarem durante todo esse tempo, facilitando meu equilíbrio e compreensão do devido valor de cada coisa.

As bandas KoRn, System Of a Down, U2, Raul Seixas, Linkin Park e Rammstein, por me acompanhar em inúmeros momentos e fazer com que desabafasse através da música.

A possibilidade de ter um carro (sim, agradeço a um bem material), que transportou muitas coisas e agilizou meu trabalho pelas inúmeras idas e vindas da ETE/experimento.

Todos vocês fizeram que esses 2 anos da minha vida fossem melhores e que eu conseguisse superar tudo! Muito Obrigada!!

FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

Ministério da
Ciência e Tecnologia



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA



FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS
– FINEP



CONSELHO NACIONAL DE
DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO - CNPq



COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO
DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL.....	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1	LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS	29
3.2	COMPOSTOS RECALCITRANTES.....	33
3.3	TRATAMENTO DE LIXIVIADO	36
3.3.1	<i>Processos Oxidativos Avançados</i>	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE SÃO LEOPOLDO/RS	49
4.2	COLETA DE AMOSTRA DO LIXIVIADO	52
4.3	SISTEMA DE TRATAMENTO	54
4.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.5	PARÂMETROS DE MONITORAMENTO.....	57
4.6	TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO LIXIVIADO	60
5.2	COMPORTAMENTO DOS GRUPOS	68
5.3	RELAÇÃO DBO/DQO.....	81
5.4	pH E TEMPERATURA	85
5.5	PADRÕES DE EMISSÃO	87
6	CONCLUSÕES.....	90
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	APÊNDICE A	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação da composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros.	32
Tabela 2: Frequente variação dos elementos que compõem ácidos húmicos e fúlvicos.	36
Tabela 3: Potencial de oxidação de oxidantes na água.....	40
Tabela 4: Características Gerais do Gerador de Ozônio, Concentrador de Oxigênio e Centro de Controle	55
Tabela 5: Caracterização inicial dos lixiviados usados nos ensaios.....	61
Tabela 6: Média, Desvio Padrão e CV para o tempo zero dos lixiviado brutos e tratados.	62
Tabela 7: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 1.	65
Tabela 8: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 1A, 1B e 1C.	65
Tabela 9: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 1A e 1B.....	65
Tabela 10: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 2.	65
Tabela 11: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 2A, 2B e 2C.	66
Tabela 12: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 2B e 2C.....	66
Tabela 13: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 3.	66
Tabela 14: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 3A, 3B e 3C.	66
Tabela 15: Anova para o COT no tempo 0h entre os ensaios 3A e 3B.....	66
Tabela 16: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 4.	67
Tabela 17: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 4A, 4B e 4C.	67
Tabela 18: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 4A e 4B.....	67
Tabela 19: Concentrações médias iniciais e finais e remoção dos Ensaios 1A e 1B (Grupo 1) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.	69
Tabela 20: Concentrações médias iniciais e finais e remoção dos Ensaios 2B e 2C (Grupo 2) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.	70
Tabela 21: Concentrações médias iniciais e finais dos Ensaios 3A e 3B (Grupo 3) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.....	71
Tabela 22: Concentrações médias iniciais e finais dos Ensaios 4A e 4B (Grupo 4) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.....	71
Tabela 23: Remoção (%) para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para todos os ensaios.	77
Tabela 24: Anova entre os percentuais de remoção de DQO entre os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.....	78
Tabela 25: Anova entre os percentuais de remoção de COT entre os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.....	78
Tabela 26: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro DQO.	79
Tabela 27: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro DBO.	79
Tabela 28: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro COT.....	79
Tabela 29: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro Cor Aparente.....	79
Tabela 30: Correlações de Pearson entre os parâmetros.	80
Tabela 31: Anova entre os valores de aumento da relação DBO/DQO dos ensaios operados com O ₃ e operados com O ₃ + H ₂ O ₂	85
Tabela 32: Valores de pH inicial (0h) e final (96h) para todos os ensaios.....	86
Tabela 33: Temperatura inicial (0h) e final (96h) do lixiviado para todos os ensaios.	87
Tabela 34: Anova entre temperatura do lixiviado inicial (0h) e final (96h).....	87

Tabela 35: Concentrações médias, médias, desvios padrões, CVs e remoções entre os Ensaios 1A e 1B (Grupo 1) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.....	99
Tabela 36: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaios 2B e 2C (Grupo 2) dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT, DBO/DQO e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.....	100
Tabela 37: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaios 3A e 3B (Grupo 3) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.....	101
Tabela 38: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaios 4A e 4B (Grupo 4) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.....	102
Tabela 39: Resultados do Ensaio 1C.....	103
Tabela 40: Resultados do Ensaio 2A.....	103
Tabela 41: Resultados do Ensaio 3C.....	103
Tabela 42: Resultados do Ensaio 4C.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de estrutura de ácido húmico	35
Figura 2: Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos de São Leopoldo/RS.....	50
Figura 3: ETLix, Aterro Controlado e Aterro Sanitário Fase I e Fase II.....	51
Figura 4: Célula Fase II em estágio inicial	51
Figura 5: Célula Fase II em estágio final.....	52
Figura 6: Dreno de coleta de lixiviado	52
Figura 7: Pontos de Coleta do lixiviado na ETLix.	53
Figura 8: Reservatório de lixiviado externo.....	54
Figura 9: Reservatório de lixiviado interno.....	54
Figura 10: Reatores usados no tratamento de lixiviado.....	54
Figura 11: Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-PLUS	55
Figura 12: Detalhe do Venturi (Entrada de Ozônio no lixiviado).....	56
Figura 13: Tubulação perfurada usada no retorno do lixiviado para o reator	57
Figura 14: Fluxograma dos ensaios utilizando POA (O ₃ /H ₂ O ₂) para tratar lixiviado.....	57
Figura 15: DQO do tempo 0h para todos os ensaios	63
Figura 16: Demonstração dos ensaios a serem considerados para análise individual e entre os grupos.	68
Figura 17: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 1A e 1B (Grupo 1).....	69
Figura 18: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 2B e 2C (Grupo 2).....	70
Figura 19: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 3A e 3B (Grupo 3).....	70
Figura 20: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 4A e 4B (Grupo 4).....	71
Figura 21: Médias das eficiências de remoção para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.....	77
Figura 22: Relação DBO/DQO inicial e final para todos os ensaios.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COX	Composto Orgânico Xenobiótico
CT	Carbono Total
CV	Coefficiente de Variação
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)
EPO	Espécies Parcialmente Oxidadas
ETLix	Estação de Tratamento de Lixiviado
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PCB	Bifenil Policlorado
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado

RESUMO

SCHOENELL, E. K. **Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários.** São Leopoldo, 2013. 102 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2013.

Os lixiviados são efluentes gerados em depósitos de resíduos sólidos, através da decomposição da matéria orgânica, somados as águas de infiltração e a materiais suspensos. Ele possui compostos biodegradáveis e recalcitrantes – de difícil degradação biológica (biodegradação). Este efluente necessita de um tratamento antes de ser disposto no meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como processo oxidativo avançado (POA), visando a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. Foram utilizados dois lixiviados provenientes do aterro sanitário de São Leopoldo/RS: bruto e tratado por lagoas, os quais foram tratados apenas por O_3 em concentração de 29 mg/L (gerados a partir de processo corona) ou com adição de 1000 mg/L de H_2O_2 ao O_3 . Os ensaios ocorreram em escala piloto, sendo tratados 460 L de lixiviado em cada ensaio, os quais tiveram duração de 96 horas. O POA (operando com os oxidantes O_3 e $O_3 + H_2O_2$) mostrou-se mais eficiente no tratamento de lixiviados que tiveram as menores concentrações iniciais de DBO, DQO e COT, independente de ser lixiviado bruto ou tratado. Altas remoções de cor aparente, DQO e COT foram observadas, chegando a 99%, 88% e 66%, respectivamente. A maior remoção de carbono inorgânico foi 23%, porém o grupo que iniciou com a maior concentração desse parâmetro, obteve as maiores remoções para todos os outros parâmetros estudados. A adição de H_2O_2 aumentou a eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados, porém não de forma significativa. Observou-se necessidade de tratamento complementar ao POA deste estudo.

Palavras-chave: Lixiviado, Compostos Recalcitrantes, Processo Oxidativo Avançado, Ozônio, Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

SCHOENELL, E.K. **Application of ozone and ozone + hydrogen peroxide to remove of recalcitrant compounds in landfill leachates**. São Leopoldo, 2013. 102 pages. Dissertação (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

Leachates are wastewaters generated at sites of solid waste disposal through organic matter decomposition, added to infiltration waters and suspended materials. It contains biodegradable and recalcitrant compounds - difficult to biological degradation (biodegradation). This wastewater requires treatment before being disposed in the environment. The aim of this study was to evaluate the use of ozone (O_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2) as advanced oxidation process (AOP), in order to removal recalcitrant compounds in landfill leachate. It was used two leachates from São Leopoldo/RS landfill: raw and treated in pounds, which were treated only with O_3 at a concentration of 29 mg / L (generated from the corona process) or with addition of 1000 mg/L H_2O_2 to O_3 . The tests occurred on a pilot scale, treating 460 L of leachate in each test, which lasted 96 hours. OAP (operating with the oxidants O_3 and $O_3 + H_2O_2$) was more efficient in the treatment of leachate that had the lowest initial concentrations of BOD, COD and TOC (both raw and treated leachate).. High removals of apparent color, COD and TOC were observed, reaching 99%, 88% and 66%, respectively. The greater removal of inorganic carbon was 23%, but the group that started with the highest concentration of these parameter, achieve the greatest removals for all others parameters studied. The addition of H_2O_2 increased the efficiency of removal of all parameters, but not significantly. It was observed need of additional treatment to the POA of this study.

Key-words: Leachate, Recalcitrant Compounds, Advanced Oxidative Process, Ozone, Hydrogen Peroxide.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional desencadeou aumento do consumismo e, conseqüentemente, vem ocasionando impactos ambientais negativos seja pelo aumento da extração de matérias-primas para suprir o mercado de consumo, ou pela geração de resíduos e efluentes na produção e no pós-consumo.

O aterro sanitário é considerado um método adequado para a disposição dos resíduos sólidos no solo, o qual minimiza impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível. Dentro do aterro, processos biológicos, físicos e químicos acontecem, os quais estimulam a degradação dos resíduos e resultam na produção de lixiviado e gases.

Os lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos (LANGE e AMARAL, 2009).

Este efluente caracteriza-se por ser escuro, conter alto potencial poluidor e ser geralmente tóxico. É composto por compostos biodegradáveis e recalcitrantes – de difícil degradação biológica (biodegradação). Os lixiviados podem ainda conter substâncias perigosas, as quais estão presentes em resíduos que não deveriam estar dispostos em aterros sanitários. Por esses motivos, o lixiviado deve ser coletado para tratamento antes de ser disposto no meio ambiente. O tratamento de lixiviado é dificultado pela alta resistência orgânica, produção irregular de proporção e composição, variação da biodegradabilidade e pela dinâmica de suas características durante as estações do ano e também durante a vida útil do aterro sanitário.

Os tipos de tratamento para lixiviado dividem-se em biológicos (aeróbios e anaeróbios) e físico-químicos. Os tratamentos biológicos são os mais utilizados devido principalmente ao seu baixo custo. Eles otimizam as condições do meio para que o fenômeno da biodegradação, que ocorre espontaneamente na natureza, aconteça da maneira mais eficaz possível. Porém, não têm atingido os parâmetros da legislação para lançamento de efluentes em corpos hídricos. Por isso, torna-se necessário a integração de processos físico-químicos aos biológicos.

Os processos físico-químicos podem apresentar elevada eficiência de remoção da matéria orgânica no tratamento de lixiviado. Contudo, os sistemas mais utilizados no Brasil - coagulação, filtração e precipitação química - não têm apresentado boa remoção desse material (LANGE et al., 2006).

Assim, o tratamento físico-químico denominado Processo Oxidativo Avançado (POA) apresenta-se como uma alternativa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento aos processos de tratamento biológico. Este tratamento é o mais empregado no sentido de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, principalmente quando possui compostos recalcitrantes.

Este trabalho faz parte de um projeto maior, participante da Chamada Pública MCT/MCIDADES/FINEP/Ação Transversal – SANEAMENTO AMBIENTAL E HABITAÇÃO – 7/2009, que tem como objetivo o desenvolvimento de estratégias e processos inovadores de tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários com foco na remoção de matéria orgânica biodegradável, compostos recalcitrantes e nitrogênio amoniacal. Trabalham em conjunto 12 instituições de pesquisa na rede, incluindo a Unisinos.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. O primeiro visa introduzir o tema de estudo, justificando esta pesquisa. O segundo descreve os objetivos da pesquisa. No capítulo três encontra-se uma revisão bibliográfica, a qual abrange assuntos pertinentes a este estudo, incluindo a dificuldade de se tratar o lixiviado e a alternativa de tratamento denominada Processo Oxidativo Avançado com os oxidantes utilizados nesta pesquisa (ozônio e peróxido de hidrogênio). Já no capítulo quatro, a metodologia de estudo utilizada é apresentada. No capítulo cinco são apresentados e discutidos os resultados obtidos e no capítulo seis as conclusões desta dissertação.

2 OBJETIVOS

Na sequência passa-se a apresentar os objetivos deste trabalho, divididos em objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de ozônio e peróxido de hidrogênio como Processo Oxidativo Avançado, visando a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitário.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a eficiência da unidade de POA empregando ozônio (O_3) ou ozônio e peróxido de hidrogênio ($O_3 + H_2O_2$) na remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados gerados em aterros sanitários de resíduos sólidos domésticos;
- Comparar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes em lixiviado bruto e tratado por lagoas através de POA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica realizada inicia com definições de resíduos sólidos, aterro sanitário e lixiviado de aterro sanitário. A importância e as dificuldades de se tratar este efluente também são descritas, principalmente quando possui compostos recalcitrantes. Então, são relatados os tipos de processos de tratamento de lixiviado, focando nos processos oxidativos avançados.

3.1 LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010) define resíduo sólido como material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

Tanto a NBR 10004:2004 como a Lei nº 12.305/2010 relatam a questão da periculosidade dos resíduos sólidos, no caso destes apresentarem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, em função de seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública.

Estes resíduos considerados perigosos deveriam ter outra destinação e outro tratamento adequado que não o aterro sanitário de resíduos comuns. Porém, observa-se que há descarte destes resíduos indevidamente em aterros, dos quais suas características também estarão presentes no lixiviado gerado.

Hernandes (2011) estudou as unidades de triagem de resíduos sólidos urbanos em São Leopoldo/RS. A autora encontrou resíduos perigosos nas centrais de triagem, como medicamentos, embalagens de cola, resíduos semelhantes aos da saúde, químicos e lâmpadas, os quais eram considerados rejeitos e tinham como destinação o aterro sanitário de São Leopoldo/RS.

Dentre as formas de disposição dos resíduos sólidos, o aterro sanitário é definido pela norma NBR 8419:1992 como a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos

ambientais. Esse método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário (ABNT, 1992).

Gomes et al. (2006) definem aterro sanitário como um biodigestor construído segundo normas de engenharia. Trata-se de uma estrutura encapsulada, usada para a atenuação das características nocivas dos resíduos sólidos, projetada de forma a favorecer a biodegradação anaeróbia e a consequente estabilização dos resíduos sólidos armazenados, na maior parte das vezes, entre as camadas isolantes de material compactado, usualmente solo local.

A Lei nº 12.305/2010 define disposição final ambientalmente adequada como 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. Portanto, o aterro sanitário é uma forma de disposição final correta dos resíduos sólidos, além de cumprir com o item do plano de gerenciamento de resíduos sólidos desta Lei que exige o saneamento dos passivos ambientais relacionados aos resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Dentro das células dos aterros sanitários, processos biológicos, físicos e químicos acontecem, os quais estimulam a degradação dos resíduos e resultam na produção de lixiviado e gases. Além de ter um sistema de impermeabilização do solo, os aterros sanitários devem possuir drenos para coleta dos gases e lixiviados gerados. Conforme Caetano (2009) as principais preocupações em relação aos aterros sanitários referem-se a emissões gasosas e líquidas.

Souto e Povinelli (2007) indicam que o gás produzido pelos aterros, mistura do biogás oriundo da degradação biológica da matéria orgânica com diversos outros compostos voláteis, pode, em determinadas circunstâncias, proporcionar algum incremento de receita por meio da venda de créditos de carbono ou ainda utilizá-lo como fonte de energia para processos do aterro. Entretanto, o mesmo não ocorre com o lixiviado, cujo tratamento sempre implica em aumento de custos aos operadores do aterro.

Os lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada

de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos (LANGE e AMARAL, 2009).

Este líquido escuro carrega as características dos resíduos aterrados e contém alto potencial de contaminação, sendo geralmente tóxico. Os poluentes encontrados nos lixiviados referem-se principalmente a matéria orgânica e inorgânica, metais pesados, amônia e compostos recalcitrantes.

As amostras de lixiviado possuem uma composição desconhecida e potencialmente complexa, que varia de aterro para aterro e ao longo do tempo em um mesmo aterro, devido a: composição dos resíduos sólidos, sua quantidade e densidade; condições meteorológicas do local; geologia e geomorfologia; condições de operação do aterro; idade do aterro (estado de degradação); natureza dos resíduos sólidos e topografia (CHISTENSEN et al., 2001; GOMES et al., 2006; LANGE e AMARAL, 2009; SOUTO, 2009; EHRIG e ROBINSON, 2010; BAYRAM et al., 2011). Estes fatores dificultam a escolha do tipo de tratamento para lixiviados de aterros sanitários.

Ehrig e Robinson (2010) relatam que as principais dificuldades em se tratar lixiviados de aterro sanitário referem-se a grande variação de fluxo, mudanças em sua composição ao longo do tempo e as mudanças potenciais com uma nova seção de aterro devido às mudanças nos resíduos sólidos.

Souto e Povinelli (2007) estudaram lixiviados gerados nos aterros brasileiros com a finalidade de caracterizá-los para auxiliar nos projetos de estações de tratamento deste efluente. Grande parte dos artigos revisados referiu-se a lixiviados oriundos de células com longo tempo de operação, com características recalcitrantes. Porém, observou-se que células recentes também estavam produzindo lixiviado com estas características dentro de um a dois anos de operação. Os dados dos autores encontram-se na Tabela 1, a qual indica o intervalo de faixa e a faixa mais provável para os parâmetros listados.

Tabela 1: Variação da composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros.

Parâmetro	Faixa	Faixa Mais Provável	FVMP (%)
pH	5,7 - 8,6	7,2 - 8,6	78
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	750 - 11.400	750 - 7.100	69
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	95 - 3.100	95 - 2.100	81
Condutividade (µS/cm)	2.950 - 2500	2.950 - 17.660	77
DBO (mg/L)	< 20 - 30.000	< 20 - 8.600	75
DQO (mg/L)	190 - 80.000	190 - 22.300	83
Óleos e graxas (mg/L)	10 - 480	10 - 170	63
Fenóis (mg/L de C ₆ H ₅ OH)	0,9 - 9,9	0,9 - 0,4	58
NTK (mg/L de N)	80 - 3.100	Não há	-
N-amoniaco (mg/L de N)	0,4 - 3.000	0,4 - 1.800	72
N-orgânico (mg/L de N)	5 - 1.200	400 - 1.200	80
N-nitrito (mg/L de N)	0 - 50	0 - 15	69
N-nitrato (mg/L de N)	0 - 11	0 - 3,5	69
P-total (mg/L)	0,1 - 40	0,1 - 15	63
Sulfeto (mg/L)	0 - 35	0 - 10	78
Sulfato (mg/L)	0 - 5.400	0 - 1.800	77
Cloreto (mg/L)	500 - 5.200	500 - 3.000	72
Sólidos Totais (mg/L)	3.200 - 21.900	3.200 - 14.400	79
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	630 - 21.900	630 - 5.000	60
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.100 - 14.500	2.100 - 8.300	74
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	5 - 2.800	5 - 700	68
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	5 - 530	5 - 200	62
Ferro (mg/L)	0,01 - 260	0,01 - 65	67
Manganês (mg/L)	0,04 - 2,6	0,04 - 2,0	79
Cobre (mg/L)	0,005 - 0,6	0,05 - 0,15	61
Níquel (mg/L)	0,03 - 1,1	0,03 - 0,5	71
Cromo (mg/L)	0,003 - 0,8	0,003 - 0,5	89
Cádmio (mg/L)	0 - 0,26	0 - 0,065	67
Chumbo (mg/L)	0,01 - 2,8	0,01 - 0,5	64
Zinco (mg/L)	0,01 - 8,0	0,01 - 1,5	70

FVMP: Frequência de Ocorrência dos Valores mais Prováveis

Fonte: Souto e Povinelli (2007)

Analisando a Tabela 1, pode-se observar uma alta variação dos parâmetros, o que reforça o fato de que os lixiviados brasileiros são diferentes. Uma forte variação pode ser encontrada nos parâmetros relacionados à matéria orgânica, como por exemplo a DBO e a DQO, em que a concentração varia de <20 a 3000 mg/L e 190 a 80000 mg/L, respectivamente. As variações observadas na Tabela 1 ocorrem pelos itens descritos anteriormente. Portanto, a técnica para tratamento de lixiviado adotada em determinado aterro poderá não ser adequada para outros.

Segundo Iwai (2005) na fase ácida, característica de aterros novos, o lixiviado terá o pH baixo, porém parâmetros como DBO, COT, DQO, nutrientes e metais pesados deverão ser elevados. Durante a fase metanogênica, característica de aterros antigos, o pH varia entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO, COT, DQO e nutrientes tendem a ser menores.

Embora a composição do lixiviado possa variar amplamente nas etapas de estabilização dos resíduos no aterro, a relação existente entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica pode ser um critério útil na escolha do processo de tratamento (RENOU et al., 2008).

Muitos autores (Marttinen et al., 2002; Metcalf & Eddy, 2003; Iwai, 2005; Castilhos Jr. et al., 2006; Gomes et al., 2009; Lange e Amaral, 2009) indicam que a relação DBO/DQO do lixiviado está ligada a estabilidade do aterro e pode indicar o tipo de tratamento mais adequado a ser utilizado. Quando esta relação está acima de 0,4, indica-se que o aterro é novo e possui uma grande quantidade de matéria orgânica com fácil biodegradação, sendo o tratamento biológico o mais adequado. Conforme a idade do aterro aumenta, a matéria orgânica vai se estabilizando, restando compostos recalcitrantes de difícil degradação biológica e diminuindo a relação DBO/DQO. Para estes casos indicam-se tratamentos físico-químicos. Há uma tendência a se tratar aterros com alta relação, de forma biológica, e com baixa relação de forma físico-química.

Iwai (2005) relata que a biodegradabilidade do lixiviado varia com o tempo e também pode ser determinada pela relação DBO/DQO. Inicialmente essa relação situa-se em torno de 0,5 ou maior; e relações entre 0,4 e 0,6 são indicadoras de melhor biodegradabilidade. Em aterros antigos, a mesma relação situa-se normalmente na faixa entre 0,05 e 0,2, tornando-se difícil a biodegradação e possuindo em sua maioria, compostos recalcitrantes.

Contudo, é importante relatar que o estudo de Souto e Povinelli (2007) revelou que ao contrário do que é dito na bibliografia internacional acerca de países de clima temperado, a transição entre “lixiviado novo” e “lixiviado velho” parece acontecer dentro de um a dois anos após o início da operação dos aterros em países tropicais, e não após cerca de cinco anos. Isto pode ocorrer tanto devido à decomposição mais rápida dos resíduos (em função das temperaturas mais elevadas), quanto ao uso de sistemas de drenagem com brita ou na forma de colchões drenantes. Estes sistemas funcionam como filtros anaeróbios incorporados no aterro, removendo a carga orgânica facilmente biodegradável e colaborando para que o lixiviado rapidamente adquira características recalcitrantes.

3.2 COMPOSTOS RECALCITRANTES

Muitos compostos podem ser degradados biologicamente tanto de forma aeróbia, com presença de oxigênio, como anaeróbia, sem presença de oxigênio. Porém,

Schwarzenbach et al. (1993) apud Metcalf & Eddy (2003) indicaram que em 1993 haviam mais de 70.000 químicos orgânicos sintéticos, os quais possuem resistência a biodegradação e potencial de toxicidade para o meio ambiente e saúde humana. Assim, alguns destes compostos orgânicos podem representar problemas no tratamento de efluentes.

Metcalf & Eddy (2003) definem compostos refratários, referindo-se principalmente a compostos tóxicos e recalcitrantes, como os compostos orgânicos difíceis de serem tratados em processos biológicos convencionais.

Os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem a biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente. Tais materiais não são necessariamente tóxicos aos microrganismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico (FERREIRA, 2009; LANGE e AMARAL, 2009).

Um composto é biodegradável quando ele é susceptível à decomposição pela ação de microrganismos, os quais podem usar estes compostos como fonte de energia ou de carbono. Após ocorrer a biodegradação, a matéria orgânica é transformada em produtos mais simples, como água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4).

Um efluente, como o lixiviado, possui compostos recalcitrantes e compostos biodegradáveis. Estes últimos ainda podem ser degradados rapidamente, moderadamente ou lentamente (MORAVIA, 2007).

De acordo com Ferreira (2009), os compostos rapidamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma solúvel, consistindo de moléculas relativamente simples que podem ser utilizadas diretamente pelas bactérias heterotróficas. Já os compostos lentamente biodegradáveis e recalcitrantes apresentam-se geralmente na forma particulada, embora possa haver matéria orgânica solúvel de degradação lenta, consistindo-se de moléculas geralmente complexas que necessitam do processo de hidrólise.

Metcalf & Eddy (2003) indicam ainda que as taxas de biodegradação podem requerer condições ambientais necessárias, como por exemplo, potencial redox, pH e temperatura.

Lixiviados de aterros considerados novos, normalmente, possuem grande quantidade de matéria orgânica rapidamente biodegradável, visto a recente disposição de resíduos com alto percentual de matéria orgânica, a qual pode ser quantificada pelas análises de DBO, DQO e COT do lixiviado. Já em aterros considerados antigos, a quantidade de matéria orgânica lentamente biodegradável e compostos recalcitrantes, representado

principalmente pela análise de Carbono Inorgânico (CI), é alta, visto que a fácil e rápida biodegradação já ocorreu.

Amorim et al. (2009) indicam que uma grande parte da fração mais suscetível à degradação foi biotransformada através dos processos de estabilização desenvolvidos nas células do aterro, restando uma parcela de materiais orgânicos recalcitrantes com alto peso molecular, como ácidos fúlvicos, húmicos e tânicos de difícil degradação biológica. Baig et al (1999) também relatam que a maioria dos compostos orgânicos presentes em lixiviados estabilizados são de alto peso molecular. Queiroz et al (2011) indicam que, por uma porção significativa de matéria orgânica recalcitrante corresponder a ácidos húmicos, e por essas substâncias serem responsáveis pela conferência de cor ao lixiviado, o parâmetro cor aparente fornece subsídio para avaliação indireta da presença da matéria orgânica recalcitrante em lixiviados de aterros sanitários.

Stevenson (1982) define substâncias húmicas como uma série de substâncias de alto peso molecular, com coloração que varia do amarelo ao preto, formadas por reações de síntese secundária. O autor indica que os principais elementos encontrados em ácidos fúlvicos e húmicos são o carbono (C) e o oxigênio (O₂).

Na Figura 1 há um exemplo de estrutura de ácido húmico, na qual pode-se observar uma dificuldade de quebra das cadeias de carbono, correspondendo aos compostos recalcitrantes. Nela também verifica-se a predominância de C e O₂, além da presença de hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S).

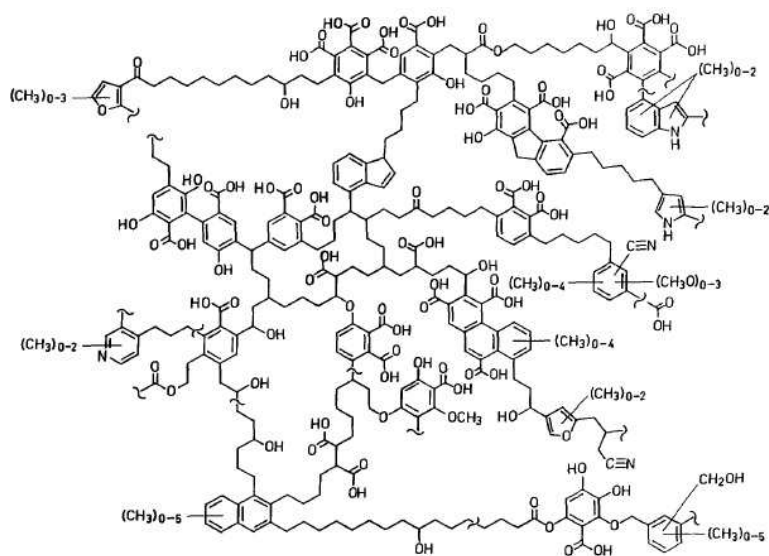


Figura 1: Exemplo de estrutura de ácido húmico

Fonte: SCHULTEN e SCHNITZER (1993).

Baseado em Steelink [19--], Stevenson (1982) revela que a fórmula química média de ácidos húmicos é $C_{10}H_{12}O_5N$ e de ácidos fúlvicos é $C_{12}H_{12}O_9N$, sendo que a frequente variação do percentual dos elementos que compõem os ácidos está descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Frequente variação dos elementos que compõem ácidos húmicos e fúlvicos.

Elemento	Ácidos Húmicos	Ácidos Fúlvicos
Carbono	53,8 – 58,7%	40,7 – 50,6%
Oxigênio	32,8 – 38,3%	39,7 – 49,8%
Hidrogênio	3,2 – 6,2%	3,8 – 7%
Nitrogênio	0,8 – 4,3%	0,9 – 3,3%
Enxofre	0,1 – 1,5%	0,1 – 3,6%

Fonte: Steelink [19--] apud Stevenson (1982).

Ramirez e Velasquez (2004) relatam que lixiviados estabilizados de aterros sanitários são caracterizados por alta concentração de matéria orgânica recalcitrante, sendo a relação DBO/DQO deste lixiviado menor que 0,1. Baig et al. (1999) relatam que, se após tratamento do lixiviado, a DQO se manter alta, há uma grande resistência à degradação dos materiais orgânicos presentes. Os autores também citam que ácidos graxos voláteis em compostos orgânicos carbonáceos auxiliam na identificação de lixiviados estabilizados.

Portanto, estudos com outras técnicas que não as biológicas são necessárias para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários com compostos recalcitrantes. Para tanto, diversos autores (EPA, 1998; Freire et al., 2000; Metcalf & Eddy, 2003; Ramirez e Velasquez, 2004; Pacheco e Zamora, 2004; Lange et al., 2006; Cortez et al., 2010) indicam os processos oxidativos avançados para tratar este tipo de lixiviado.

3.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Considerando as implicações relatadas anteriormente, o lixiviado de aterro sanitário deve ser coletado e receber um tratamento adequado antes de ser disposto no meio ambiente. Porém, o tratamento de lixiviado é dificultado pela alta resistência orgânica, produção irregular de proporção e composição, variação da biodegradabilidade e pela dinâmica de suas características durante as estações do ano e também durante sua vida útil.

Para Ferreira (2009) o tratamento deste efluente tem se mostrado um grande desafio, pois a alta heterogeneidade e variabilidade de seus parâmetros físico-químicos e biológicos, ao longo do tempo, dificultam a adoção de sistemas eficientes de tratamento.

Conforme Castilhos Jr.et al. (2006) muitas instalações de tratamento de lixiviado no Brasil foram dimensionadas com base em parâmetros definidos para o tratamento de esgotos sanitários, cuja composição e biodegradabilidade se diferenciam muito dos lixiviados.

Qasim e Chiang (1994) relatam que para tratamento do lixiviado, as características e a quantidade gerada devem ser determinados. Outros fatores a serem considerados, citados pelos autores referem-se a:

- Características do lixiviado: concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos;
- Presença de substâncias perigosas: compostos químicos tóxicos;
- Alternativas de disposição do lixiviado tratado;
- Grau de tratamento: parâmetros exigidos;
- Avaliação das alternativas tecnológicas disponíveis;
- Necessidades operacionais: testes analíticos, treinamentos de técnicos, reparos de equipamentos e manutenção;
- Custos de implantação e operação.

Para a seleção de um sistema de tratamento de lixiviado, outros fatores além dos resultados dos tratamentos e os custos devem ser considerados, tais como a produção de lodo e outros resíduos, uso de recursos naturais, consumo de energia e o tipo de processo de tratamento (EHRIG e ROBINSON, 2010).

Bayram et al. (2011) salientam que, mesmo quando o aterro sanitário encerra suas atividades (vida útil), a geração do lixiviado não se extingue. Em geral quanto maior a idade do aterro, menos biodegradável será esse efluente, necessitando de processos de tratamento mais complexos.

Os tipos de tratamento para lixiviado se dividem em Biológicos e Físico-Químicos, sendo que muitos autores (Karrer, Ryhiner e Heinzle, 1997; Freire et al., 2000; Tatsi et al., 2003; Wiszniowski et al, 2006; Gomes et al., 2009; Ehrig e Robinson, 2010) indicam a combinação entre estes dois tipos de tratamento, visando aumentar a eficiência do tratamento e atender os parâmetros de legislações vigentes.

Diferentes processos e parâmetros operacionais de controle devem ser considerados para escolha do tratamento a ser utilizado. Os processos biológicos são

condicionados pelas condições físicas e químicas do meio em que ocorre o tratamento, sendo que fatores como a biodegradabilidade do substrato, pH, disponibilidade de nutrientes, existência de componentes tóxicos, temperatura, tempo de contato e ocorrência de oxigênio dissolvido vão influenciar diretamente no desempenho do processo.

Além disso, as principais dificuldades dos tratamentos biológicos para lixiviado resultam da variabilidade da vazão, carga orgânica e características físico-químicas, baixa eficiência para lixiviado estabilizado ou pouco biodegradável (com maior concentração de compostos recalcitrantes), e, muitas vezes, o efluente acaba não se enquadrando nos padrões estabelecidos pela legislação (SILVA et al., 2000 apud LANGE et al., 2006; SANTOS, KATO e FLORENCIO, 2003; CASTILHOS Jr et al., 2006).

Em um lixiviado mais antigo ou de um aterro mais estabilizado, a fração orgânica é constituída por material pouco biodegradável sendo pouco indicado o tratamento biológico (IWAI, 2005). Portanto, para casos em que a concentração de compostos recalcitrantes é alta, torna-se necessário o uso de tratamentos físico-químicos.

Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para o tratamento de lixiviados de aterros de baixa resistência, com pouca concentração de matéria orgânica biodegradável e com alta concentração de compostos recalcitrantes.

As tecnologias físico-químicas são aplicadas para remover não biodegradáveis (ácido húmico e fúlvico) e/ou compostos indesejáveis (metais pesados, PCBs, etc.) do lixiviado. Freire et al. (2000) indicam que os tratamentos químicos são utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, e podem diminuir o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos.

Os processos físico-químicos podem apresentar elevada eficiência de remoção da matéria orgânica no tratamento de lixiviado. Contudo, os sistemas mais utilizados no Brasil - coagulação, filtração e precipitação química - não têm apresentado boa remoção desse material (LANGE et al., 2006).

Kurniawan, Lo e Chan (2006) realizaram pesquisas considerando 118 artigos (no período de 1983 a 2005) e chegaram a conclusão de que nenhuma das técnicas de tratamento físico-químico individuais é universalmente aplicável ou altamente eficaz para a remoção de compostos recalcitrantes de lixiviado estabilizado. Entre os tratamentos revisados no artigo dos autores, adsorção, membranas de filtração e precipitação química são os mais frequentemente aplicados e estudados em todo o mundo.

Os processos físico-químicos são usados juntamente com métodos biológicos principalmente para melhorar a eficiência do tratamento ou quando o tratamento biológico é dificultado pela presença de materiais recalcitrantes. Amorim et al. (2009) indicam que os processos físico-químicos são utilizados como pré-tratamento para remoção de cargas de nitrogênio amoniacal, e como pós-tratamento para remoção de compostos recalcitrantes.

Algumas desvantagens dos processos físico-químicos estão ligadas a possível formação de lodo, ao aumento da quantidade líquida do efluente após a adição de um produto químico e ao elevado custo destes tipos de tratamentos (AMORIM et al., 2009).

Os trabalhos de Lema, Mendez e Blazquez (1988), Silva (2002), Iwai (2005), Wiszniowski et al. (2006), Castilhos Jr. et al. (2006), Renou et al. (2008) e Schoenell (2010) possuem uma revisão dos diferentes tipos de tratamento de lixiviado juntamente com resultados de pesquisas realizadas. Neste trabalho, a revisão será focada na unidade de tratamento utilizada: Processos Oxidativos Avançados.

3.3.1 Processos Oxidativos Avançados

A EPA (1998) define ‘Oxidante’ como um produto químico que diminui o teor de elétrons de outros produtos químicos e ‘Potencial de Oxidação’ como a diferença de potencial elétrico entre um átomo ou íon e do estado em que um elétron foi removido para uma distância infinita deste átomo ou íon.

Oxidação química é um processo de oxidação não específica, o que significa que todas as substâncias orgânicas disponíveis, biodegradáveis e não-biodegradáveis, são oxidadas. Em algumas circunstâncias, também se pode alcançar a oxidação de nitrogênio amoniacal. A oxidação química modifica a estrutura de poluentes no efluente para compostos similares, mas menos perigosos através da adição de um agente oxidante. Durante a oxidação química, um ou mais elétrons são transferidos para o poluente alvo, causando sua destruição (EHRIG e ROBINSON, 2010).

A oxidação química em tratamento de efluentes envolve o uso de agentes para trazer uma mudança na composição química de um composto ou grupo de compostos. Pode ser usada para: Melhorar a tratabilidade de compostos orgânicos não biodegradáveis (recalcitrantes); Inibir o crescimento bacteriano em certos compostos orgânicos e inorgânicos e; Reduzir ou eliminar a toxicidade de certos compostos orgânicos e inorgânicos para o crescimento microbiano (METCALF & EDDY, 2003).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$), o qual é um reativo agente oxidante (2,8 eV), e promove a degradação de inúmeros poluentes, normalmente em tempos menores se comparado a outros processos de tratamento.

Os radicais livres formados oxidam 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 técnicas biológicas (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011). O aumento da relação DBO/DQO é um indicativo do caso de aumento da biodegradabilidade do efluente.

O radical hidroxila é o segundo oxidante mais forte (após o flúor) e é capaz de oxidar rapidamente um grande número de moléculas recalcitrantes (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Segundo Leão (1998) apud Mattos et al. (2003), estes radicais livres podem combinar-se para formar algumas moléculas ativas, as quais são de grande utilidade para o tratamento de efluentes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio, produtos importantes também do ponto de vista de desinfecção.

A Tabela 3 apresenta o potencial de oxidação de diversos oxidantes na água, dos quais alguns são usados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 3: Potencial de oxidação de oxidantes na água

Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
$\text{OH}\bullet$	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: CRC Handbook (1985) apud EPA (1998)

Segundo Pacheco e Zamora (2004), em função do elevado poder oxidante (2,8 eV), o radical hidroxila é extremamente reativo, o que faz com que reaja rápida e indiscriminadamente com inúmeros substratos orgânicos, levando à sua completa degradação. Devido à sua alta reatividade, deve ser gerado in situ.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em dois tipos de métodos (Wiszniewski et al., 2006): Métodos não fotoquímicos, gerando radical hidroxila

sem a presença de luz UV, exemplificados por: Ozonização (O_3) com pH elevado ($>8,5$); Ozônio + peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2); Ozônio + catalisador ($O_3/\text{catalisador}$); e Processo fenton (H_2O_2/Fe^{2+}); e Métodos fotoquímicos, os quais utilizam luz UV, como por exemplo O_3/UV ; H_2O_2/UV ; $O_3/H_2O_2/UV$; Foto-fenton; e Fotocatalizador (UV/TiO_2).

Os métodos fotoquímicos utilizam UV que, associado com o alto conteúdo de energia, possibilita a fotólise de compostos, podendo fotolisar a água e gerar radicais hidroxila ($OH\bullet$) ou radicais hidrogênio ($H\bullet$).

O processo Fenton utiliza sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e pode ocorrer em um reator simples sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Sua vantagem em relação a outras técnicas de POA, como os processos de ozônio e radiação ultravioleta, é que estes últimos necessitam de um gerador de O_3 e uma fonte de UV, respectivamente (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011). No entanto, o processo utilizando reagente Fenton necessita da adição de catalizadores (LI, ZHOU e HUA, 2010), além da geração de lodo no processo, o qual, conforme Moravia et al. (2011) possui elevada concentração de ferro (complexo hidróxido férrico) e torna necessária a sua separação do efluente tratado.

Dentre os fatores que podem afetar o processo oxidativo destacam-se a dosagem de reagentes, a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, o tempo de reação e o pH do meio (ALVES, 2004; SILVA, DEZOTTI e SANT'ANNA, 2004; GOI, VERESSININA e TRAPIDO, 2009; EHRIG e ROBINSON, 2010; CORTEZ et al, 2010). Estes fatores podem variar dependendo do efluente a ser tratado.

A escolha do processo oxidativo avançado a ser utilizado deve considerar os fatores acima, o tipo de efluente e seus compostos e o potencial de oxidação do agente oxidante, além de fatores como geração de subprodutos, uso de energia e possível geração de lodo (no caso de processos que utilizam Fenton). EPA (1998) informa que a presença de complexos de ferro fortemente absorventes na fotólise direta de H_2O_2 pode diminuir a fotodegradação de contaminantes orgânicos.

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa para o tratamento de lixiviado, com elevada DQO, reduzida DBO e com presença de espécies recalcitrantes e tóxicas (PACHECO e ZAMORA, 2004). EPA (1998) indica que esta técnica é proposta como uma alternativa eficaz para a mineralização de recalcitrantes orgânicos em lixiviado de aterros.

De acordo com Marttinen et al. (2002), o objetivo do tratamento de lixiviado também pode ser um pré-tratamento que objetive realçar a biodegradabilidade do lixiviado antes da recirculação para dentro do corpo do aterro ou antes do tratamento biológico. Este realce da biodegradabilidade pode ocorrer com o uso de processos oxidativos avançados. Metcalf & Eddy (2003) relatam que materiais que eram resistentes a degradação podem ser transformados em compostos que irão necessitar de um tratamento biológico posterior.

Amokrane, Comel e Veron (1997) relataram que em 1997 o uso de oxidantes para tratamento de lixiviado em aterros resultava em remoção média de 20-50% de DQO.

Lange et al. (2006) utilizaram reagente Fenton e H_2O_2 em tratamento de lixiviado e obtiveram remoções de DQO média em torno de 61%, sendo 75% a maior remoção alcançada. Já Pacheco e Zamora (2004) observaram baixas eficiências dos processos Fenton, principalmente no modo fotoquimicamente assistido, no tratamento de lixiviado após lagoas aeróbias e facultativas. O autor relacionou isto a extrema acidez imposta por um processo de precipitação preliminar ($pH = 1$).

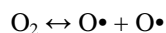
Através deste capítulo, pode-se observar que o uso de POA como tratamento físico-químico apresenta-se como uma alternativa de tratamento de lixiviados de aterro sanitário, também podendo ser usado como pré-tratamento e/ou pós-tratamento. Wu et al. (2004) consideram o uso de ozônio como processo oxidativo avançado uma excelente alternativa antes de um sistema de tratamento biológico.

A combinação de processos oxidativos avançados é mais eficiente do que qualquer agente individual (METCALF & EDDY, 2003). Para oxidação química em temperatura e pressão normais, ozônio e peróxido de hidrogênio são normalmente usados em tratamento de lixiviados (EHRIG e ROBINSON, 2010).

3.3.1.1 Ozônio (O_3)

O ozônio (O_3) é um componente gasoso com uma taxa de decaimento muito rápida e deve ser produzido diretamente antes de uso. Ele pode ser produzido a partir do oxigênio no ar ou a partir do oxigênio puro por descarga elétrica e pode reagir diretamente com poluentes orgânicos durante o colapso com os radicais (EHRIG e ROBINSON, 2010). Este tipo de geração de ozônio denomina-se método corona. Rodrigues (2004) indica que as descargas elétricas no oxigênio quebram as ligações duplas de suas moléculas e, dessa maneira, os dois átomos gerados reagem com outra molécula de O_2 formando o ozônio. A Equação 1 e a Equação 2 representam as reações do princípio de formação do ozônio e a

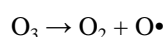
Equação 3 e a Equação 4 representam a geração dos radicais hidroxilas através da decomposição do ozônio (RODRIGUES, 2004).



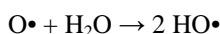
Equação 1



Equação 2



Equação 3



Equação 4

Foller e Kelsall (1993) indicam que a produção de ozônio, tanto pelo método corona, como pelo método de excitação ultravioleta, possuem elevado custo e geram baixa concentração de ozônio (máxima de 7,5% em massa para corona e partes por milhão para excitação ultravioleta). Os autores indicam a produção de ozônio pelo método eletroquímico (molécula de água é oxidada no ânodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados ($\text{O}\cdot$), os quais são precursores da molécula de O_3) devido a possibilidade de produção de maiores concentrações de ozônio na fase gasosa, em casos de necessidade.

Santos (2010) indica que a baixa eficiência apresentada pelos métodos corona e fotoquímico ocorre pelas fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV e arco elétrico) também acarretarem na degradação da molécula de O_3 recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. Já a produção eletroquímica possibilita a geração de radicais $\text{O}\cdot$ em uma interface sólido/líquido. Assim, quando formadas as moléculas de O_3 na interface, estas podem se deslocar para o seio da fase líquida, evitando que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

O ozônio pode ser usado como agente oxidante para destruição de compostos orgânicos (APHA, 1995). Conforme Ehrig e Robinson (2010) a intensidade da oxidação dependerá do tempo de contato entre o ozônio e o lixiviado. Os autores relatam que são necessárias três fases de oxidação com O_3 . Durante uma primeira fase com baixa eficiência de

oxidação, halogênios orgânicos podem ser produzidos se cloreto está disponível em altas concentrações. Em uma segunda fase, as substâncias orgânicas podem ser oxidadas, principalmente para fragmentos orgânicos, os quais muitos são biodegradáveis. Somente com o uso de uma terceira fase de oxidação, uma proporção significativa de substâncias orgânicas pode ser oxidada a dióxido de carbono.

As reações químicas do ozônio com contaminantes orgânicos ocorrem através de dois mecanismos. Um deles é o mecanismo direto, com o ozônio na forma molecular, cujas reações são altamente seletivas. Outro mecanismo é o de ação indireta, pois acontece a decomposição do ozônio, formando radicais livres altamente oxidantes. Soluções com pH ácido, constituídos de radicais destruidores, tenderão a favorecer as reações diretas com ozônio molecular. Já as soluções que apresentarem pH alcalino, incidência de luz ultravioleta, altas temperaturas e presença de catalisadores como o peróxido de hidrogênio, promovem a decomposição do ozônio, favorecendo as reações indiretas (SILVA, 2002).

Ozonização é frequentemente utilizada previamente a tratamentos biológicos de efluentes para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes (LEEUVEN et al., 2009), sendo que pode reduzir o tempo de retenção necessário no tratamento biológico seguinte (BILA et al., 2005). A oxidação química com ozônio torna possível a transformação de material recalcitrante em formas biodegradáveis ou em CO₂ (RAMIREZ e VELASQUEZ, 2004).

Aken et al. (2011) afirmam que processos com ozonização alteram a estrutura molecular dos compostos recalcitrantes, convertendo-os em compostos que podem ser melhor assimilados biologicamente.

Os radicais livres gerados pelo ozônio são oxidantes mais poderosos do que o ozônio sozinho, portanto radicais livres hidroxila podem ser usados para efetiva oxidação de microrganismos e materiais orgânicos recalcitrantes em águas e efluentes (METCALF & EDDY, 2003). Desta forma, a inativação dos microrganismos pode ocorrer.

O poder de oxidação do ozônio aumenta a degradação de uma série de compostos orgânicos encontrados em lixiviados. No entanto, para que uma completa degradação (mineralização) dos poluentes ocorra, altas doses podem ser necessárias, o que pode tornar o processo economicamente inviável. Além disso, alguns produtos intermediários de oxidação podem aumentar a toxicidade do lixiviado (SILVA, DEZOTTI e SANT'ANNA Jr., 2004).

As principais vantagens do uso de ozônio, citadas por Rodrigues (2004), se deve ao alto potencial de oxidação que, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta eficiência na decomposição de matéria orgânica, a adição de oxigênio à água e a baixa sensibilidade a alterações de temperatura. A autora indica também alguns fatores que devem ser considerados, como a baixa seletividade, a alta reatividade e instabilidade do agente oxidante, impedindo seu transporte, armazenamento e permanência por longo período na água (taxas de decréscimo de O_3 residual muito altas). Por isso, o ozônio deve ser gerado no local do sistema de tratamento.

Através de uma análise de infravermelho em lixiviado ozonizado, Ramirez e Velasquez (2004) observaram que os principais subprodutos da ozonização de matéria orgânica recalcitrante são aumento nos grupos de hidroxila e carboxílico, e a presença de grupos aldeídos. Ehrig e Robinson (2010) informam que a relação DQO/COT é geralmente menor que 3 em lixiviados oxidados.

Em casos de compostos difíceis de serem degradados a relação custo benefício da ozonização até a transformação em CO_2 e H_2O nem sempre é favorável devido às altas dosagens e ao alto custo do ozônio. Em casos como este, pode-se aplicar o ozônio como um pré-tratamento, ou seja, usa-se uma menor dosagem de O_3 com o objetivo de degradar parcialmente moléculas de difícil biodegradação, aumentando a biodegradabilidade e diminuindo, conseqüentemente, o tempo de retenção requerido no tratamento biológico, representando um incremento na eficiência do processo (RODRIGUES, 2004).

Conforme a Tabela 3, o potencial de oxidação do ozônio é de 2,07 (eV). Ehrig e Robinson (2010) relatam que a intensidade de oxidação depende do tempo de contato entre o lixiviado e ozônio. Os autores também relatam a necessidade da destruição do ozônio antes da descarga para o meio ambiente, pois o efluente pode conter ozônio residual.

Para evitar o consumo de ozônio em excesso, Ehrig e Robinson (2010) indicam um estágio de pré-tratamento biológico para remover substâncias orgânicas biodegradáveis e remover ou oxidar nitrogênio amoniacal.

Ramirez e Velásquez (2004), Wu et al (2004), Karrer, Ryhiner e Heizle (1997), Cortez et al. (2010) e Bila et al. (2005) trataram lixiviado bruto e lixiviado estabilizado (com grande concentração de compostos recalcitrantes) através de ozonização. Todos estes autores verificaram uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado, tanto pelo aumento da DBO como pelo aumento da relação DBO/DQO, indicando que o processo, também, tem a

capacidade de “quebrar” os compostos orgânicos recalcitrantes formando compostos mais simples para o meio, o que permitiria um tratamento biológico complementar.

Através dos trabalhos estudados, pode-se observar que o processo de oxidação química com ozônio pode contribuir para alterar as características recalcitrantes da matéria orgânica e aumentar a biodegradabilidade do lixiviado.

Ehrig e Robinson (2010) relatam que experimentos têm mostrado que os benefícios da luz UV utilizada juntamente com ozônio são limitados e que a produção de oxalato de cálcio durante a oxidação pode reduzir significativamente a eficácia do tratamento com luz UV. A adição de peróxido de hidrogênio é mais fácil e barata, sendo que na maioria dos casos tem o mesmo efeito. Porém, os custos adicionais também devem ser considerados.

A eficiência do processo de ozônio pode ser aumentada em pH alto e com a adição de peróxido de hidrogênio ($O_3 + H_2O_2$) (TIZAOUÏ et al., 2007; CORTEZ, 2010).

3.3.1.2 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Mattos et al. (2003) indicam que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais versáteis que existe. Como consta na Tabela 3, seu potencial de oxidação é de 1,77 (eV).

O peróxido de hidrogênio é empregado para a geração de radicais hidroxila ($OH\bullet$), sendo necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requerida (BULL & ZEFF, 1991 apud LANGE et al, 2006). Por isso, não pode ser usado individualmente, e sim combinado com outro oxidante.

A oxidação química direta da matéria orgânica (DQO e/ou DBO) por H_2O_2 pode ser representada por duas fases, explicadas na Equação 5 e a Equação 6 (Mattos et al., 2003).



Onde:

EPO = espécies parcialmente oxidadas

É importante ressaltar que o peróxido de hidrogênio é mais estável em pH ácido, sendo que em pH alcalino, ele é instável e pode ser decomposto em oxigênio e água (KUO, 1992 apud LANGE et al, 2006), fazendo com que seu potencial de oxidação diminua. A eficiência de utilização do H₂O₂ também pode diminuir em elevadas temperaturas, devido a então acelerada decomposição em oxigênio e água.

Mattos et al. (2003) relatam que o peróxido de hidrogênio pode ser empregado tanto na forma isolada quanto combinada. Os autores apresentam várias possibilidades de sua utilização no controle da poluição devido ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores etc., o H₂O₂ pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

Um período de contato de aproximadamente 30 minutos de H₂O₂ tem sido adequado para alcançar remoção completa de sulfeto em lixiviados. No entanto, pelo processo de remoção de sulfeto ser tão específico, em temperaturas e pressões normais o peróxido de hidrogênio pode ser considerado lento para oxidar componentes orgânicos em lixiviados. Taxas de oxidação adequadas com peróxido de hidrogênio podem ser obtidas através da radiação de luz UV e em pH de aproximadamente 4. A produção de UV consome muita energia e o ajuste do pH consome grandes quantidades de ácido, além de aumentar o teor de sal do lixiviado tratado (EHRIG e ROBINSON, 2010).

Portanto, a combinação de peróxido de hidrogênio e ozônio torna-se uma alternativa atraente, conforme citado anteriormente, visto aumentar a eficiência do processo e ser de menor custo.

A reação para a produção de radicais hidroxilas usando peróxido de hidrogênio e ozônio está descrita na Equação 7 (Metcalf & Eddy, 2003).



Equação 7

Pacheco e Zamora (2004) realizaram precipitação em meio ácido seguido de processo oxidativo avançado fotoquímico para remediação de 120 mL de lixiviado, sendo que este já era tratado por processo biológico em lagoas aeróbias e facultativas. A precipitação seguida de tratamento por sistema UV/H₂O₂, em um sistema de múltiplas adições de peróxido

de hidrogênio, atingiu descolorações da ordem de 96% e reduções de DQO de 75%, em tempos de reação de 120 min.

Tizaoui et al. (2007) e Cortez et al (2010), observaram aumento da eficiência do processo ao tratar lixiviado quando peróxido de hidrogênio foi adicionado ao ozônio. As eficiências de DQO e COT aumentaram, além de observarem uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado (DBO/DQO).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia inicia nas características do Aterro Sanitário de São Leopoldo/RS, bem como dos resíduos gerado neste aterro e os pontos de coleta de lixiviado utilizados neste estudo. As características dos lixiviados usados serão apresentadas no capítulo de resultados. A próxima etapa da metodologia refere-se ao sistema de tratamento e as especificações do Processo Oxidativo Avançado (Ozônio e Peróxido de Hidrogênio), incluindo o delineamento experimental com as variáveis que foram testadas. Os parâmetros de monitoramento do sistema também são apresentados.

4.1 LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE SÃO LEOPOLDO/RS

A pesquisa realizada neste trabalho foi um Estudo de Caso Experimental. O lixiviado usado neste estudo foi proveniente do Aterro Sanitário de São Leopoldo, localizado na Estrada do Socorro, S/N, bairro Arroio da Manteiga no município de São Leopoldo – RS. O Aterro possui uma área de 16,4 ha e é administrado pela empresa SL Ambiental Serviços de Limpeza Urbana e Tratamento de Resíduos S/A. Este aterro recebia resíduos do município de São Leopoldo/RS e gerava 12 m³ de lixiviado por dia (SL AMBIENTAL, 2011).

Ghesla e Gomes (2011), em entrevista com a prefeitura de São Leopoldo, constataram que em 2010 o município produziu cerca de 130 toneladas de resíduos sólidos domésticos ao dia, o que corresponde a 0,60 kg por habitante/dia. A composição gravimétrica dos resíduos gerados no município de São Leopoldo e encaminhados para o Aterro foi estudada por Schneider (2012) através da metodologia de amostragem da ABNT NBR 10.007/2004, e encontra-se na Figura 2.

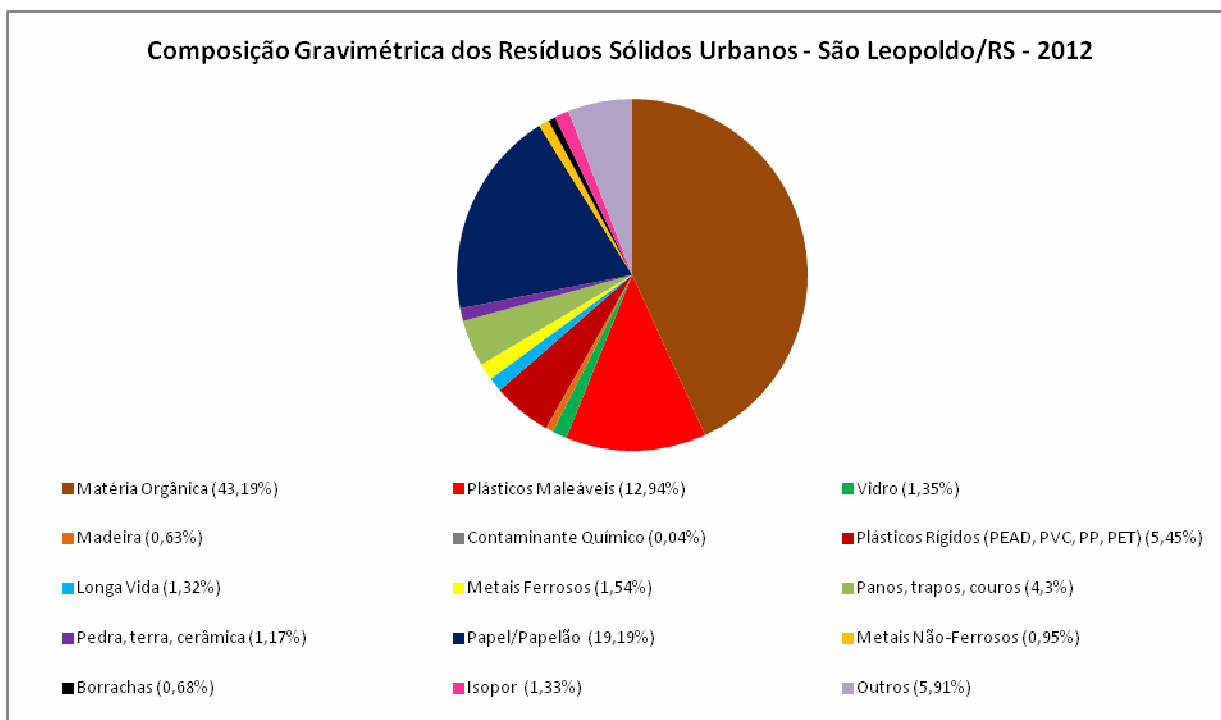


Figura 2: Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Urbanos de São Leopoldo/RS

Fonte: Schneider (2012)

O Aterro Sanitário e Controlado de São Leopoldo possui uma Estação de Tratamento do Lixiviado, denominada ETLix. Este sistema é composto por lagoa anaeróbia, lagoas facultativas e evaporador de lixiviado.

O lixiviado empregado neste estudo foi gerado predominantemente na célula Fase II do Aterro Sanitário de São Leopoldo (com volume aproximado de resíduos de 71.000 m³). A operação nessa célula foi iniciada em janeiro de 2009 e encerrada em outubro de 2011. Por outro lado, como a ETLix recebe ainda lixiviados gerados no Aterro Controlado e no Aterro Sanitário Fase I, o lixiviado usado nesse estudo acabou sendo uma mistura do Aterro Sanitário Fase II com o lixiviado gerado no Aterro Controlado e no Aterro Sanitário Fase I, sendo importante a caracterização prévia antes do início dos ensaios. A Figura 3 apresenta imagem adaptada do Google Earth (2012) onde pode-se visualizar a ETLix e as células do aterro.



Figura 3: ETLix, Aterro Controlado e Aterro Sanitário Fase I e Fase II

Fonte: Adaptado de Google Earth (2012) - Imagem do dia 12/04/2011

A Figura 4 e a Figura 5 mostram a célula do aterro Fase II em seu estágio inicial e final, respectivamente, de onde o lixiviado gerado foi usado para a pesquisa neste estudo. Na Figura 6 pode-se verificar o dreno de coleta do lixiviado gerado nesta célula, o qual é destinado ao tanque de equalização antes das lagoas de tratamento.



Figura 4: Célula Fase II em estágio inicial

Fonte: SL Ambiental (2011)



Figura 5: Célula Fase II em estágio final

Fonte: SL Ambiental (2011)



Figura 6: Dreno de coleta de lixiviado

Fonte: SL Ambiental (2011)

4.2 COLETA DE AMOSTRA DO LIXIVIADO

Neste estudo, foram utilizados dois tipos de lixiviado da ETLix do aterro de São Leopoldo/RS: lixiviado bruto, proveniente da entrada da ETLix, e lixiviado tratado por lagoas, proveniente da saída da ETLix. Assim, pode-se testar a eficiência do sistema de tratamento (Ozônio e Ozônio + Peróxido de Hidrogênio) como pré e pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário. A Figura 7: Pontos de Coleta do lixiviado na ETLix. Figura 7 mostra o detalhe dos pontos de coleta da ETLix.



Figura 7: Pontos de Coleta do lixiviado na ETLix.

Fonte: Adaptado de Google Earth (2012) - Imagem do dia 12/04/2011

O lixiviado foi coletado por bomba e transferido para um reservatório externo – reator de fibra de vidro (volume útil de 10.000 L) localizado no Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental na Unisinos. Este reservatório permite que o mesmo lixiviado seja usado para ensaios diferentes, sem a necessidade de transporte do aterro para a universidade a cada novo ensaio. O reservatório externo tem uma ligação para o reservatório interno (volume útil de 1.000 L), Figura 8 e Figura 9 respectivamente.



Figura 8: Reservatório de lixo externo.



Figura 9: Reservatório de lixo interno.

O lixo armazenado no reservatório interno foi então transferido para os reatores de fibra de vidro (500 L), os quais podem ser visualizados na Figura 10. Cada ensaio tratou 460 L de lixo.



Figura 10: Reatores usados no tratamento de lixo.

4.3 SISTEMA DE TRATAMENTO

O sistema de tratamento foi instalado na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo/RS, no Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental, localizado na Estação de Tratamento de Esgotos da Universidade.

Conforme dito anteriormente, o sistema de tratamento instalado constituiu-se de dois reatores de 500L (460L de volume útil de lixo), sendo empregado um reator de cada vez. Os ensaios ocorreram em batelada e tiveram duração de 96h (TDH), com amostragens diárias. Antes da definição do TDH e da concentração de ozônio utilizada, ensaios

preliminares foram realizados, os quais duraram entre 30 minutos até 216 horas, com amostragens periódicas.

Antes de iniciar um ensaio, foi realizada a caracterização dos lixiviados através de análises físico-químicas, principalmente para se obter a relação DBO/DQO dos mesmos. Estas análises foram consideradas o tempo zero (0) de cada ensaio.

A geração do ozônio ocorreu através do método corona, em que se concentra oxigênio do ar e aplica-se sobre ele uma descarga elétrica, formando ozônio. Para tanto, utilizou-se um Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-PLUS do fabricante Brasil Ozônio, composto por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio e um centro de comando. As características destes equipamentos encontram-se na Tabela 4 e o sistema instalado na Unisinos pode ser visualizado na Figura 11.

Tabela 4: Características Gerais do Gerador de Ozônio, Concentrador de Oxigênio e Centro de Controle

Características	Gerador de Ozônio (BRO3 PLUS)	Concentrador de Oxigênio	Centro de Controle
Largura (m)	0,3	0,4	0,2
Altura (m)	0,6	0,6	0,28
Profundidade (m)	0,15	0,3	0,12
Peso (kg)	15	15	2,6
Alimentação (V)	220	220	220
Potência (W)	150	350	50

Fonte: Brasil Ozônio (2011)



Figura 11: Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-PLUS

A entrada do ozônio para o reator de lixiviado ocorreu através de uma mangueira conectada na saída do gerador de O₃ e no Venturi, utilizando bombas de recirculação de lixiviado que operaram com vazão de 7m³/h. O retorno do lixiviado para o reator, após

receber ozônio, ocorreu através de uma tubulação perfurada, permitindo uma melhor homogeneização do ozônio no lixiviado. Antes disso, testes preliminares de distribuição do lixiviado foram realizados usando retorno direto ou através de mangueira perfurada, optando-se pelos canos. O detalhe do Venturi está na Figura 12 e a imagem do sistema de retorno do lixiviado para o reator está na Figura 13.

A concentração de ozônio na entrada do venturi utilizada em todos os ensaio foi de 29 mg O₃/L. Para tanto, a vazão de oxigênio foi de 3 L/min. Os ensaios com adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizaram 500 mg/L para o Ensaio 4A e 1000 mg/L de H₂O₂ para os demais ensaios. A solução de H₂O₂ era preparada antes do início de cada ensaio, sendo feita análise de peróxido residual na solução para verificação da concentração preparada.

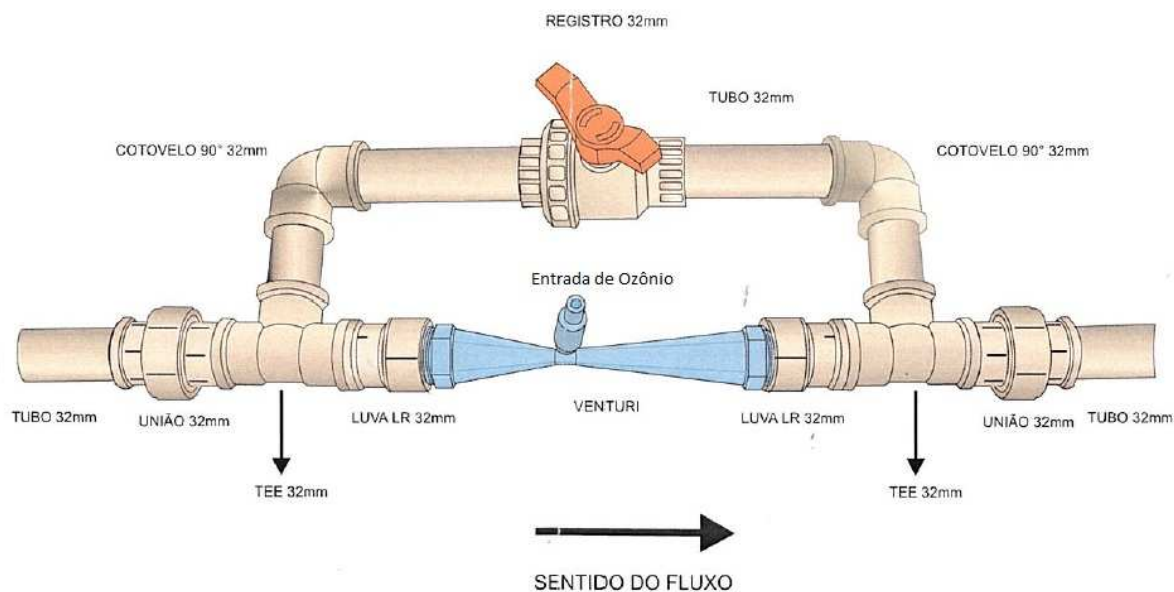


Figura 12: Detalhe do Venturi (Entrada de Ozônio no lixiviado)

Fonte: Brasil Ozônio (2011)



Figura 13: Tubulação perfurada usada no retorno do lixiviado para o reator

4.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 14 apresenta o fluxograma das variações para cada grupo de Ensaio realizado, juntamente com a data de operação de cada ensaio.

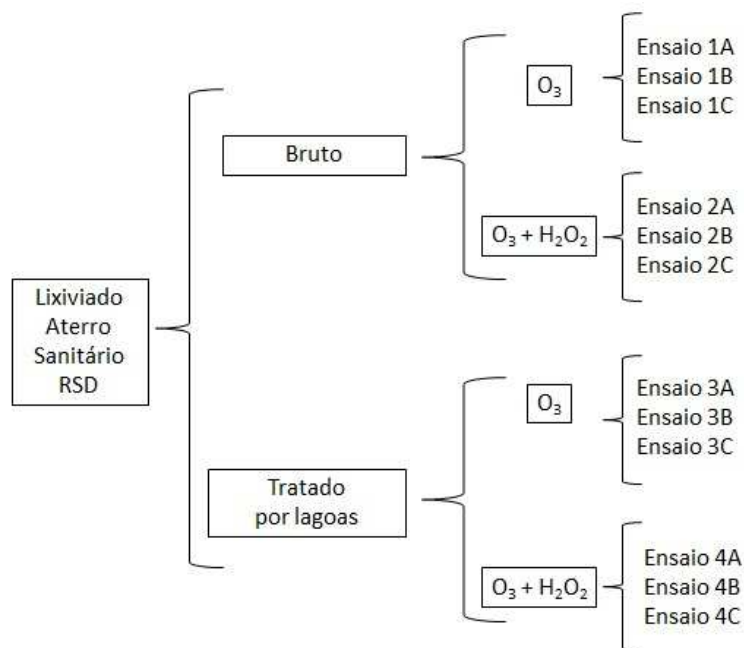


Figura 14: Fluxograma dos ensaios utilizando POA (O_3/H_2O_2) para tratar lixiviado.

4.5 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

Os parâmetros de monitoramento, os métodos e equipamentos empregados e a frequência de análise realizadas nas amostras de lixiviado estão descritos no Quadro 1. Quando não foi possível realizar a análise imediatamente após a coleta, as amostras foram preservadas conforme APHA (1995). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos.

Quadro 1: Parâmetros, Métodos de análises, Equipamentos e Frequência das análises realizadas nas amostras de lixiviado

Parâmetros Analisados	Método de Análise	Equipamento	Frequência
pH	Potenciométrico (SM 4500 H ⁺)	pHmetro	Diária
COT, CIT e CT	Deteção de CO ₂ , formada pelo detector de infravermelho não dispersivo de radiação focalizada (FR-NDIR) (SM 5310 B)	Analytik jena – Multi N/C 2100S BU Carbono	Diária
DQO	Refluxo fechado, método colorimétrico (SM 5220D)	Termoreator (Merck)	Diária
DBO	Manométrico (SM 5210D)	Incubadora Aqualytic e Tecnal e sensores Aqualytic e Velp.	0 h, 24 h e 96 h
Série de Sólidos	Gravimétrico (SM 2540B e E)	Estufa e Mufla	Inicial (0 h) e final (96 h)
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) residual	Iodométrico (UFMG) – Iodometric Titration; SAWER et al (1994)		Diária ou até não detectar
Íons (Na, NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ⁻³).	Cromatografia Iônica (SM 4110C)	Cromatógrafo Iônico ICS 1100 - Dionexx	Inicial (0 h)*
Temperatura ambiente e do lixiviado	Termômetro de mercúrio (SM 2550)	Termômetro	Diária
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Espectrofotométrico (SM 2120 C)	Medidor de cor Microprocessado Alfabik	Diária

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995)

* A coluna de ânion saturou durante o período da pesquisa, não permitindo esta análise em todos os ensaios.

As análises de todos os parâmetros de monitoramento foram analisadas em triplicata. Apenas a DBO foi realizada em duplicata devido a limitação de material (ainda assim, os resultados foram avaliados e considerou-se que os valores eram próximos, utilizando a média de duas vias).

4.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Foi realizada Estatística Descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) para os parâmetros analisados. O CV aceito para média entre as vias de um mesmo parâmetro foi menor que 5%. O equipamento de COT, CI e CT está formatado para que se os 2 primeiros resultados (2 primeiras vias) resultarem em valores < 0,05% (nível de significância adotado) a terceira via não é analisada. Essa é a justificativa para alguns tempos nos ensaios possuírem menor quantidade de dados do que outros.

A fim de verificar se os ensaios do mesmo grupo podem ser considerados iguais e se houve diferença significativa entre os grupos de ensaios, estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação - CV) e análises de variância (ANOVA - fator único)

foram realizadas com as concentrações iniciais dos parâmetros para cada grupo ($t = 0$). Entre os parâmetros de caracterização inicial, acompanhamento de ensaios do mesmo grupo e comparativos entre os grupos, aceitou-se um CV menor que 20% (considerando a heterogeneidade do lixiviado). Este valor também foi utilizado por Caetano (2009). Para o comparativo entre os grupos, foram desconsiderados alguns ensaios, visto a grande variabilidade dos parâmetros iniciais.

Outros testes de Anova (fator único) foram realizados com a finalidade de verificar as diferenças significativas entre elementos. O software usado para a estatística descritiva e para a Anova foi o Microsoft Excel ®.

Além deste teste, Correlação de Pearson entre todos os parâmetros foram realizadas a fim de avaliar as relações positivas e/ou negativas entre os parâmetros. Outra relação avaliada foi referente ao tipo de lixiviado de entrada (bruto ou tratado) e o tipo de operação (O_3 ou $O_3 + H_2O_2$) quanto aos parâmetros DQO, DBO e Cor Aparente. O software usado para as correlações e as relações foi o SPSS ®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo relata os resultados obtidos nesta dissertação, apresentando inicialmente a caracterização inicial do lixiviado utilizado, tanto bruto como tratado por lagoas. Após são apresentados os resultados de cada grupo de ensaios realizados, para posterior discussão e comparativo entre eles.

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO LIXIVIADO

A Tabela 5 apresenta as médias das três vias dos parâmetros da caracterização inicial dos lixiviados tratados neste estudo seguida do respectivo desvio padrão. A sequência dos ensaios é apresentada pelos grupos formados, sendo que a data de realização e o tipo de operação (O_3 ou $O_3 + H_2O_2$) usado em cada ensaio também são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização inicial dos lixiviados usados nos ensaios

Ensaio	Lixiviado Bruto						Lixiviado Tratado por Lagoas					
	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Data	14-18/5/12	11-16/6/12	24-18/9/12	5-11/10/12	22-26/10/12	5-9/11/12	16-20/7/12	30/7-3/8/12	13-17/8/12	27-31/8/12	10-14/9/12	19-23/11/12
Operação	O ₃	O ₃	O ₃	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃	O ₃	O ₃	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ + H ₂ O ₂
DQO (mg/L)	4127 ± 20	4769 ± 51	686 ± 4	416 ± 18	1845 ± 36	1740 ± 33	3150 ± 50	3160 ± 25	2886 ± 23	3014 ± 30	2885 ± 45	1531 ± 78
DBO (mg/L)	583 ± 0	413 ± 34	218 ± 7	125 ± 8	420 ± 3	252 ± 11	349 ± 4	340 ± 0	568 ± 8	457 ± 4	283 ± 7	285 ± 6
DBO/DQO	0,141	0,087	0,318	0,300	0,228	0,145	0,111	0,108	0,197	0,152	0,099	0,186
ST (mg/L)	12378 ± 80	12173±200	1900 ± 16	1394 ± 44	4500 ± 48	4487 ± 129	8343 ± 92	8309 ± 30	8302 ± 79	8534 ± 59	9074 ± 45	4562 ± 51
STV (mg/L)	3145 ± 59	3022 ± 86	518 ± 26	402 ± 19	1248 ± 14	1148 ± 32	1947 ± 30	2037 ± 21	1890 ± 6	2046 ± 29	2049 ± 41	1060 ± 10
STF (mg/L)	9233 ±	9151 ± 114	1382 ± 33	992 ± 31	3252 ± 46	3339 ± 98	6396 ± 81	6272 ± 10	6412 ± 82	6488 ± 63	7025 ± 17	3502 ± 61
CT (mg/L)	3440 ± 14	3330 ± 14	480 ± 8	407 ± 1	1480 ± 0	1490 ± 0	1955 ± 7	1960 ± 0	1720 ± 7	1790 ± 28	1670 ± 0	1220 ± 14
CI (mg/L)	1730 ± 0	1610 ± 0	215 ± 0	203 ± 1	805 ± 4	807 ± 5	830 ± 1	808 ± 2	698 ± 0	680 ± 5	550 ± 7	570 ± 2
COT (mg/L)	1710 ± 14	1720 ± 14	265 ± 9	204 ± 0	674 ± 4	684 ± 5	1125 ± 6	1152 ± 3	1022 ± 7	1110 ± 33	1120 ± 7	650 ± 16
pH	8,6 ± 0	8,8 ± 0	8,0 ± 0	8,4 ± 0	8,4 ± 0	8,7 ± 0	9,1 ± 0	9,0 ± 0	9,2 ± 0	9,3 ± 0	9,5 ± 0	8,7 ± 0
Temperatura ambiente (°C)	10 ± 0	15 ± 0	19 ± 0	22 ± 0	20 ± 0	19 ± 1	10 ± 0	9 ± 1	16 ± 1	12 ± 1	15 ± 0	21 ± 1
Temperatura lixiviado (°C)	11 ± 0	13 ± 0	16 ± 1	19 ± 0	22 ± 0	22 ± 1	10 ± 0	12 ± 0	19 ± 0	13 ± 1	18 ± 0	24 ± 0
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	14163 ± 308	13958 ± 747	2383 ± 79	2014 ± 64	4882 ± 253	4742 ± 32	9131 ± 660	9404 ± 273	8850 ± 274	9701 ± 228	10574 ± 70	4700 ± 39
Sódio (mg/L)	2385 ± 18	2490 ± 6	264 ± 1	221 ± 4	758 ± 5	762 ± 9	1615 ± 15	1572 ± 32	1508 ± 1	1529 ± 26	1707 ± 16	861 ± 7
Amônio (mg/L)	1840 ± 21	1911 ± 8	143 ± 1	131 ± 2	832 ± 0	779 ± 10	516 ± 12	513 ± 6	454 ± 1	406 ± 7	70 ± 1	477 ± 0
Potássio (mg/L)	1686 ± 18	1777 ± 1	208 ± 0	178 ± 1	565 ± 1	563 ± 4	1207 ± 12	1165 ± 17	1111 ± 5	1108 ± 4	1240 ± 13	631 ± 2
Magnésio (mg/L)	76 ± 1	71 ± 1	21 ± 0	22 ± 0	37 ± 1	38 ± 1	41 ± 1	69 ± 1	64 ± 1	64 ± 1	63 ± 1	40 ± 1
Cálcio (mg/L)	66 ± 2	53 ± 1	39 ± 1	38 ± 0	57 ± 2	57 ± 1	nd	59 ± 1	54 ± 1	56 ± 1	59 ± 1	54 ± 1
Cloreto (mg/L)	3608 ± 65	3254 ± 56	nr	nr	nr	nr	2031 ± 0	2132 ± 2	2231 ± 6	2224 ± 40	nr	nr
Nitrato (mg/L)	45 ± 2	30 ± 2	nr	nr	nr	nr	5 ± 0	23 ± 1	4 ± 0	nd	nr	nr
Fosfato (mg/L)	17 ± 1	4 ± 0	nr	nr	nr	nr	nd	nd	nd	nd	nr	nr

nr: não realizado

nd: não detectad

A partir da data 05/09/2012 (abrangendo os ensaios 1C, 2A, 2B, 2C, 4B e 4C) não foi possível fazer análises de ânions do lixiviado, visto a coluna de ânions usada no cromatógrafo iônico para esta análise ter saturado, impossibilitando seu uso. A grande concentração de cloretos (média de 2562 mg/L) pode ter ocasionado esta saturação. Conforme Ehrig e Robinson (2010), esta alta concentração de cloretos pode ter possibilitado a produção de halogênios orgânicos na primeira fase de oxidação com ozônio, proporcionando as demais fases.

Na Tabela 5 pode-se verificar que os parâmetros iniciais de caracterização foram diferentes entre os lixiviados brutos e entre os lixiviados tratados por lagoas, sendo que o lixiviado bruto chegou a ter concentrações menores para os parâmetros DQO, DBO, ST, STV, STF, CT, CI, COT e Cor Aparente do que o tratado. A Tabela 6 apresenta as médias, os desvios padrões e o CV do tempo zero considerando todos os ensaios que trataram lixiviado brutos, e em seguida todos os ensaios que trataram lixiviados tratados. A variação dos parâmetros iniciais dos lixiviados está exemplificada no gráfico da Figura 15, na qual se verifica a diferença das concentrações médias iniciais do parâmetro DQO entre os lixiviados brutos e tratados.

Tabela 6: Média, Desvio Padrão e CV para o tempo zero dos lixiviado brutos e tratados.

Parâmetro	Lixiviado Bruto			Lixiviado Tratado		
	Média	Desvio Padrão	CV	Média	Desvio Padrão	CV
DQO (mg/L)	2264	1795	79%	2771	619	22%
DBO (mg/L)	335	167	50%	380	112	29%
DBO/DQO	0,203	0,094	46%	0,142	0,043	30%
STV (mg/L)	1580	1212	77%	1838	387	21%
CT (mg/L)	1771	1335	75%	1719	272	16%
CI (mg/L)	895	658	74%	689	116	17%
COT (mg/L)	876	680	78%	1030	191	19%
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	7024	5576	79%	8764	2076	24%

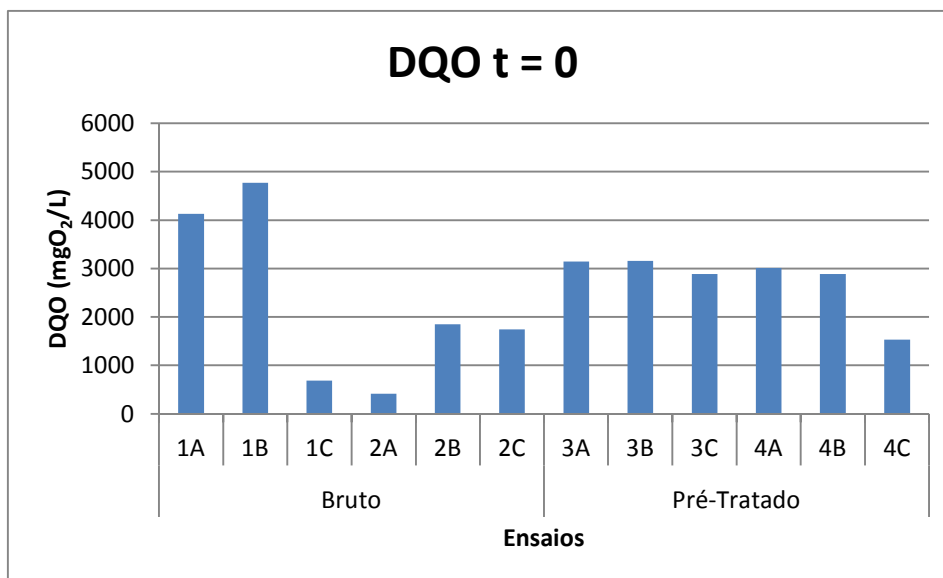


Figura 15: DQO do tempo 0h para todos os ensaios

Através da Tabela 6, pode-se verificar altos valores de CVs entre os ensaios que trataram lixiviado bruto e tratado. A variação foi muito maior entre os lixiviados brutos, chegando até 79% de variação na DQO e de Cor aparente. Estas diferenças de concentrações provavelmente ocorreram devido a épocas de seca e chuva na região, o que contribuiu para a modificação das características iniciais do lixiviado, visto que o mesmo foi coletado em datas diferentes. A chuva em contato com o lixiviado bruto tem mais interferência do que em contato com o lixiviado tratado, visto que o tratado está mais estável por encontra-se em lagoas, em contraponto, o lixiviado bruto não passou por tratamento nenhum, sendo diluído pela chuva.

Os ensaios 1C e 2A, que trataram lixiviado bruto, ocorreram após uma semana de chuvas no município de São Leopoldo e tiveram os menores valores iniciais para os parâmetros analisados no lixiviado. Já o ensaio 3C possuiu concentrações diferentes dos ensaios 3A e 3B possivelmente por ter ficado armazenado por mais tempo antes do seu uso. Os parâmetros DQO, ST, STV, CT, CI, COT e Cor aparente foram menores no 3C do que nos ensaios restantes do seu grupo, além da temperatura ambiente e do lixiviado ser maior no início do ensaio. Provavelmente o ensaio 4C obteve comportamento diferente dos ensaios 4A e 4B pois além de ter sido realizado após 2 meses destes, o lixiviado do ensaio 4C foi coletado em outra data.

Essa variação dos parâmetros iniciais reforça a dificuldade da escolha do tipo de tratamento de lixiviados de aterros sanitários. A mesma dificuldade verifica-se para o desenvolvimento de pesquisas, mesmo o lixiviado sendo coletado no mesmo local e ano de

operação do aterro. Ainda assim, entende-se que esta é a forma mais próxima possível de estudar-se o comportamento de sistemas de tratamento de lixiviados, sendo a passagem adequada da escala piloto para a real. Na continuidade desse trabalho, pesquisas em escala de bancada serão comparadas com esses resultados e o fator variabilidade das características do lixiviado empregado é fundamental para as comparações.

Analisando os dados, pode-se inferir que tanto o lixiviado bruto como o tratado por lagoas possui características recalcitrantes se analisada a relação DBO/DQO, a qual variou de 0,087 a 0,318. A maior parte da amostra do lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente de aterro sanitário de 2 anos e 9 meses de operação, a qual possui um sistema de drenagem de lixiviado executado com colchão de brita e rachões que direcionam o fluxo desse líquido para fora do aterro, funcionando como um filtro anaeróbio horizontal. Souto e Povinelli (2007) indicam que em função das altas temperaturas em países tropicais e no caso de haver esse sistema drenante, o lixiviado pode adquirir características recalcitrantes dentro de um a dois anos em função do que se denomina pré-tratamento *in loco* do lixiviado.

O pH do lixiviado bruto variou de 8,0 a 8,8 e no lixiviado tratado a faixa observada foi de 8,7 a 9,3. Estes valores também demonstram que o aterro já possui características de aterros antigos, visto que na fase ácida, normalmente em aterros novos, o lixiviado costuma apresentar baixos valores de pH, e com o passar do tempo o pH tende a aumentar, sendo que durante a fase metanogênica dos aterros, o pH varia entre 6,5 e 7,5 (IWAI, 2005).

As médias entre os 3 ensaios de cada grupo para o tempo 0h, bem como o desvio padrão e o CV estão descritas nas Tabelas 7, 10, 13 e 16. Naqueles grupos em que um dos ensaios obteve concentrações iniciais diferentes, calculou-se também o CV sem o ensaio que destoava dos demais. A ANOVA do tempo zero do parâmetro COT (tanto entre os 3 ensaios de cada grupo, como entre os 2 ensaios nos grupos em que um ensaio foi retirado) encontra-se após a Tabela de estatística descritiva de cada grupo.

Tabela 7: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 1.

Parâmetro	1A	1B	1C	Média (1A, 1B e 1C)	Desvio Padrão (1A, 1B e 1C)	CV (1A, 1B e 1C)	CV (1A e 1B)
DQO (mg/L)	4127	4769	686	3194	2196	69%	10%
DBO (mg/L)	583	413	218	405	183	45%	24%
DBO/DQO	0,141	0,087	0,318	0,182	0,12	66%	33%
STV (mg/L)	3145	3022	518	2228	1482	67%	3%
COT (mg/L)	1710	1720	265	1232	837	68%	0%
CI (mg/L)	1730	1610	215	1185	842	71%	5%
CT (mg/L)	3440	3330	480	2417	1678	69%	2%
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	14163	13958	2383	10168	6743	66%	1%

Tabela 8: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 1A, 1B e 1C.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2803684,67	2	1401842,336	8784,3677	2,23E-06	9,552094
Dentro dos grupos	478,75125	3	159,58375			
Total	2804163,42	5				

$F > F_{\text{crit}}$ = rejeita-se H_0 , portanto não existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 9: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 1A e 1B.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	100	1	100	0,5	0,552786	18,51282
Dentro dos grupos	400	2	200			
Total	500	3				

$F < F_{\text{crit}}$ = aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 10: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 2.

Parâmetro	2A	2B	2C	Média (2A, 2B e 2C)	Desvio Padrão (2A, 2B e 2C)	CV (2A, 2B e 2C)	CV (2B e 2C)
DQO (mg/L)	416	1845	1740	1333	796	60%	4%
DBO (mg/L)	125	420	252	266	148	56%	35%
DBO/DQO	0,300	0,228	0,145	0,224	0,078	35%	31%
STV (mg/L)	402	1248	1148	832	635	76%	6%
COT (mg/L)	204	675	683	521	274	53%	1%
CI (mg/L)	203	805	807	605	348	58%	0%
CT (mg/L)	407	1480	1490	1126	622	55%	0%
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	2014	4882	4742	3879	1617	42%	2%

Tabela 11: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 2A, 2B e 2C.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	301081,8305	2	150540,9153	11333,02	1,52E-06	9,552094
Dentro dos grupos	39,85015	3	13,28338333			
Total	301121,6807	5				

$F > F_{\text{crit}} =$ rejeita-se H_0 , portanto não existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 12: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 2B e 2C.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	64,8025	1	64,8025	3,256235	0,212917	18,51282
Dentro dos grupos	39,8021	2	19,90105			
Total	104,6046	3				

$F < F_{\text{crit}} =$ aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 13: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 3.

Parâmetro	3A	3B	3C	Média (3A, 3B e 3C)	Desvio Padrão (3A, 3B e 3C)	CV (3A, 3B e 3C)	CV (3A e 3B)
DQO (mg/L)	3150	3160	2886	3065	155	5%	0%
DBO (mg/L)	349	340	568	419	129	31%	2%
DBO/DQO	0,111	0,108	0,197	0	0	36%	2%
STV (mg/L)	1947	2037	1890	1958	74	4%	3%
COT (mg/L)	1125	1152	1027	1101	59	5%	2%
CI (mg/L)	830	808	698	779	71	9%	2%
CT (mg/L)	1960	1960	1720	1880	139	7%	0%
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	9131	9404	8850	9128	277	3%	2%

Tabela 14: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 3A, 3B e 3C.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	17342,52	2	8671,26	307,3053	0,000339	9,552094
Dentro dos grupos	84,65125	3	28,21708			
Total	17427,17	5				

$F > F_{\text{crit}} =$ rejeita-se H_0 , portanto não existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 15: Anova para o COT no tempo 0h entre os ensaios 3A e 3B.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	729	1	729	36,45	0,026355	18,51282
Dentro dos grupos	40	2	20			
Total	769	3				

$F > F_{\text{crit}} =$ rejeita-se H_0 , portanto não existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 16: Estatística Descritiva para o tempo 0h do Grupo 4.

Parâmetro	4A	4B	4C	Média (4A, 4B e 4C)	Desvio Padrão (4A, 4B e 4C)	CV (4A, 4B e 4C)	CV (4A e 4B)
DQO (mg/L)	3014	2885	1531	2477	821	33%	3%
DBO (mg/L)	457	283	285	342	100	29%	33%
DBO/DQO	0,152	0,099	0,186	0,145	0,044	30%	30%
STV (mg/L)	2046	2049	1060	1718	570	33%	0%
COT (mg/L)	1110	1120	650	960	269	28%	1%
CI (mg/L)	680	550	570	600	70	12%	15%
CT (mg/L)	1790	1670	1220	1560	300	19%	5%
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	9701	10574	4700	8325	3170	38%	6%

Tabela 17: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 4A, 4B e 4C.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	288553,8679	2	144276,9	306,2914	0,00034	9,552094
Dentro dos grupos	1413,1341	3	471,0447			
Total	289967,002	5				

$F > F_{\text{crit}}$ = rejeita-se H_0 , portanto não existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 18: Anova para o parâmetro COT no tempo 0h entre os ensaios 4A e 4B.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	95,746225	1	95,74622	0,164475	0,72434	18,51282
Dentro dos grupos	1164,26605	2	582,133			
Total	1260,012275	3				

$F < F_{\text{crit}}$ = aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Analisando as tabelas de estatística descritiva, observa-se uma diminuição no valor do CV quando os ensaios 1C, 2A, 3C e 4C são retirados dos seus respectivos grupos. O CV apenas foi maior que 20% para a análise de DBO e para a relação DBO/DQO. Este valor foi aceito visto a complexidade de interferentes nos resultados oriundos de testes de DBO verificado na literatura, além do teste ter sido realizado em duplicata.

Através das tabelas de análise de variância para o parâmetro COT, pode-se verificar que houve diferença significativa ($F_{\text{calc}} > F_{\text{crit}}$) ao nível de confiança de 95% quando os quatro ensaios dos grupos 1, 2, 3 e 4 foram considerados. Já quando os ensaios 1C, 2A e 4C foram desconsiderados, não houve diferença significativa ($F_{\text{calc}} < F_{\text{crit}}$) entre o tempo zero dos grupos para o parâmetro COT, ao nível de significância de 95%. Porém, no grupo 3, quanto não foi considerado o ensaio 3C, também foi constatada diferença significativa entre o tempo zero para o parâmetro COT, ao nível de confiança de 95%. Mesmo

assim, decidiu-se considerar os ensaios 3A e 3B pelos CVs resultarem em menor que 3% para todos os parâmetros no tempo zero.

Após esta análise, decidiu-se formar novos grupos. Os ensaios considerados para o comparativo entre grupos estão grifados na Figura 16.

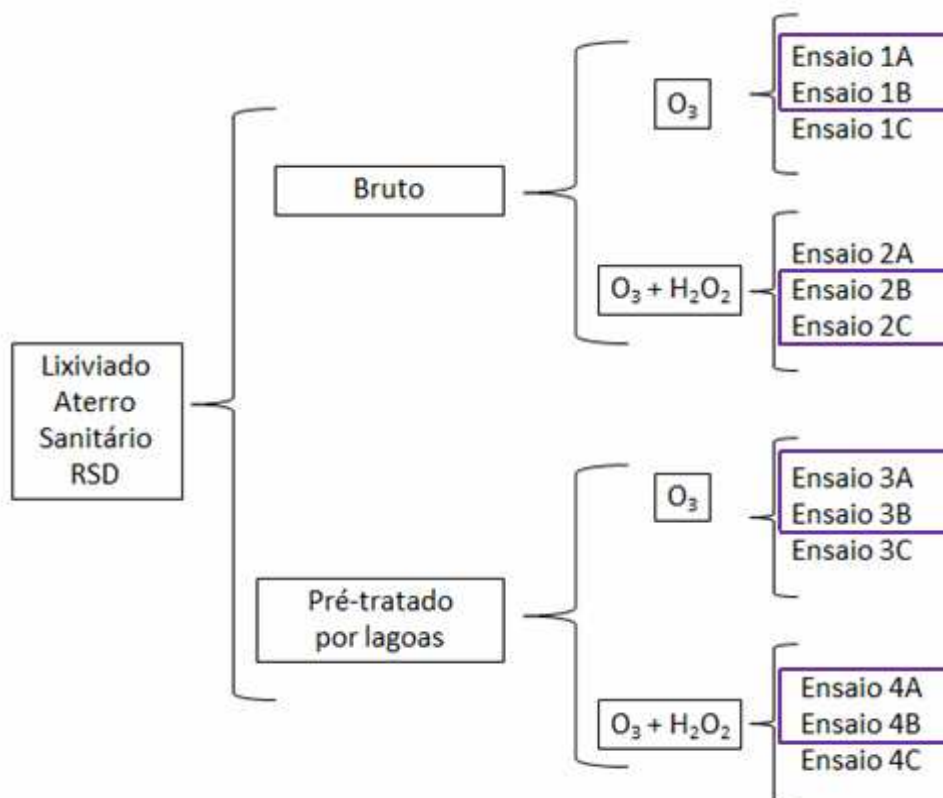


Figura 16: Demonstração dos ensaios a serem considerados para análise individual e entre os grupos.

5.2 COMPORTAMENTO DOS GRUPOS

As Figuras 17, 18, 19 e 20 demonstram em forma de gráfico como se comportaram a média entre os ensaios considerados de cada grupo para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI durante os tempos monitorados. Nos gráficos também constam linha de tendência polinomial de segunda ordem para os parâmetros DQO e COT, sendo que todas tiveram R^2 superior a 0,97. Cabe ressaltar que a escala do eixo y não é a mesma em todos os gráficos, ela foi mudada para melhor visualização do comportamento dos parâmetros, sendo o valor máximo de 5000 mg/L para o Grupo 1, 2000 mg/L para o Grupo 2 e 3500 mg/L para os Grupos 3 e 4.

Após cada gráfico, consta uma tabela dos valores médios iniciais (0h) e finais (96h) de cada grupo e a remoção alcançada para os parâmetros monitorados. Nos apêndices

dessa dissertação encontram-se tabelas completas de todos os valores, incluindo o desvio padrão e o CV para cada tempo e parâmetro. Os dados dos ensaios tirados dos grupos também estão nos apêndices.

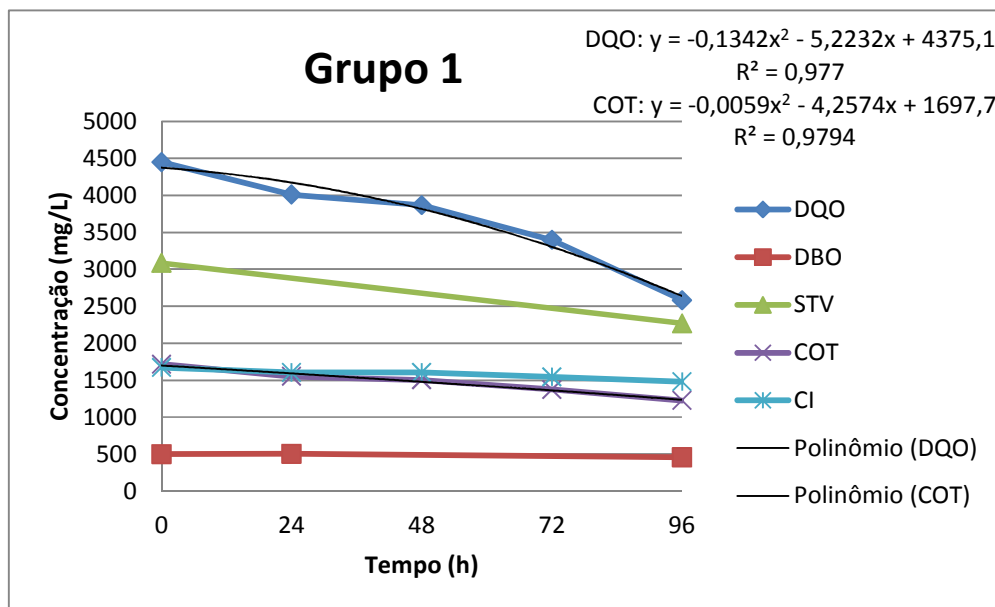


Figura 17: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 1A e 1B (Grupo 1).

Tabela 19: Concentrações médias iniciais e finais e remoção dos Ensaios 1A e 1B (Grupo 1) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	4448	498	0,114	3084	1715	1670	3385	14061
96	2582	457	0,179	2269	1225	1480	2705	1152
Remoção	42%	8%		26%	29%	11%	20%	92%

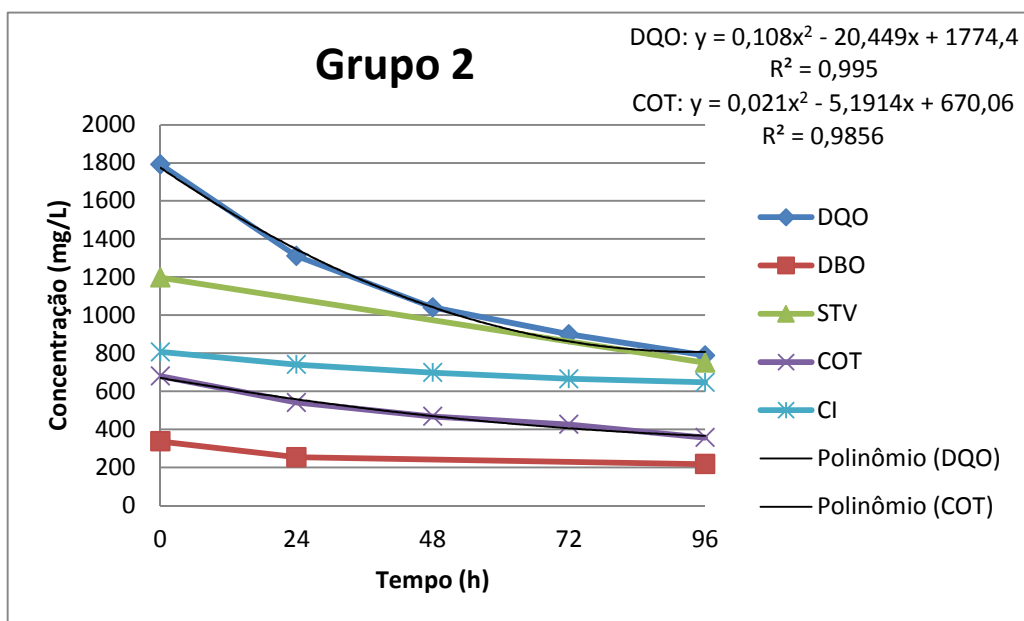


Figura 18: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 2B e 2C (Grupo 2).

Tabela 20: Concentrações médias iniciais e finais e remoção dos Ensaios 2B e 2C (Grupo 2) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	1792	336	0,187	1198	679	806	1485	4812
96	788	217	0,275	750	356	647	1002	110
Remoção	56%	35%		37%	48%	20%	32%	98%

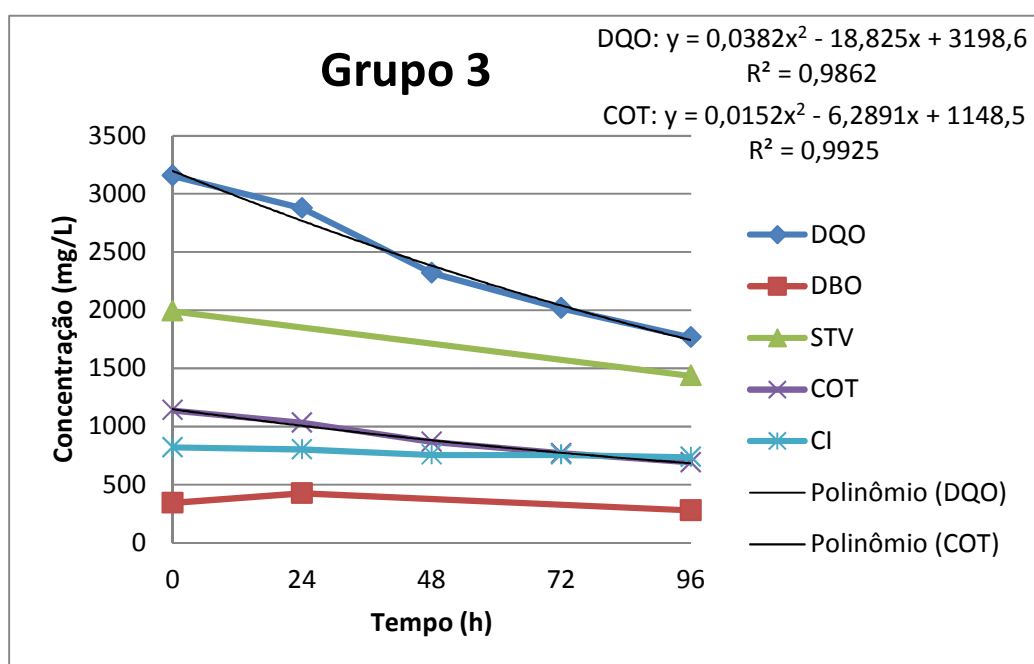


Figura 19: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 3A e 3B (Grupo 3).

Tabela 21: Concentrações médias iniciais e finais dos Ensaios 3A e 3B (Grupo 3) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	3155	344	0,110	1992	1139	819	1960	9268
96	1766	279	0,160	1435	729	736	1465	450
Remoção	44%	19%		28%	36%	10%	20%	95%

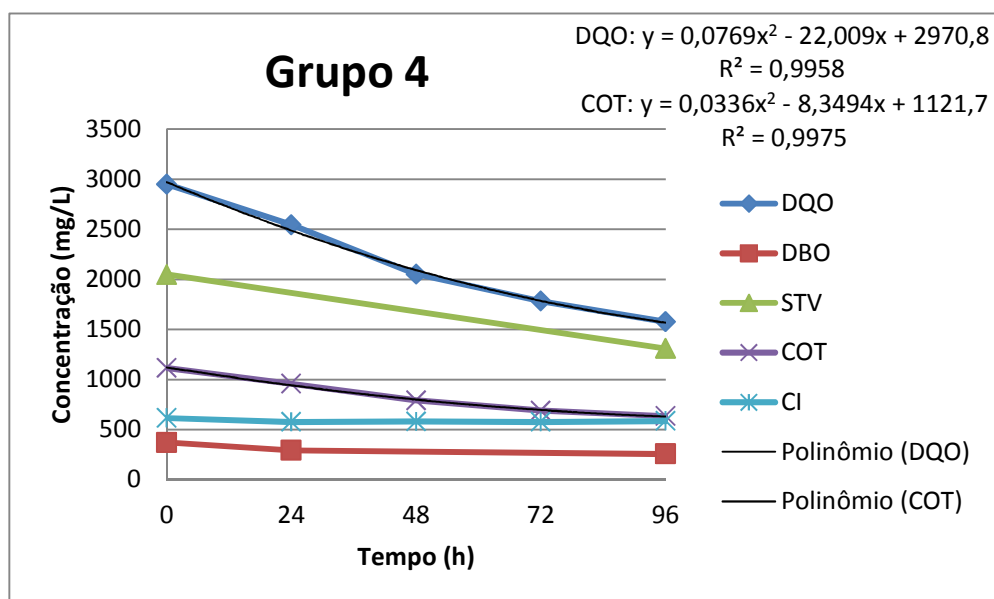


Figura 20: Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para os Ensaios 4A e 4B (Grupo 4).

Tabela 22: Concentrações médias iniciais e finais dos Ensaios 4A e 4B (Grupo 4) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	2949	370	0,125	2047	1115	615	1730	10138
96	1575	256	0,162	1309	634	584	1220	270
Remoção	47%	31%		36%	43%	5%	29%	97%

Os parâmetros iniciais do Grupo 1 correspondem a lixiviado bruto, mesmo a relação DBO/DQO sendo baixa (0,114). O CI e o COT iniciaram com concentrações próximas neste grupo, sendo que obteve-se uma maior remoção de COT do que de CI, quando esperava-se que a parte inorgânica (CI) tivesse melhores remoções com o uso do ozônio pelo fato de os processos químicos de tratamento serem mais indicados para remoção de inorgânicos, visto sua maior eficiência para os parâmetros relacionados. A relação DBO/DQO do Grupo 1 teve um aumento de 0,114 para 0,179, o que indica que o lixiviado continua com características recalcitrantes.

O Grupo 2, apesar de tratar lixiviado bruto, iniciou com os menores valores para todos os parâmetros, com exceção do CI, o qual iniciou maior que o COT. Este Grupo foi o que obteve os melhores percentuais de remoção para todos os parâmetros se comparado aos outros grupos. Isso pode ter ocorrido justamente pelo tempo zero ter as menores concentrações de todos os parâmetros (menos o CI) se comparado aos outros grupos – o que de fato faz com que o tratamento químico seja mais eficiente, bem como os valores de CI comecem maiores que o COT, o que também indicaria um tratamento químico ao lixiviado. Porém, a remoção de COT foi maior que a de CI em 96 horas. A relação DBO/DQO deste grupo aumentou de 0,187 para 0,275.

Já no Grupo 3 e no Grupo 4, o COT iniciou maior que o CI, o que não era esperado, visto o lixiviado utilizado nestes grupos já ser tratado biologicamente, o que também pode indicar que o processo de lagoas não está reduzindo a carga orgânica, fazendo com que esta continue maior que a inorgânica. Além da eficiência de remoção de CI ser menor que nos Grupos 1 e 2, esta eficiência foi muito baixa (10% para Grupo 3 e 5% para Grupo 4), quando esperava-se uma alta eficiência visto o tratamento químico ser indicado tanto para lixiviados tratados biologicamente, como para remoção de compostos recalcitrantes. A relação DBO/DQO final destes grupos também foi menor do que a dos grupos 1 e 2.

Nos ensaios que utilizaram peróxido de hidrogênio (Grupo 2 e 4), não foi detectado peróxido residual.

Aumento da DBO só foi observado no ensaio 1B. Nos outros ensaios, não ocorreu aumento da DBO e sim uma remoção deste parâmetro, Isto poderia indicar que não houve aumento da biodegradabilidade do lixiviado e que o POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, até porque a relação DBO/DQO teve um leve aumento em todos os ensaios, permanecendo abaixo de 0,5 (com exceção do ensaio 1C). Sendo assim, o processo sugere um tratamento posterior químico ao invés de biológico. Porém deve-se considerar que em todos os grupos a remoção de DBO foi baixa se comparada a de DQO e COT. A menor remoção de DBO também pode ser interpretada como aumento da biodegradabilidade do lixiviado.

Já o parâmetro Cor Aparente, indicativo indireto de matéria orgânica recalcitrante, obteve altas remoções: 92% para o Grupo 1; 98% para o Grupo 2; 95% para o Grupo 3; 97% para o Grupo 4; 98% para o ensaio 3C e 99% para o ensaio 4C. Todas foram acima de 90%, o que vai de encontro com Wu et al (2004), que relatam que os processos de tratamento que

utilizam ozônio removem em média 90% da cor do lixiviado. Estas porcentagens de remoção de cor aparente pode atribuir alta eficiência do sistema para remoção de matéria orgânica recalcitrante, mas estes dados não vão de encontro às baixas remoções de CI (11%, 20%, 10% e 5% para os grupos 1, 2, 3 e 4, respectivamente). Os resultados obtidos foram semelhantes ao de Ramirez e Velásquez (2004), os quais através de 0,3 mg O₃/mg DQO conseguiram eliminar a cor do lixiviado, sendo que o volume de lixiviado tratado foi de apenas 1L. Considerando que os resultados de remoção de cor aparente foram superiores a 90% e o volume de lixiviado tratado de 460L, pode-se considerar que o sistema foi eficiente para este parâmetro. Os mesmos autores, ao aplicar 1,7 mg O₃/mg DQO, conseguiram uma remoção de 67% de DQO.

O parâmetro STV acompanhou o comportamento dos outros parâmetros de matéria orgânica. Foram obtidas remoções maiores (aproximadamente 10% a mais) nos grupos 2 e 4, os quais adicionaram peróxido de hidrogênio ao ozônio.

Pode-se verificar que a relação DQO/COT foi menor que 3 para todos os ensaios realizados após ozonização (G1 = 2,1; G2 = 2,2; G3 = 2,6; G4 = 2,5), como relatam Ehrig e Robinson (2010). Apesar de Wu et al (2004) relatarem que a remoção de COT é limitada mesmo com altas doses de ozônio, aplicando 29 mg O₃/L, as remoções obtidas nesta dissertação variaram de 29 a 66% para este parâmetro. Os autores conseguiram remoção de apenas 15% de COT aplicando 1200 mg O₃/L e tratando 4L de lixiviado.

As remoções de DQO encontradas para os grupos foram: 42% para o Grupo 1; 56% para o Grupo 2; 44% para o Grupo 3 e 47% para o Grupo 4. Cabe ressaltar que os ensaios 1C e 2A (não englobados nos grupos pelo comportamento diferente e por serem realizados com lixiviado diluído por chuva) tiveram as maiores remoções: 88 e 73% respectivamente. Estas remoções ficaram na faixa de remoção de 20-50% indicada por Amokrane, Comel e Veron (1997) no caso do uso de oxidantes no tratamento de lixiviado em aterros sanitários.

Os resultados encontrados foram maiores que os relatados por Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr (2004), sendo que estes autores trataram uma quantidade menor que 460 L (100 L) de lixiviado através de coagulação, floculação e ozonização e utilizaram uma concentração maior de O₃ (3g O₃/L). As maiores remoções de DQO e cor obtidas foram de 48 e 87% respectivamente.

Também foram alcançados remoções de DQO maiores do que as do estudo de Tizaoui et al. (2007), os quais observaram aumento da eficiência de ozônio ao tratar 150 mL de lixiviado quando peróxido de hidrogênio (2000 mg/L) foi adicionado ao processo. Os autores relataram que o uso de ozônio (800 mg O₃/L) sozinho alcançou uma remoção de DQO de 27% após 60 minutos de ozonização, enquanto que a combinação de O₃ e H₂O₂ aumentou a remoção de DQO para 48%.

Comparando a esse estudo, entre os ensaios que utilizaram apenas O₃, todas as remoções de DQO foram superiores a 27% (G1, G3, 1C e 3C), alcançando até 88% de remoção de DQO e quanto às remoções com uso de O₃ + H₂O₂, todas foram semelhantes ou maiores que 48% (G2, G4, 2A e 4C), chegando até 73% de remoção. Cabe salientar que, apesar do tempo de detenção de Tizaoui et al (2007) ser menor que o do estudo (60 minutos para 96 horas), o volume de lixiviado tratado aqui foi maior (460L para 150 mL) e a concentração de ozônio menor (29 mg O₃/L para 800 mg O₃/L).

Os resultados nesse estudo também foram melhores do que aqueles apresentados por Cortez et al. (2010), os quais trataram, com uma dose de 112 mg O₃/L, 1 L de lixiviado já tratado biologicamente (DQO inicial de 743 mg/L e COT inicial de 284 mg/L). Houve ajuste de pH para 7 e o tempo de contato foi de 60 minutos. As eficiências máximas de remoção de DQO foram de 30% e de COT de 21%, enquanto que o Grupo 1 e o Grupo 3 obtiveram 42% e 44% de remoção de DQO e 29 e 36% de remoção de COT, respectivamente. Cabe salientar que as concentrações iniciais tanto de DQO como de COT foram superiores a dos autores nos Grupos 1 e 3 (4448 mg/L e 3155 mg/L de DQO e 1715 mg/L e 1139 mg/L de COT, respectivamente).

Cortez et al. (2010) também adicionaram peróxido de hidrogênio a 200, 400 e 600 mg/L e observaram que as eficiências de remoção aumentaram se comparado ao uso único de ozônio. Conforme a concentração de peróxido aumentou, as remoções também aumentaram: DQO: 47, 57 e 63%; COT: 38, 50 e 53%, respectivamente. Já estas remoções ficaram próximas as remoções do Grupos 2 e Grupo 4, os quais adicionaram 1000 mg/L de H₂O₂ aos 460 L de lixiviado tratados com 29 mg O₃/L: 56 e 47% de DQO e 48 e 43% de COT, respectivamente. Isto pode indicar que, neste caso, ampliando-se a escala de tratamento 460 vezes e utilizando concentrações próximas de O₃ e H₂O₂, os resultados podem ser semelhantes, mesmo as concentrações de entrada sendo maiores (G2: 1792 mg/L de DQO e 679 mg/L COT; G4: 2949 mg/L de DQO e 1115 mg/L de COT).

As altas remoções de DQO observadas nos ensaios, se comparado a outros estudos, podem ter ocorrido pelo pH básico (entre 8,0 e 9,5) dos ensaios. Goi, Veressinina e Trapido (2009) indicam que altas remoções de DQO em meio básico podem ocorrer devido a ambas reações diretas da molécula de ozônio, com os suscetíveis constituintes presentes no lixiviado e as reações elevadas de radicais de hidroxila reativos que se formam quando o ozônio se decompõe em solução. Os autores trataram 0,3 L de lixiviado por 240 minutos com dose de O₃ de 42 mg O₃/L e variaram o pH inicial de 4,5; 8,1 e 11, obtendo remoções de 24, 29 e 41% de DQO respectivamente. Utilizando concentração um pouco menor que estes autores e sem ajuste do pH inicial, obteve-se remoções de DQO superiores a 41% nos ensaios realizados nesta dissertação.

No entanto, Bila et al. (2005) conseguiram remoção máxima de 84% de DQO, sendo que a DQO inicial era de 3063 mg/L (semelhante a DQO inicial do Grupo 3: 3155 mg/L) para uma dosagem de 3000 mg O₃/L. A remoção de Bila et al (2005) foi muito maior que a do Grupo 3 (43%), porém deve-se considerar que, além da concentração de ozônio ser maior no estudo de Bila et al (2005), apenas 1 L de lixiviado foi tratado. Os 88% de remoção de DQO obtida no ensaio 1C decorreu de uma DQO inicial baixa: 686 mg/L.

Os dados obtidos nesse trabalho e um resumo das remoções obtidas dos trabalhos citados está no Quadro 2. Através dos trabalhos estudados, pode-se verificar que os resultados de remoções foram bons e muitas vezes superiores a outros autores, mesmo o volume de lixiviado tratado ser elevado (460 L) e a concentração de ozônio ser menor (29 mg O₃/L).

Quadro 2: Resumo de resultados obtidos quanto a relação DBO/DQO de outros autores.

AUTOR	TRATAMENTO	VOLUME TRATADO	DADOS EXPERIMENTO	REMOÇÕES
Esse Trabalho	O ₃	460 L	29 mg O ₃ /L	44% DQO 36% COT 95% Cor
			96 h	
	O ₃ + H ₂ O ₂		1000 mg H ₂ O ₂ /L	56% DQO 48% COT 98% Cor
Ramirez e Velásquez (2004)	Coagulação + O ₃	1 L	1,7 mg O ₃ /mg DQO	67% DQO
			0,3 mg O ₃ / mg DQO	100 % Cor
			120 min	
Wu et al. (2004)	O ₃	4 L	1200 mg O ₃ /L	15% COT
Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr (2004)	Coagulação, floculação + O ₃	100 L	3000 mg O ₃ /L	48% DQO
				87% Cor
Tizaoui et al (2007)	O ₃	150 mL	800 mg O ₃ /L	27% DQO
			60 min	
	O ₃ + H ₂ O ₂		2000 mg/L de H ₂ O ₂	48% DQO
Cortez et al. (2010)	Biológico + O ₃ + H ₂ O ₂	1 L	112 mg O ₃ /L	30 % DQO
				21 % COT
			200, 400 e 600 mg H ₂ O ₂ /L	47, 57 e 63% DQO
		60 min	38, 50 e 53% COT	
Goi, Veressinina e Trapido (2009)	O ₃	0,3 L	42 mg O ₃ /L	24, 29, 41% DQO
			240 min	
			pH = 4,5; 8,1; 11	
Bila et al. (2005)	Fís-Quím + O ₃	1 L	3000 mg O ₃ /L	84% DQO

Para analisar e comparar a eficiência de remoção de todos os ensaios, a Tabela 23 mostra todas as eficiências obtidas após 96 horas para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para todos os ensaios. A respectiva média da eficiência de remoção entre os ensaios também foi calculada e está descrita na Tabela 23. A Figura 21 demonstra estes dados em forma de gráfico, para melhor visualização.

Tabela 23: Remoção (%) para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para todos os ensaios.

Oxidante	Ensaio	DQO	DBO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
Ozônio	1A	33	25	31	32	12	22	92
	1B	50	-16	22	25	11	18	91
	1C	88	66	45	66	10	40	48
	3A	40	30	24	30	9	22	95
	3B	48	8	32	41	11	29	95
	3C	42	41	28	10	3	25	98
	Média		50	26	30	34	9	26
Ozônio + Peróxido de hidrogênio	2A	73	60	38	41	17	29	63
	2B	57	41	37	51	16	32	98
	2C	55	25	38	44	23	33	97
	4A	45	41	36	41	6	27	96
	4B	49	14	37	45	4	32	98
	4C	54	40	34	44	14	30	99
	Média		56	37	37	44	13	31

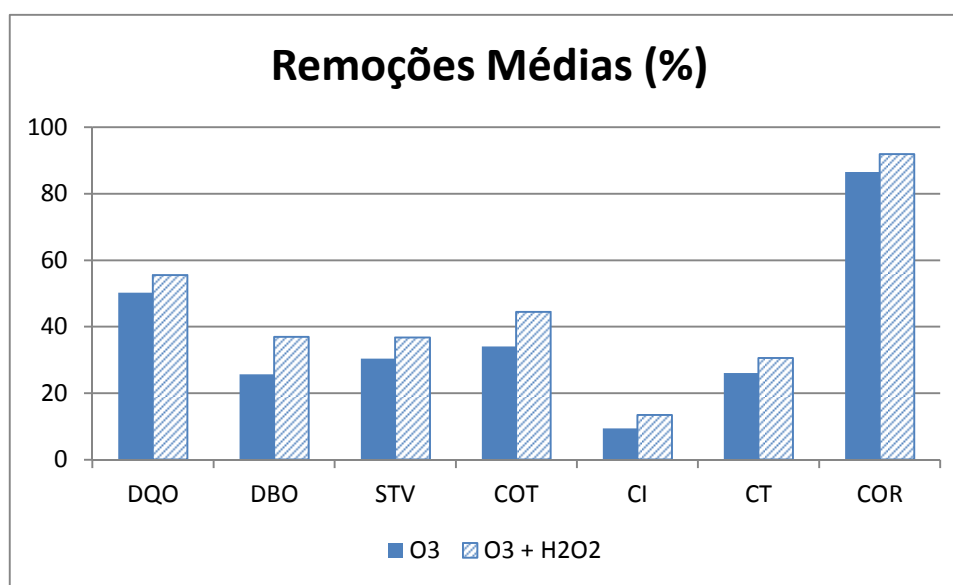


Figura 21: Médias das eficiências de remoção para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente.

Analisando a Tabela 23 e a Figura 21, pode-se observar que a adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio aumentou a eficiência de remoção para todos os parâmetros analisados. Pode-se verificar que os ensaios que trataram lixiviado diluído (1C e 2A) tiveram as maiores eficiências de remoção para todos os parâmetros, exceto para cor aparente (pelo fato da diluição já diminuir a concentração inicial de cor). Se analisadas as remoções obtidas entre os ensaios que pertenceram aos grupos, não houve muita variação da eficiência de remoção entre eles. Alta variação entre as eficiências somente pode ser observada para o

parâmetro DBO, o qual pode variar por interferências na análise e será melhor discutido posteriormente.

A fim de verificar se houve diferença significativa entre as remoções dos ensaios que trataram lixiviado com ozônio e dos ensaios que adicionaram peróxido de hidrogênio ao ozônio no tratamento, uma anova entre as remoções de COT e DQO também foi realizada, as quais estão descritas na Tabela 24 e na Tabela 25. Optou-se por fazer anova das remoções e não das concentrações finais dos parâmetros, visto que os ensaios começaram com concentrações diferentes, e conseqüentemente, também terminarem com concentrações diferentes.

Tabela 24: Anova entre os percentuais de remoção de DQO entre os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	85,33333	1	85,33333	0,360919	0,561365	4,964603
Dentro dos grupos	2364,333	10	236,4333			
Total	2449,667	11				

$F < F_{\text{crit}} = \text{aceita-se } H_0$, portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 25: Anova entre os percentuais de remoção de COT entre os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	320,3333333	1	320,3333	1,762656	0,213803	4,964603
Dentro dos grupos	1817,333333	10	181,7333			
Total	2137,666667	11				

$F < F_{\text{crit}} = \text{aceita-se } H_0$, portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Apesar da adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio ter aumentado a eficiência de remoção para todos os parâmetros analisados, como demonstra a Tabela 23 e a Figura 21, esta diferença não foi significativa ($F_{\text{calc}} < F_{\text{crít}}$) ao nível de significância de 95%, como constam na Analisando a Tabela 23 e a Figura 21, pode-se observar que a adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio aumentou a eficiência de remoção para todos os parâmetros analisados. Pode-se verificar que os ensaios que trataram lixiviado diluído (1C e 2A) tiveram as maiores eficiências de remoção para todos os parâmetros, exceto para cor aparente (pelo fato da diluição já diminuir a concentração inicial de cor). Se analisadas as remoções obtidas entre os ensaios que pertenceram aos grupos, não houve muita variação da eficiência de remoção entre eles. Alta variação entre as eficiências somente pode ser observada para o parâmetro DBO, o qual pode variar por interferências na análise e será melhor discutido posteriormente.

A fim de verificar se houve diferença significativa entre as remoções dos ensaios que trataram lixiviado com ozônio e dos ensaios que adicionaram peróxido de hidrogênio ao ozônio no tratamento, uma anova entre as remoções de COT e DQO também foi realizada, as quais estão descritas na Tabela 24 e na Tabela 25. Optou-se por fazer anova das remoções e não das concentrações finais dos parâmetros, visto que os ensaios começaram com concentrações diferentes, e conseqüentemente, também terminarem com concentrações diferentes.

Tabela 24 Tabela 24 e Tabela 25 (exemplificado aqui pelos parâmetros DQO e COT). Assim, pode-se inferir que não há necessidade de adicionar peróxido de hidrogênio ao tratamento, pelo fato do uso deste reagente acrescentar custos ao sistema de tratamento. Cabe ressaltar que o uso apenas de peróxido de hidrogênio não é possível, visto a necessidade de adição de ativadores para produção da taxa de radical requerida.

Goi, Veressinina e Trapido (2009) também não indicam a adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio para tratamento de lixiviado, visto que em seu estudo não houve aumento da remoção de DQO e nem aumento da biodegradabilidade do lixiviado. Além disso, o peróxido também não aumentou a mineralização de carbono orgânico.

Para comparar se o lixiviado de entrada (bruto ou tratado por lagoas) e se o tipo de operação (O_3 ou $O_3 + H_2O_2$) usado tiveram efeitos diferentes no andamento dos ensaios em todos os tempos de amostragem para os parâmetros de DQO, DBO, COT e Cor Aparente, outra análise estatística foi realizada (modelo linear geral – medidas repetidas). Os resultados encontram-se na Tabela 26, Tabela 27, Tabela 28 e Tabela 29.

Tabela 26: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro DQO.

Fonte	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Média Quadrática	F	Sig.
Interceptação	216159424,267	1	216159424,267	38,810	,000
Lixiviado	2279160,600	1	2279160,600	,409	,540
Operação	19137683,267	1	19137683,267	3,436	,101
Lixiviado * Operação	4760166,667	1	4760166,667	,855	,382
Erro	44557680,400	8	5569710,050		

Tabela 27: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro DBO.

Fonte	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Média Quadrática	F	Sig.
Interceptação	3448449,000	1	3448449,000	79,738	,000
Lixiviado	10472,111	1	10472,111	,242	,636
Operação	143136,111	1	143136,111	3,310	,106
Lixiviado * Operação	9280,111	1	9280,111	,215	,656
Erro	345977,333	8	43247,167		

Tabela 28: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro COT.

Fonte	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Média Quadrática	F	Sig.
Interceptação	34464744,600	1	34464744,600	42,191	,000
Lixiviado	127328,267	1	127328,267	,156	,703
Operação	2584205,067	1	2584205,067	3,164	,113
Lixiviado * Operação	869288,067	1	869288,067	1,064	,332
Error	6534952,000	8	816869,000		

Tabela 29: Efeitos entre lixiviado de entrada e tipo de operação para o parâmetro Cor Aparente.

Fonte	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Média Quadrática	F	Sig.
Interceptação	5,429E8	1	5,429E8	33,505	,000
Lixiviado	1088645,400	1	1088645,400	,067	,802
Operação	90189464,067	1	90189464,067	5,566	,046
Lixiviado * Operação	41543424,600	1	41543424,600	2,564	,148
Erro	1,296E8	8	16204003,467		

Observando a Tabela 26, a Tabela 27 e a Tabela 28, verifica-se que não houve diferença significativa tanto para o tipo de lixiviado de entrada (bruto ou tratado), assim como também não para o tipo de operação (O_3 ou $O_3 + H_2O_2$) nos ensaios para os parâmetros DQO, DBO e COT ($\alpha > 0,05$). Já para cor aparente, através da Tabela 29 verifica-se que não houve diferença significativa para o tipo de lixiviado de entrada ($\alpha > 0,05$), mas houve diferença significativa entre o tipo de operação ($\alpha < 0,05$).

Finalmente, buscando avaliar o comportamento e possível influência dos parâmetros entre eles, correlações de Pearson foram realizadas, considerando todos os ensaios. O resultado destas correlações está na Tabela 30.

Tabela 30: Correlações de Pearson entre os parâmetros.

		DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
DQO	Pearson Correlation	1	,481**	-,313*	,378**	,986**	,845**	,942**	,771**
	Sig. (2-tailed)		,000	,015	,003	,000	,000	,000	,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
DBO	Pearson Correlation	,481**	1	,329*	,669**	,478**	,370**	,437**	,641**
	Sig. (2-tailed)	,000		,010	,000	,000	,004	,000	,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
DBO/DQO	Pearson Correlation	-,313*	,329*	1	,188	-,310*	-,277*	-,301*	-,014
	Sig. (2-tailed)	,015	,010		,151	,016	,032	,019	,914
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
STV	Pearson Correlation	,378**	,669**	,188	1	,397**	,325*	,372**	,531**
	Sig. (2-tailed)	,003	,000	,151		,002	,011	,003	,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
COT	Pearson Correlation	,986**	,478**	-,310*	,397**	1	,894**	,974**	,745**
	Sig. (2-tailed)	,000	,000	,016	,002		,000	,000	,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
CI	Pearson Correlation	,845**	,370**	-,277*	,325*	,894**	1	,972**	,562**
	Sig. (2-tailed)	,000	,004	,032	,011	,000		,000	,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
CT	Pearson Correlation	,942**	,437**	-,301*	,372**	,974**	,972**	1	,673**
	Sig. (2-tailed)	,000	,000	,019	,003	,000	,000		,000
	N	60	60	60	60	60	60	60	60
Cor Aparente	Pearson Correlation	,771**	,641**	-,014	,531**	,745**	,562**	,673**	1
	Sig. (2-tailed)	,000	,000	,914	,000	,000	,000	,000	
	N	60	60	60	60	60	60	60	60

** . Correlação é significativa ao nível de 0.01 (2-tailed).

* . Correlação é significativa ao nível de 0.05 (2-tailed).

Através da Tabela 30 verifica-se que há correlações positivas (relação diretamente proporcional ao nível de significância de 0,05%) entre DQO e DBO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente, o que era esperado entre todos os parâmetros indicativos de matéria orgânica. Existem também correlação negativa (relação inversamente proporcional ao mesmo nível de significância) entre DQO e DBO/DQO. Igualmente para os demais parâmetros, essa análise pode ser feita, conforme Tabela 30. Ainda assim, as correlações fortes são as indicadas em negrito na tabela, por terem resultado em correção de Pearson próxima a 1 (>0,900, aqui considerado), ou seja: DQO x COT; DQO x CT; CI x CT e COT x CT. É importante o resultado da correlação entre DQO e COT, inclusive ao nível de significância de 0,01%, pois são parâmetros usuais nos trabalhos na área de Saneamento e nem todos os Grupos de Pesquisa possuem o equipamento para determinação de carbono orgânico total. Os que já possuem (como no nosso caso) começam agora a utilizar esse método e esse resultado comprova a validade dos novos resultados.

Na mesma linha de raciocínio, verifica-se, pelos resultados obtidos nessa pesquisa, a dificuldade dos trabalhos com os parâmetros DBO e STV, esse último trabalhoso e demorado.

5.3 RELAÇÃO DBO/DQO

A relação DBO/DQO é considerada um fator importante durante os sistemas de tratamento de lixiviado. Além de poder indicar o melhor tipo de tratamento deste efluente, pode revelar se houve aumento da biodegradabilidade do mesmo, bem como se houve remoção da parte orgânica, restando neste caso maior teor de compostos recalcitrantes. A Figura 22 demonstra os valores iniciais e finais desta relação em forma de gráfico, o qual está dividido entre os ensaios que trataram lixiviado com ozônio e os ensaios que adicionaram peróxido de hidrogênio ao tratamento.

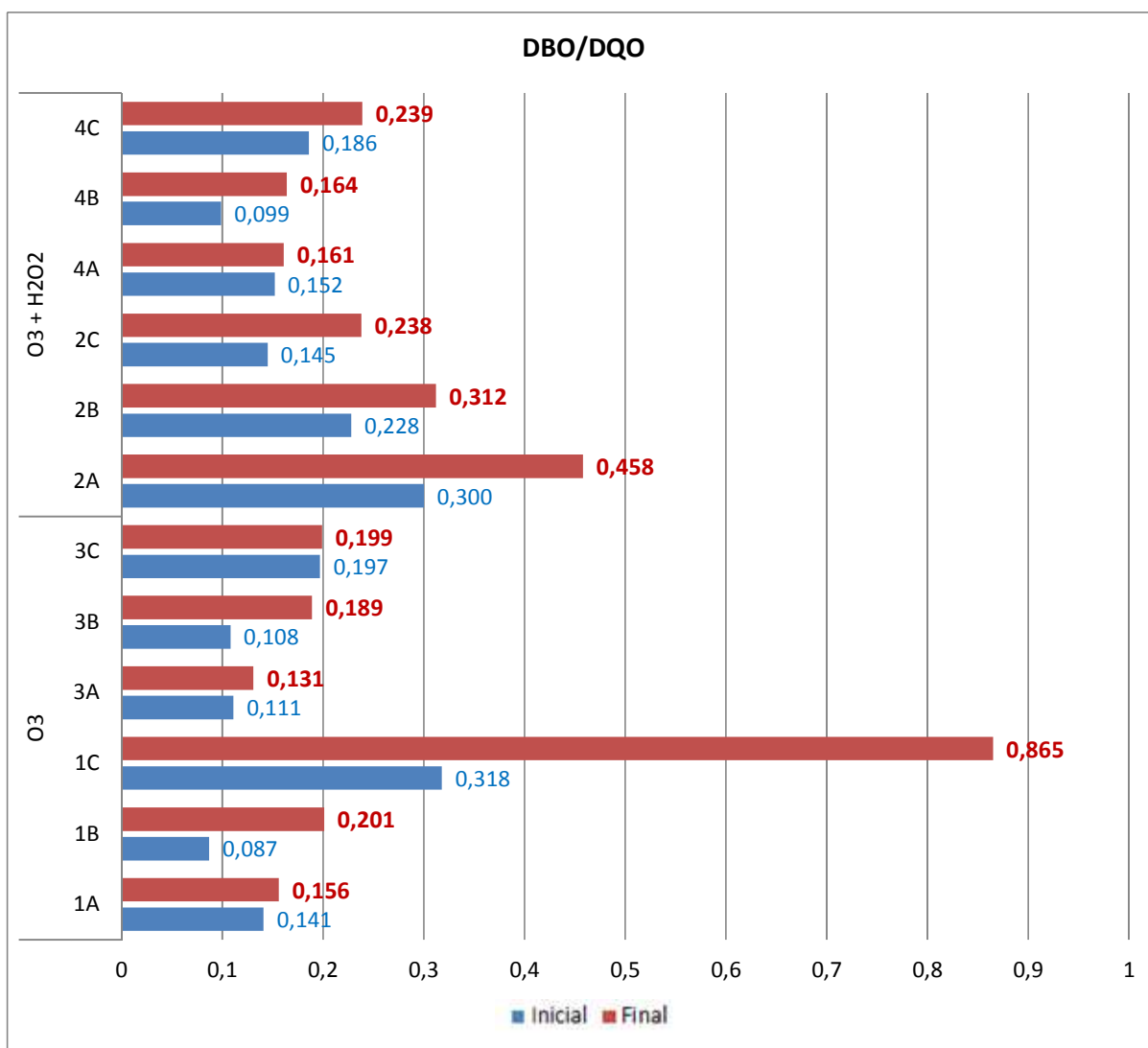


Figura 22: Relação DBO/DQO inicial e final para todos os ensaios.

Analisando a Figura 22, observa-se que a relação DBO/DQO não aumentou conforme esperado para o tratamento químico (POA). Uma relação DBO/DQO acima de 0,4, que é o valor considerado apropriado para um tratamento biológico, só foi alcançada nos

ensaios 1C e 2A, sendo que estes ensaios já começaram com relação DBO/DQO maior que os demais (0,3) e eram lixiviados diluídos pela chuva.

Cortez et al (2010) trataram 1L de lixiviado com características recalcitrantes através de processo biológico e POA (O_3 e $O_3 + H_2O_2$) e, apesar de um aumento significativo na biodegradabilidade, uma relação DBO/DQO acima de 0,4 também não foi alcançada, o que enfatizou as altas propriedades recalcitrantes do lixiviado estudado. Mesmo assim, os autores conseguiram aumento da DBO de 80% com 63 mg O_3/L , 160% com 74 mg O_3/L e 180% com 112 mg O_3/L , com consequente aumento da relação DBO/DQO de 0,03 para 0,06 na maior concentração de O_3 . Após acréscimo de peróxido de hidrogênio, a relação aumentou, sendo a máxima encontrada de 0,17 com 200 mg/L de H_2O_2 .

Marttinen et al. (2002) usaram ozonização após tratamento biológico de lixiviados resistentes e concluíram que a ozonização também teve pouco efeito na biodegradabilidade do lixiviado em estudo, sendo que esta não modificou-se com a dose de ozônio de 0,12 e 0,38 mg O_3/mg DQO. A dose de ozônio utilizada por Marttinen et al. (2002) pode ter sido considerada baixa para o aumento da biodegradabilidade do lixiviado, e o mesmo pode se aplicar a dose usada nesta dissertação (29mg O_3/L), a qual também foi menor que as doses de O_3 utilizadas no estudo de Cortez et al (2010).

Apesar disso, diversos estudos constataram uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado após ozonização, com o consequente aumento da relação DBO/DQO. Ramirez e Velásquez (2004) avaliaram a remoção de orgânicos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitário através de coagulação seguida por ozonização (1,7 mg O_3/mg DQO). O volume de lixiviado tratado foi de 1L. A biodegradabilidade do lixiviado melhorou através de ozonização: os valores de DBO atingiram 265%, e a relação DBO/DQO aumentou de 0,003 para 0,015. Aumentos maiores que este foram alcançados nesta dissertação.

Wu et al. (2004), testando diferentes tipos de POAs com ozônio e tratando 4 L de lixiviado bruto, observaram um aumento significativo na biodegradabilidade do lixiviado através da relação DBO/DQO após a ozonização, a qual aumentou de 0,1 a 0,5 com uma dosagem de ozônio de 1200 mg O_3/L . Percebe-se aqui que, além do pequeno volume tratado, a concentração de ozônio foi maior que a utilizada nos ensaios, por isso a relação possa ter aumentado tanto.

Karrer, Ryhiner e Heinzle (1997) estudaram tratamento de lixiviado com substâncias recalcitrantes pela combinação de tratamento químico e biológico, utilizando

ozônio como oxidante e tratando 1,6 L de lixiviado. Os autores observaram uma melhoria na biodegradabilidade do lixiviado após aplicação de ozônio através do aumento da DBO de 30 para 140 mg/L com tempo de contato de 20 minutos e concentração de 90 mg O₃/L. Porém, após 30 minutos, a DBO diminuiu, chegando a 65 mg/L em 180 minutos.

Já Goi, Veressinina e Trapido (2009) somente observaram aumento na biodegradabilidade do lixiviado (DBO/DQO de 0,4 para 0,5) após o processo de ozonização (42 mg O₃/L), quando o pH inicial foi ajustado para 11. O volume de lixiviado tratado neste estudo foi de 0,3 L.

Bila et al. (2005) estudaram tratamento de lixiviado com baixa biodegradabilidade (DBO/DQO = 0,05) e alta concentração de compostos recalcitrantes através de tratamento físico-químico seguido por ozonização (3000 mg O₃/L). O reator usado para o tratamento possuía um volume de 1 L. A ozonização também ocasionou em aumento da relação DBO/DQO, de 0,05 para 0,3.

Tizaoui et al. (2007) trataram 150 mL de lixiviado combinando ozônio (800 mg O₃/L) e H₂O₂ (2000 mg H₂O₂/L). Este tratamento ocasionou em uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado: DBO/DQO de 0,1 a 0,7. Cabe ressaltar que no estudo de Tizaoui et al (2007), tanto a dosagem de ozônio como a concentração de H₂O₂ foram maiores que a da dissertação.

Os principais resultados obtidos para relação DBO/DQO e um resumo dos resultados obtidos dos trabalhos citados está no Quadro 3. Mesmo com tempos de operações menores, possivelmente estes autores tiveram resultados melhores pelo fato que a dosagem de ozônio utilizada nestes estudos foi maior do que a da pesquisa, e principalmente porque os volumes de lixiviado tratados foram inferiores aos 460 L desta dissertação.

Quadro 3: Resumo de resultados obtidos quanto a relação DBO/DQO de outros autores.

AUTOR	TRATAMENTO	VOLUME TRATADO	DADOS EXPERIMENTO	DBO/DQO (inicial – final)
Esse Trabalho	O ₃	460 L	29 mg O ₃ /L	0,114 - 0,179
			96 h	
	O ₃ + H ₂ O ₂		1000 mg H ₂ O ₂ /L	0,187 – 0,275
Cortez et al. (2010)	Biológico + O ₃	1 L	112 mg O ₃ /L	0,03 - 0,06
			60 min	
	Biológico + O ₃ + H ₂ O ₂		200 mg H ₂ O ₂ /L	0,03 - 0,17
			60 min	
Ramirez e Velásquez (2004)	Coagulação + O ₃	1 L	1,7 mg O ₃ /mg DQO	0,003 - 0,015
			120 min	
Wu et al. (2004)	O ₃	4 L	1200 mg O ₃ /L	0,06 - 0,5
Goi, Veressinina e Trapido (2009)	O ₃	0,3 L	42 mg O ₃ /L	0,4 - 0,5
			240 min	
			pH = 11	
Bila et al. (2005)	Fís-Quím + O ₃	1 L	3000 mg O ₃ /L	0,05 - 0,3
Tizaoui et al (2007)	O ₃ + H ₂ O ₂	150 mL	800 mg O ₃ /L	0,1 - 0,7
			2000 mg/L de H ₂ O ₂	
			60 min	

Pode-se verificar ainda que os ensaios que tiveram os melhores percentuais de remoção tanto para DBO como para DQO (no caso desse estudo, os ensaios 1C e 2A) foram aqueles que começaram com os maiores valores da relação DBO/DQO e tiveram o maior aumento nesta relação em 96 horas. Porém, esperava-se que o POA seria mais eficiente em ensaios com menor relação DBO/DQO inicial. Isto demonstra uma necessidade de reavaliar esta relação como indicativo único do tipo de tratamento de lixiviado de aterros sanitário.

Pasqualini (2011) relata que se deve ter cautela no uso da relação DBO/DQO como indicativo de biodegradabilidade em lixiviados, devido ao fato de que substâncias recalcitrantes e alta toxicidade podem inibir o crescimento bacteriano, subestimando a DBO, e

pela possível alteração do valor da DQO no caso de presença de substâncias inorgânicas, que consomem o oxidante usado na determinação, superestimando sua medida.

A fim de verificar se houve diferença entre a relação DBO/DQO inicial da final dos ensaios (avaliada pela diferença entre resultado final menos o inicial) entre os ensaios operados com O_3 e $O_3 + H_2O_2$, análise estatística ANOVA também foi aplicada (Tabela 31).

Tabela 31: Anova entre os valores de aumento da relação DBO/DQO dos ensaios operados com O_3 e operados com $O_3 + H_2O_2$.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,008374	1	0,0083741	0,363356	0,560069	4,964603
Dentro dos grupos	0,230465	10	0,0230465			
Total	0,238839	11				

$F < F_{crit} =$ aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Através da Tabela 31 pode-se observar que não houve diferença significativa entre os valores de DBO/DQO iniciais (0h) e finais (96h) entre os ensaios que operaram com O_3 e com $O_3 + H_2O_2$ ($F_{calc} < F_{crit}$) ao nível de confiança de 95%. Apesar de autores como Cortez et al (2010) e Tizaoui et al. (2007) terem relatado que a relação DBO/DQO aumentou com a adição de peróxido de hidrogênio, com base na Tabela 31 (sem diferença significativa, mas com pequeno aumento da relação DBO/DQO para ensaios apenas com ozônio), indica-se o uso apenas do oxidante O_3 , sem adição de H_2O_2 , novamente visto os custos adicionais que o uso do outro reagente ocasionaria em uma estação de tratamento de lixiviado.

5.4 pH E TEMPERATURA

A explicação para a adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio não ter modificado significativamente (conforme ANOVAs realizadas) os resultados, pode ter ocorrido por dois fatores: os valores de pH e o aumento da temperatura do lixiviado no decorrer dos ensaios. Estes dados estão discutidos neste sub-capítulo. Os valores iniciais e finais do pH de todos os ensaios estão descritos na Tabela 32.

Tabela 32: Valores de pH inicial (0h) e final (96h) para todos os ensaios.

Ensaio	pH (0 h)	pH (96 h)
1A	8,6	8,7
1B	8,8	8,7
1C	8	8,4
2A	8,4	8,8
2B	8,4	8,8
2C	8,7	8,9
3A	9,1	9,1
3B	9	9
3C	9,2	9,1
4A	9,3	9,1
4B	9,5	9,1
4C	8,7	8,9

Através da Tabela 32, verifica-se que o pH inicial variou de 8,0 a 9,5 e o final de 8,4 a 9,1, sendo que manteve-se alcalino durante todos os tempos dos ensaios. Kuo (1992) apud Lange et al. (2006) relata que o peróxido de hidrogênio é mais estável em pH ácido, sendo que em pH alcalino, ele é instável e pode ser decomposto em oxigênio e água. Assim o potencial de oxidação do H_2O_2 pode diminuir.

Goi, Veressinina e Trapido (2009) não observaram aumento na biodegradabilidade do lixiviado após o processo de ozonização (42 mg O_3/L) quando o pH inicial foi de 8,1 e 4,5. O aumento da biodegradabilidade só foi verificado quando o pH inicial foi ajustado para 11. Isto também pode explicar o baixo aumento da relação DBO/DQO verificado nos ensaios desta dissertação, visto o máximo valor de pH inicial ser de 9,5 no ensaio 4B.

O efeito do pH no processo de ozonização também foi avaliado por Cortez et al. (2010) os quais além de observarem aumento na eficiência de remoção de COT e DQO com o aumento do pH, também verificaram aumento da DBO de 180% com pH 3,5; 230% com pH 7; 275% com pH 9 e 455% com pH 11.

Os valores iniciais e finais da temperatura do lixiviado em todos os ensaios estão descritos na Tabela 33 e Anova entre os valores iniciais e finais está na Tabela 34.

Tabela 33: Temperatura inicial (0h) e final (96h) do lixiviado para todos os ensaios.

Ensaio	Temperatura (°C) lixiviado 0h	Temperatura (°C) lixiviado 96 h	Aumento
1A	11	31	20
1B	13	33	20
1C	16	27	11
2A	19	28	9
2B	22	35	13
2C	22	39	17
3A	10	25	15
3B	12	30	18
3C	19	34	15
4A	13	28	15
4B	18	32	14
4C	24	38	14

Tabela 34: Anova entre temperatura do lixiviado inicial (0h) e final (96h).

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1365,042	1	1365,042	65,62939	4,79E-08	4,30095
Dentro dos grupos	457,5833	22	20,79924			
Total	1822,625	23				

Através da Tabela 33 e Tabela 34, pode-se observar que houve um aumento significativo na temperatura do lixiviado, em média de 15°C, o qual foi significativo visto que houve diferença significativa entre as temperaturas do lixiviado iniciais e finais ($F_{\text{calc}} > F_{\text{crít}}$) ao nível de significância 95%. Isto pode ter ocorrido pelo funcionamento da bomba de recirculação de lixiviado instalada no sistema POA. O aumento da temperatura pode ter diminuído a eficiência do uso do peróxido de hidrogênio, pois o aumento de temperatura acelera a decomposição do H_2O_2 em oxigênio e água.

Já para o ozônio, este aumento pode não ter influenciado na sua eficiência, visto que Rodrigues (2004) indica que uma das vantagens do O_3 é justamente a baixa sensibilidade a alterações de temperatura.

5.5 PADRÕES DE EMISSÃO

Entende-se por padrão de emissão o valor máximo permitido, atribuído a cada parâmetro passível de controle, para lançamento de efluentes líquidos, a qualquer momento, direta ou indiretamente, em águas superficiais (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

A Resolução Consema nº 128 de 24 de novembro de 2006 dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes

em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Ela exclui lançamentos no mar e infiltrações no solo (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo a padrões de emissão da resolução CONSEMA 128/06. Esta resolução estabelece para efluentes líquidos de fontes poluidoras, exceto domésticos, padrões de lançamentos de acordo com a faixa de vazão ($20 < Q \leq 10000$) para os parâmetros DBO, DQO, Sólidos Suspensos, NTK, P e Coliformes Termotolerantes. As concentrações de DBO variam de 180 a 40 mg/L e de DQO entre 400 e 150 mg/L.

A Resolução Conama nº 430 de 13 de Maio de 2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução Conama nº 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2011). Esta resolução também exclui lançamento no solo e proíbe a diluição de efluentes com águas de melhor qualidade.

O parâmetro DBO, conforme esta resolução, deve ter remoção mínima de 60%, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Referente aos padrões de emissão de lançamento em corpos hídricos pode-se constatar que após 96 horas de operação:

- Todos os ensaios atenderam ao parâmetro temperatura ($< 40^{\circ}\text{C}$, conforme CONSEMA 128/06 e CONAMA 430/11);

- Os ensaios atenderam ao parâmetro pH, apenas os ensaios 3A, 3C, 4A e 4B tiveram pH 9,1 como valor final, quando o valor máximo permitido é 9,0 (CONSEMA 128/06 e CONAMA 430/11), o que justificaria uma avaliação contínua, se operado em escala real;

- Para a DBO apenas os ensaios 1C e 2A atenderam a Resolução CONAMA 430/11, a qual exige eficiência mínima de remoção de 60%. Os ensaios 1C e 2A, juntamente com o ensaio 4C atenderam a Resolução CONSEMA 128/06, a qual exige concentração máxima de 180 mg/L no caso de vazão menor que 20 m³/dia;

- Apenas os ensaios 1C e 2A atenderam ao valor máximo de 400 mg/L de DQO (para vazão menor que 20m³/dia) como exige a Resolução CONSEMA 128/06.

Através da análise de atendimento aos padrões de lançamento, pode-se verificar que os ensaios que atenderam a DBO e DQO foram aqueles que tiveram as menores concentrações iniciais destes parâmetros. Isto poderia indicar que o Processo Oxidativo

Avançado ($O_3/O_3 + H_2O_2$) tem melhores resultados quando o lixiviado é estabilizado e/ou quando o lixiviado passou por um pré-tratamento biológico. Porém, estes ensaios começaram com os maiores valores da relação DBO/DQO (0,3), e esperava-se que o POA seria mais eficiente em ensaios com menor relação DBO/DQO. Novamente, surge uma necessidade de reavaliar esta relação como indicativo único de tipo de tratamento de lixiviado de aterros sanitário. Ressalta-se ainda que os melhores percentuais de remoção de DQO, DBO, STV, COT e CT também foram encontrados nos ensaios com menor concentração inicial de DBO e DQO.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- Em todos os ensaios houve baixa remoção de CI e maiores remoções de COT do que de CI, quando se esperava que a parte inorgânica tivesse melhores remoções com o uso do POA ($O_3/O_3 + H_2O_2$). Porém, o grupo que iniciou com a maior concentração de CI obteve as melhores remoções para todos os parâmetros;
- O POA ($O_3/O_3 + H_2O_2$) foi mais eficiente no tratamento de lixiviados que tiveram as menores concentrações iniciais dos parâmetros, independente de ser lixiviado bruto ou tratado;
- Não houve aumento da biodegradabilidade do lixiviado com a concentração de 29 mg O_3/L e a adição de 1000 mg H_2O_2/L , observado pela remoção da DBO e por um aumento não significativo da DBO/DQO, a qual permaneceu abaixo de 0,5. Isto demonstra que o POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. Porém, o fato de a DBO ter tido baixa eficiência se comparada ao COT e a DQO também pode ser interpretado como aumento da biodegradabilidade;
- O parâmetro cor aparente, indicativo indireto de matéria orgânica recalcitrante, obteve altas remoções (acima de 90%) para todos os grupos, independente do uso ou não de H_2O_2 e do lixiviado de entrada. Apenas em 2 ensaios – 1C e 2A (não englobados nos grupos pelo comportamento diferente), que tiveram as menores concentrações iniciais deste parâmetro, a remoção atingiu 48 e 63%;
- Obteve-se remoções de até 88% de DQO e 66% de COT para o ensaio C1, e 56% e 48% para o Grupo 2, respectivamente, considerando o volume de 460 L de lixiviado tratado e a concentração de 29 mg O_3/L usados neste estudo;
- A adição de peróxido de hidrogênio aumentou a eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados, porém não de forma significativa (segundo análise de variância realizada);

- O aumento significativo de temperatura e o pH alcalino do lixiviado podem ter diminuído a eficiência do uso de peróxido de hidrogênio;
- Nas condições e com os lixiviados tratados deste estudo não indica-se o uso de peróxido de hidrogênio com ozônio, pois a eficiência de remoção não melhorou significativamente os resultados a ponto de justificar o aumento nos custos do tratamento;
- A DBO e a DQO de 9 ensaios (1A, 1B, 2B, 2C, 3A, 3B, 3C, 4A e 4B) não ficaram dentro dos limites de padrões de emissão, mostrando que o POA necessita de tratamento complementar;
- Nas condições de estudo sugere-se um pré-tratamento biológico ao POA, visto que os melhores resultados obtidos foram com as menores concentrações iniciais de matéria orgânica.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se estudos com processo oxidativo avançado utilizando ozônio como oxidante após um tratamento biológico para tratar lixiviado de aterro sanitário.

Outras concentrações de ozônio e de peróxido de hidrogênio e ajustes de pH também podem ser testados.

Indica-se a realização de testes de biodegradabilidade e de ecotoxicidade antes e após a aplicação do POA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8419**: apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992. 7 p.

_____. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 63p.

AKEN, Pieter Van; LAMBERT, Nico; DEGRÈVE, Jan; LIERS, Sven; LUYTEN, Jan. Comparison of Different Oxidation Methods for Recalcitrance Removal of Landfill Leachate. **Ozone: Science & Engineering**, v. 33, n. 4, 2011.

ALVES, Juliana Felisberto. **Aplicação do reagente de fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (Ed.). Standard methods for examination of water and wastewater. 19. ed. Washington: APHA, 1995.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, Grã-Bretanha. v. 31, n. 11, p. 2775-2782, 1997.

AMORIM, Ariuska Karla Barbosa et al. Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de fenton. In: GOMES, Luciana Paulo (Org.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: Abes, 2009. p. 97-139.

BAIG, S. et al. Treatment of landfill leachates: lapeyrouse satrod case studies. **Ozone Science & Engineering**, v.21, n.1, p.1-22, 1999.

BAYRAM, S. C. Y.; CAMARGO, R.; MORITA, D. M.; QUEIROZ, L. M.; SOBRINHO, P. A. Remoção de nitrogênio e compostos recalcitrantes de lixiviado de aterro sanitário por nitrificação/desnitrificação biológica e pós-tratamento físico-químico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - CBESA, 26., 2011. Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre: Abes, 2011.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, A. F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**. B117, p. 235-242, 2005.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n° **430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF, 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 29 ago. 2011.

BRASIL, **Lei nº12.305 de 2 de Agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF, 2 de agosto de 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: jul. de 2011.

BRASIL OZÔNIO. Manual do Equipamento “Gerador de Ozônio BRO3 PLUS”.

CAETANO, Marcelo Oliveira. **Aplicação de reator de chicanas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos para remoção de nitrogênio amoniacal por “Stripping”**. 2009. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2009.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (Org.); FERNANDES, F.; FERREIRA, J. A.; JUCÁ, J. F. T.; LANGE, L. C.; GOMES, L. P.; PESSIN, N.; NETO, P. M. S.; ZANTA, V. M. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d’água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 91p.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. 182. p. 730-734, 2010.

EHRIG, H. J.; ROBINSON, H. Landfilling: Leachate Treatment. In: CHRISTENSEN, Thomas H. **Solid Waste Technology and Management**. UK: 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Handbook of advanced photochemical oxidation processes**. Washington, 1998.

FERREIRA, ChyntiaFantoni Alves. **Estudo de 1 sistema biológico e físico para o tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G.H. Ozone generation via the eletrolysis of fluoboric acid using glassy carbono anodes anda ir depolarized cathodes. **Journal of Applied Eletrochemistry**. V. 23, p. 996-1010, 1993.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.

GHESLA, Pamela L.; GOMES, Luciana P. Estudo de caso: Comparação entre a eficiência de gestão dos resíduos sólidos urbanos nos municípios de São Leopoldo/RS e Zuriique/CH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - CBESA, 26., 2011, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES, 2011.

GOOGLE EARTH. Acesso em 08 de dezembro de 2011.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Combination of ozonation and the Fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. **Ozone: Science & Engineering**. v. 31. p. 28–36, 2009.

GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. S. Processos e monitoramento da digestão anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos. In: CASTILHOS Jr., Armando Borges de (Orgs.). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água**: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: Abes, 2006. p. 65-108.

GOMES, Luciana Paulo (Org.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: Abes, 2009. 358 p.

HERNANDES, Alessandra Rosado. **Uma Proposta de Sistema de Gestão Integrado para Unidades de Triagem de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2011. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.

IWAI, Cristiano Kenji. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos**. 2005. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP, 2005.

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. 1997. Applicability test for combined biological–chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, Grã-Betanha, v. 31, n. 5, p. 1013–1020, 1997.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W. H.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. B137, p. 433–455, 2006.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos do. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, Luciana Paulo (Org.). **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: Abes, 2009. p.26-59.

LEEUWEN, J. H.; SRIDHAR, A.; HARRATA, A. K.; ESPLUGAS, M.; ONUKI, S.; CAI, L.; KOZIEL, J. A. Improving the biodegradation of organic pollutants with ozonation during biological wastewater treatment. **Ozone: Science & Engineering**. v. 31. p. 63-70, 2009.

LEMA, J.M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**. 40, p. 223–250, 1988.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. 2010. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Process: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**. 10 p.

MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R. M.; RINTALA, J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**. v.46,p. 851-858, 2002.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. **Química Nova**. v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. Mc Graw Hill, 2003.1819 p. 4 ed.

MORAVIA, Wagner Guadagnin.2007. 179 f. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de Processo Oxidativo 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. **Química Nova** v. 34, n. 8, p.1370-1377, 2011.

PACHECO, Jailson Rodrigo; ZAMORA, Patricio G. Peralta. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.

PASQUALINI, Liana Notori. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.

QASIM, Syed R.; CHIANG, Walter. **Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment**. Lancaster: Technomic, 1994.

QUEIROZ, Luciano Matos; AMARAL, Mailer Sene; MORITA, Dione Mari; YABROUDIC, Sucher Carolina; SOBRINHO, Pedro Alem. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 403-410, 2011.

RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling process. **WaterResearch**, v.38, p. 2358-2366, 2004.

RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. Resolução nº **128 de 24 de novembro de 2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Brasília, DF, 24 de novembro de 2006. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONSEMA%20n%C2%BA%20128_2006%20-%20Fixa%C3%A7%C3%A3o%20de%20Padr%C3%B5es%20de%20Emiss%C3%A3o%20de%20Efluentes%20L%C3%ADquidos.pdf>. Acesso em 16 maio 2011. 9 p.

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

RODRIGUES, Flávia Simões Ferreira. 2004. 79 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**. Tese (Mestrado) – Programa de Engenharia Civil, área de recursos hídricos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

SANTOS, A.F.M.S.; KATO, M.T.; FLORÊNCIO, L. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia e do tratamento de chorume através de reator UASB em escala experimental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL-CBESA, 22., 2003, Joinville, SC. **Anais...** Joinville: ABES, 2003.

SANTOS, Patricia Kelly dos. **Degradação do Corante Têxtil Vermelho GRLX-220 com Ozônio Gerado Eletroquimicamente**. 2010. 108 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2010.

SAWER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineers**. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1994, 367 p.

SCHNEIDER, Diego Fernando. 2012. 82 f. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos de São Leopoldo-RS**. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental, Universidade Luterana do Brasil, Canoas, RS, 2012.

SCHOENELL, Elisa Kerber. 2010. 113 f. **Comparação entre ensaios de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia para caracterização e tratamento de lixiviado de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação Tecnológica em Gestão Ambiental, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2010.

SCHULTEN, H-R, SCHNITZER, M. A State of the Art Structural Concept for Humic Substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29, 1993.

SILVA, Alessandra Cristina. 126 f. Tratamento do percolado do aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2002.

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

SL AMBIENTAL. Procedimento PTOSGI 37. 2011.

SOUTO, Gabriel D'arrigo de Brito. **Lixiviados de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste por ar (“stripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

SOUTO, G. B.; POVINELLI, J. Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL-CBESA, 24., 2007, Belo Horizonte, MG. **Anais...**Belo Horizonte: ABES, 2007.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, compostion, reactions**. Wiley, New York, 1982. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=7kCQch_YKoMC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false> Acesso em: jan/13.

TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation–flocculation pre-treatment of sanitary landfill lichgates. **Chemosphere**, v. 53, p. 737-744, 2003.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 140, p. 316-324, 2007.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: a review. **Environmental Chemistry Letters**. v. 4, p. 51-61, 2006.

WU, J. J.; WU, C-C.; MA, H-W.; CHANG, C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**.v. 54,p. 997-1003, 2004.

APÊNDICE A

Tabela 35: Concentrações médias, médias, desvios padrões, CVs e remoções entre os Ensaio 1A e 1B (Grupo 1) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.

Tempo (h) - Ensaio	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0 - 1A	4127	583	0,141	3145	1710	1730	3440	14163
0 - 1B	4769	413	0,087	3022	1720	1610	3330	13958
Média	4448	498	0,114	3084	1715	1670	3385	14061
Desvio Padrão	454	120	0	87	7	85	78	145
CV	10%	24%	33%	3%	0%	5%	2%	1%
24 - 1A	3704	516	0,139	n.r	1570	1660	3230	11210
24 - 1B	4315	489	0,113	n.r	1530	1550	3080	11251
Média	4010	503	0,126		1550	1605	3155	11231
Desvio Padrão	432	19	0		28	78	106	29
CV	11%	4%	15%		2%	5%	3%	0%
48 - 1A	3601	n.r	n.r	n.r	1495	1640	3130	6438
48 - 1B	4133	n.r	n.r	n.r	1510	1570	3080	6615
Média	3867				1502,5	1605	3105	6527
Desvio Padrão	376				11	49	35	125
CV	10%				1%	3%	1%	2%
72 - 1A	3150	n.r	n.r	n.r	1345	1590	2930	2485
72 - 1B	3645	n.r	n.r	n.r	1400	1500	2900	3466
Média	3398				1373	1545	2915	2976
Desvio Padrão	350				39	64	21	694
CV	10%				3%	4%	1%	23%
96 - 1A	2780	435	0,156	2180	1165	1520	2680	1095
96 - 1B	2383	478	0,201	2358	1285	1440	2730	1209
Média	2582	457	0,179	2269	1225	1480	2705	1152
Desvio Padrão	281	30	0	126	85	57	35	81
CV	11%	7%	18%	6%	7%	4%	1%	7%
Remoção	42%	8%		26%	29%	11%	20%	92%

nr = não realizado

Tabela 36: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaios 2B e 2C (Grupo 2) dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT, DBO/DQO e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.

Tempo (h) - Ensaio	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0 - 2B	1845	420	0,228	1248	675	805	1480	4882
0 - 2C	1740	252	0,145	1148	683	807	1490	4742
Média	1792	336	0,1865	1198	679	806	1485	4812
Desvio Padrão	74	119	0	71	6	1	7	99
CV	4%	35%	31%	6%	1%	0%	0%	2%
24 - 2B	1324	275	0,208	n.r	522	768	1290	901
24 - 2C	1297	230	0,177	n.r	558	712	1270	859
Média	1311	253	0,1925		540	740	1280	880
Desvio Padrão	19	32	0		26	40	14	30
CV	1%	13%	11%		5%	5%	1%	3%
48 - 2B	1067	n.r	n.r	n.r	478	722	1200	210
48 - 2C	1014	n.r	n.r	n.r	456	674	1130	192
Média	1040,5				467	698	1165	201
Desvio Padrão	37				15	34	49	13
CV	4%				3%	5%	4%	6%
72 - 2B	905	n.r	n.r	n.r	443	677	1120	145
72 - 2C	892	n.r	n.r	n.r	408	652	1060	162
Média	898				425	665	1090	154
Desvio Padrão	9				25	18	42	12
CV	1%				6%	3%	4%	8%
96 - 2B	789	247	0,312	784	332	673	1005	93
96 - 2C	787	188	0,238	716	380	620	1000	126
Média	788	217	0,275	750	356	647	1002	110
Desvio Padrão	1	42	0	48	35	38	4	23
CV	0%	19%	19%	6%	10%	6%	0%	21%
Remoção	56%	35%		37%	48%	20%	32%	98%

nr = não realizado

Tabela 37: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaio 3A e 3B (Grupo 3) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.

Tempo (h) - Ensaio	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0 - 3A	3150	349	0,111	1947	1125	830	1960	9131
0 - 3B	3160	340	0,108	2037	1152	808	1960	9404
Média	3155	344	0,110	1992	1139	819	1960	9268
Desvio Padrão	7	6	0	63	19	16	0	193
CV	0%	2%	2%	3%	2%	2%	0%	2%
24 - 3A	2822	362	0,128	n.r	1100	810	1910	5448
24 - 3B	2931	491	0,167	n.r	1043	792	1830	5476
Média	2877	426	0,148		1072	801	1870	5462
Desvio Padrão	77	91	0		40	13	57	20
CV	3%	21%	19%		4%	2%	3%	0%
48 - 3A	2362	n.r	n.r	n.r	922	753	1680	996
48 - 3B	2278	n.r	n.r	n.r	875	760	1640	1173
Média	2320				899	756	1660	1085
Desvio Padrão	59				33	5	28	125
CV	3%				4%	1%	2%	12%
72 - 3A	2139	n.r	n.r	n.r	829	751	1580	745
72 - 3B	1894	n.r	n.r	n.r	790	760	1550	569
Média	2016				810	755	1565	657
Desvio Padrão	173				28	7	21	124
CV	9%				3%	1%	1%	19%
96 - 3A	1879	246	0,131	1487	782	753	1530	456
96 - 3B	1653	313	0,189	1384	676	719	1400	443
Média	1766	279	0,160	1435	729	736	1465	450
Desvio Padrão	160	48	0	73	75	24	92	9
CV	9%	17%	26%	5%	10%	3%	6%	2%
Remoção	44%	19%		28%	36%	10%	25%	95%

nr = não realizado

Tabela 38: Concentrações médias, médias, desvio padrões, CVs e remoções entre os Ensaio 4A e 4B (Grupo 4) dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e Cor Aparente para os tempos 0, 24, 48, 72 e 96h.

Tempo (h) - Ensaio	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0 - 4A	3014	457	0,152	2046	1110	680	1790	9701
0 - 4B	2885	283	0,099	2049	1120	550	1670	10574
Média	2949	370	0,125	2047	1115	615	1730	10138
Desvio Padrão	91	123	0	2	7	92	85	617
CV	3%	33%	30%	0%	1%	15%	5%	6%
24 - 4A	2628	324	0,124	n.r	991	637	1629	3343
24 - 4B	2459	261	0,105	n.r	921	513	1430	3524
Média	2543	293	0,114		956	575	1529	3434
Desvio Padrão	119	45	0		49	88	140	128
CV	5%	15%	12%		5%	15%	9%	4%
48 - 4A	2156	n.r	n.r	n.r	789	631	1420	1036
48 - 4B	1946	n.r	n.r	n.r	793	530	1320	931
Média	2051				791	580	1370	984
Desvio Padrão	148				3	72	71	74
CV	7%				0%	12%	5%	8%
72 - 4A	1892	n.r	n.r	n.r	716	629	1345	546
72 - 4B	1673	n.r	n.r	n.r	661	522	1180	329
Média	1783				689	575	1263	438
Desvio Padrão	155				39	76	117	153
CV	9%				6%	13%	9%	35%
96 - 4A	1666	270	0,161	1320	657	638	1300	366
96 - 4B	1483	243	0,164	1298	611	530	1140	173
Média	1575	256	0,162	1309	634	584	1220	270
Desvio Padrão	129	19	0	15	33	76	113	136
CV	8%	8%	1%	1%	5%	13%	9%	51%
Remoção	47%	31%		36%	43%	5%	29%	97%

nr = não realizado

Tabela 39: Resultados do Ensaio 1C.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	686	218	0,318	518	265	215	480	2383
24	433	138	0,318	n.r	208	204	413	635
48	270	n.r	n.r	n.r	169	199	368	514
72	163	n.r	n.r	n.r	134	196	329	1355
96	85	74	0,865	285	90	194	288	1237
Remoção	88%	66%		45%	66%	10%	40%	48%

Tabela 40: Resultados do Ensaio 2A.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	416	125	0,300	402	204	203	407	2014
24	293	132	0,451	n.r	219	187	406	431
48	223	n.r	n.r	n.r	153	183	336	379
72	149	n.r	n.r	n.r	128	174	302	382
96	110	51	0,458	248	120	168	288	752
Remoção	73%	60%	-53%	38%	41%	17%	29%	63%

Tabela 41: Resultados do Ensaio 3C.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	2886	568	0,197	1890	1020	698	1720	8850
24	2708	358	0,132	n.r	952	708	1660	4732
48	2211	n.r	n.r	n.r	801	694	1495	1009
72	1882	n.r	n.r	n.r	690	675	1365	383
96	1686	335	0,199	1355	610	675	1285	195
Remoção	42%	41%		28%	40%	3%	25%	98%

Tabela 42: Resultados do Ensaio 4C.

Tempo (h)	DQO	DBO	DBO/DQO	STV	COT	CI	CT	Cor Aparente
0	1531	285	0,186	1060	650	570	1220	4700
24	1231	223	0,181	n.r	527	533	1060	845
48	1012	n.r	n.r	n.r	421	527	948	845
72	862	n.r	n.r	n.r	423	494	917	210
96	710	170	0,239	702	362	489	851	69
Remoção	54%	40%		34%	44%	14%	30%	99%