LIANA NOTARI PASQUALINI

Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LIANA NOTARI PASQUALINI

Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Tit. Jurandyr Povinelli

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

P284e

Pasqualini, Liana Notari

Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta / Liana Notari Pasqualini ; orientador Jurandyr Povinelli. -- São Carlos, 2010.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento) --Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

- 1. 1. Lixiviado de aterros sanitários. 2. Ozônio.
- 3. Peróxido de hidrogênio. 4. Radiação ultravioleta. 5. Tratamento de águas resíduárias. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Engenheira LIANA NOTARI PASQUALINI

Dissertação defendida e julgada em 01/10/2010 Julgadora:	perante a Comissão
Long	APROVADA
Prof. Titular JURANDYR POVINELLI - (Orientador)	
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)	
Prof Dr. LUIZ ANTONIO DANIEL (Escola de Engenharia de São Carlos/USP)	APROVADA
Prof ^a . Associada MARIA OLIMPIA DE OLIVEIRA REZENDE (Instituto de Química de São Carlos/USP)	APROVADA
(mstituto de Quilinea de São Carlos/OSF)	

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA** Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho aos meus estimados pais, Ester e Antenor, por todo amor que sempre me deram e pelo incentivo no caminho até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Tit. Jurandyr Povinelli, por ter me aceitado como orientada, pela paciência inesgotável e pelo grande exemplo de pessoa e profissional que é;

Aos meus pais Antenor José Pasqualini e Ester Notari Pasqualini, pelo maior amor do mundo e pelo incentivo constante;

À minha irmã Paola Notari Pasqualini Rizzetto, pelo carinho e incentivo;

Ao Professor Luiz Antônio Daniel, pela disponibilidade, pelos sábios ensinamentos, atenção e ajuda sempre concedidos;

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento: Júlio César Trofino, Paulo Fragiácomo, Juliana G. S. Custódio, Natália e Maria Aparecida P. Viudes (Cidinha), pela ajuda fundamental com as rotinas do laboratório e pelos diversos favores gentilmente oferecidos;

Ao técnico Roberto C. Bérgamo, pelo apoio com a construção dos reatores, pela disponibilidade e prontidão sempre demonstradas;

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial à Sá, Rose e Pavi, pela ajuda preciosa e pela disponibilidade;

Ao amigo Raphael Corrêa Medeiros, pela bela e enorme amizade, pelo apoio e pela prontidão em me ajudar em todos os momentos desde as épocas de Viçosa, e a seus pais, que sempre me trataram com todo o carinho me oferecendo a deliciosa companhia dessa adorável família;

A companheira de orientação e amiga Fernanda de Matos Ferraz, pela ajuda, assistências, atenção, ensinamentos, risadas e observações pertinentes em diversos assuntos, sem os quais a vida de pesquisa não seria tão agradável;

A amiga Priscila H. M. Bisconsin, minha grande companheira do cotidiano, pelos ótimos momentos vividos, sempre sorrindo, leve e aberta para a vida, e a seus pais, que me ajudaram todo o tempo em que estive em São Carlos;

A amiga Nathália R. O. Z. Kloos, pela amizade, pela compreensão em todos os assuntos e interesses comuns, que tornam minha vida mais completa e feliz;

A Amanda M. Tavares, pelo esforço e competência em conduzir os experimentos da última parte desta pesquisa com habilidade e capricho;

A Claudia M. S. Rotta, pela amizade sincera, pelas risadas, pela compreensão e incentivo e por ter me apresentado a vida na USP;

Aos amigos do SHS Aurélia O. Almeida, Rodrigo E. Córdoba, Eduardo A. S. Casado, Mélida Del Pilar A. Rojas, Yovana M. Barrera. S., Maribel S. R. Oliveira, Adriana G. Ferreira, Aline E. Escher, Eloá C. F. Pelegrino, Solange Mucha e Juliana Lourenção, pessoas maravilhosas que conheci no mestrado;

Às amáveis amigas de São Carlos Kelly Janaína Balduíno dos Santos, Juliana de Oliveira Carlos, Vanessa Daufenbach e Talita Merloti, pelo incentivo, companhia, compreensão e momentos mais que agradáveis vividos juntas;

À professora Maria Bernadete A. Varesche, por ter me aceitado como orientada do PAE, a Carolina Zampol Lázaro, por ter me dado todo o suporte para as aulas e aos alunos da engenharia ambiental 2009;

Aos colegas de trabalho da BR, especialmente ao Edson Tochio Hongo e ao Wagner Maciel Miquelinho dos Santos pelo incentivo e ensinamentos, e ao Paulo Roberto Barros Gonzalez, pela compreensão com minhas idas a São Carlos;

Às "irmãs" de São Paulo, Mayra Elisa R. Silva e Yurika M. F. Kawaguchi, pela paciência, pelo carinho e convivência agradável;

Aos amigos da ambiental da UFV, Felipe Dutra Brandão, Bruna Cesca Capelete, Patrícia de Lourdes Viegas, Carlos C. S. Rezende que apesar de distantes, estão sempre perto, dentro do coração, pelas palavras de incentivo e força para continuar;

Aos amigos Rafael M. Gomes (Rafa), Fernando J. L. Monteiro (Fefas), Felipe G. Marco (Coroa), Gustavo M. Dias e especialmente ao Alysson V. de Souza (Bera), por me abrigarem em seu lar e proporcionarem momentos especialmente divertidos depois da minha saída de São Carlos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

PASQUALINI, L. N. (2010). Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. 144p. Dissertação (Mestrado) — Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

Aterro sanitário é uma forma de destinação final de resíduos sólidos que gera lixiviado durante e após sua operação. O lixiviado é um líquido de elevada carga orgânica e poder poluidor. A presente pesquisa objetivou estudar a remoção da matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário bruto ou pré-tratado por air-stripping por meio de processos oxidativos avançados. Avaliou-se a influência do pré-tratamento na eficiência da remoção de matéria orgânica, a possibilidade do uso do conceito de número médio de oxidação do carbono como indicativo de oxidação e a ocorrência de processos sinérgicos na remoção dos parâmetros DQO, COT e cor proveniente da aplicação combinada de oxidantes. Os tratamentos propostos foram: ozônio apenas, ozônio/peróxido de hidrogênio e peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta. As doses de ozônio variaram entre 0,5 e 6 g/L. As doses de peróxido de hidrogênio variaram entre 0,2 e 7,2 g/L. Os tempos de contato de radiação ultravioleta variaram entre 40 e 200 minutos. O pré-tratamento por air-stripping, que visava à remoção de amônia, reduzia carga orgânica e a cor do lixiviado. A eficiência de remoção da DQO e COT foi baixa para todos os tratamentos propostos, alcançando valor máximo de 44%. As baixas eficiências podem ser decorrentes das interferências causadas por alcalinidade, nitrogênio amoniacal e sólidos fixos. O tratamento baseado em ozônio apenas apresentou as maiores eficiências de remoção de matéria orgânica. A remoção de cor foi elevada em todos os tratamentos, e os melhores resultados foram no tratamento baseado em ozônio/peróxido de hidrogênio. O pré-tratamento não alterou significativamente a oxidação da matéria orgânica. O conceito de número médio de oxidação do carbono não foi adequado para a indicação do processo oxidativo. A limitação do uso desse conceito está relacionada, provavelmente, à presença de DQO referente a substâncias inorgânicas, compostos nitrogenados e clorados. O efeito sinérgico do uso combinado de oxidantes não é dominante para a remoção da DQO e COT, e é em se tratando da remoção de cor.

Palavras-chave: lixiviado de aterro sanitário, ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, tratamento de águas residuárias

ABSTRACT

PASQUALINI, L. N. (2010). Oxidation of organic matter from landfill leachate by ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet. 144p. Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

Sanitary landfills are a method for solid waste disposal that generates leachate when operating and after their closure. Leachate is a pollutant liquid with a high concentration of organic constituents. The aim of this study was the application of advanced oxidative processes for organic matter removal from raw and pre-treated leachate by air-stripping. This research evaluated the influence of pre-treatment on the organic matter removal efficiency; the possibility of using the concept of mean oxidation number of carbon, as indicative of organic matter oxidation; and the occurrence of synergic processes in the removal of COD, TOC and color, when combined oxidants were used. The proposed treatments were ozone only, ozone/hydrogen peroxide and hydrogen peroxide/ultraviolet radiation. Ozone concentrations varied from 0.5 to 6 g/L. Hydrogen peroxide concentrations varied from 0.2 to 7.2 g/L. Ultraviolet radiation contact time were between 40 and 200 minutes. Air-stripping pretreatment, which aimed ammonia removal, caused organic and color reduction. The removal efficiency of COD and TOC was low for all treatments, reaching a maximum of 44%. The low efficiencies may result from interference caused by alkalinity, ammonia nitrogen and fixed solids. When ozone only was used, the highest organic matter removal efficiencies were achieved. Color removal was high for all the systems, and the best option for its removal was ozone/hydrogen peroxide system. The pre-treatment did not improve significantly the organic matter oxidation. The concept of mean oxidation number of carbon was not appropriate as indicator of oxidation process. The limitation of this concept is probably related to the presence of the inorganic COD, nitrogen and chlorine compounds. The synergic effect of combined oxidants was only dominant for color removal, which was not observed for COD and TOC removal.

Keywords: landfill leachate, ozone, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation, wastewater treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Composição média dos resíduos sólidos provenientes da coleta convencional da cidade de São Carlos. Fonte: Frésca (2007)	31
Figura 2 -	Estrutura de aterro sanitário. Fonte: Santos (2010)	33
Figura 3 -	Visão aérea do aterro sanitário, suas lagoas de lixiviado e local de coleta do lixiviado (caixa de passagem). Fonte: Google Earth (2010)	53
Figura 4 -	Esquema do tratamento do lixiviado por <i>air stripping</i> com recolhimento de amônia. Fonte: Ferraz, 2010	54
Figura 5 -	Sistema utilizado para remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar. (a) Visão geral do reator; (b) Frascos coletores (erlenmeyers) de gás excedente, onde o ar era borbulhado em H ₂ SO ₄ ; (c) Compressor de ar	54
Figura 6 -	Aspecto do lixiviado bruto (a) e do pré-tratado por air stripping (b)	55
Figura 7 -	Esquema do sistema usado nos ensaios de ozonização	56
Figura 8 -	(a) Visão geral da coluna de ozonização com destaques nos pontos de alimentação e de coleta de amostras; (b) Parte superior da coluna de ozonização, com destaque para ponto de alimentação do reator; (c) Detalhe da base da coluna com destaque no ponto de coleta de amostras; (d) Mangueira espiralada ligada à saída de offgas da coluna de ozonização; (e) Parte inferior do flange da coluna, com detalhes para pedra porosa (1), que ficava no interior da coluna, registro de agulha para entrada do gás ozônio (2) e espigão onde foi conectado registro de esfera para descarga do reator (3)	57
Figura 9 -	(a) Frasco coletor de espuma; (b) Posição do frasco coletor de espuma no conjunto do reator	58
Figura 10 -	(a) Frasco lavador de gás e (b) Esquema da tampa do frasco lavador de gás com seus detalhes	59
Figura 11 -	(a) Gerador de ozônio, composto por um gerador de oxigênio e um ozonizador; (b) 3 PSI de pressão no momento de operação do ozonizador e (c) Chave na produção de 100% de ozônio	61
Figura 12 -	(a) Visão frontal do reator fechado, apoiado sobre os agitadores magnéticos; (b) Visão lateral do reator aberto, com detalhe apontando para as seis lâmpadas de UV; (c) Reator aberto e (d) Reator aberto com lâmpadas ligadas	62
Figura 13 -	Região de estudo e pontos experimentais do Tratamento $B-O_3/H_2O_2$	65
Figura 14 -	Região de estudo e pontos experimentais do Tratamento $C-UV/H_2O_2$.	67
Figura 15 -	Pontos P1 a P9, onde foi fixado o radiômetro para a calibração do reator de UV	69
Figura 16 -	Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto	84

Figura 17 -	Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	84
Figura 18-	Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	85
Figura 19 -	Variação de DQO e de eficiência remoção de DQO para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	85
Figura 20 -	Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	86
Figura 21 -	Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	86
Figura 22 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado bruto	90
Figura 23 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	90
Figura 24 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	91
Figura 25 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	91
Figura 26 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	92
Figura 27 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	92
Figura 28 –	Variação de cor no Tratamento $A - O_3$ - Experimentos $A1$ e $A2$	94
Figura 29 –	Variação de cor no Tratamento A – O ₃ - Experimentos A4, A5 e A6	94
Figura 30 –	Variação de cor no Tratamento $C - UV/H_2O_2$ em lixiviado bruto	96
Figura 31 –	$\begin{tabular}{lll} Variação de cor no Tratamento $C-UV/H_2O_2$ em lixiviado pré-tratado por $air\end{tabular} em lixiviado pré-tratado por $air\end{tabular} estripping.$	96
Figura 32 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado bruto	97
Figura 33 -	Variação concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	97
Figura 34 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	98
Figura 35 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	98
Figura 36 -	Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	99
Figura 37 -	Variação de concentrações e de remoção eficiência de cor para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	99

Figura 38 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto	102
Figura 39 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	102
Figura 40 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	103
Figura 41 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	103
Figura 42 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	104
Figura 43 -	Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento C – UV/H ₂ O ₂ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	104
Figura 44 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto	106
Figura 45 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado prétratado por $air\ stripping$.	106
Figura 46 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto.	107
Figura 47 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por $air\ stripping$	107
Figura 48 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	108
Figura 49 -	Variação da alcalinidade para o Tratamento C – UV/H ₂ O ₂ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	108
Figura 50 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $A-O_3$, em lixiviado bruto	111
Figura 51 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $A - O_3$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	111
Figura 52 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	112
Figura 53 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $B - O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	112
Figura 54 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	113
Figura 55 -	Variação de valores de potencial redox para o Tratamento C – UV/H ₂ O ₂ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	113
Figura 56 -	Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto	115
Figura 57 -	Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	115

Figura 58 -	Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento B $ O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto	116
Figura 59 -	Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento B $ O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	116
Figura 60 -	Variação de valores absorbância 254nm para o Tratamento C – UV/H_2O_2 , em lixiviado bruto	117
Figura 61 -	Variação de valores absorbância 254nm para o Tratamento C – UV/H_2O_2 , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	117
Figura 62 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto	120
Figura 63 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento A – O ₃ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	120
Figura 64 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto.	121
Figura 65 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	122
Figura 66 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto	123
Figura 67 -	Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento C – UV/H ₂ O ₂ , em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	124
Figura 68 –	Consumo de oxidante (O ₃) para o Tratamento A - O ₃ em lixiviado bruto	126
Figura 69 –	Consumo de oxidante (O_3) para o Tratamento $A-O_3$ em lixiviado prétratado por $air\ stripping$	126
Figura 70 –	Consumo de oxidante (O_3) para o Tratamento B - O_3/H_2O_2 em lixiviado bruto	127
Figura 71 –	Consumo de oxidante (O ₃) para o Tratamento B - O ₃ /H ₂ O ₂ em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	127
Figura 72 –	Consumo de oxidante (H_2O_2) para o Tratamento B - O_3/H_2O_2 em lixiviado bruto	127
Figura 73 –	Consumo de oxidante (H ₂ O ₂) para o Tratamento B - O ₃ /H ₂ O ₂ em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	128
Figura 74 –	Consumo de oxidante (H_2O_2) para o Tratamento C - UV/H_2O_2 em lixiviado bruto	128
Figura 75 –	Consumo de oxidante (H ₂ O ₂) para o Tratamento C - UV/H ₂ O ₂ em lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i>	128
Figura 76 –	Variação de NMOC no Tratamento A – O ₃ para lixiviado bruto e prétratado por <i>air stripping</i>	133
Figura 77–	Variação de NMOC no Tratamento B - O ₃ /H ₂ O ₂ para lixiviado bruto e pré-tratado por <i>air stripping</i>	133

Figura 78 –	Variação de NMOC no Tratamento C - UV/H ₂ O ₂ para lixiviado bruto e	
	pré-tratado por <i>air stripping</i>	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Classificação dos resíduos segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004)	31
Tabela 2 -	Características de aterros sanitários brasileiros. Fonte: Souto (2009)	38
Tabela 3 -	Características de aterros sanitários da América Latina, Ásia e Europa. Fonte: Renou et al. (2008)	39
Tabela 4 -	Classificação dos processos oxidativos avançados. Fonte: Adaptado de Teixeira; Jardim (2004)	40
Tabela 5 -	Propriedades do ozônio. Fonte: Metcalf e Eddy (2003)	42
Tabela 6 -	Tempos de contato para coleta de amostras do Tratamento $A-\mathrm{O}_3$.	64
Tabela 7 -	Tempos de contato para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$	66
Tabela 8 -	Métodos analíticos utilizados para caracterização físico-química do efluente	71
Tabela 9 -	Métodos utilizados para determinação de residual de ozônio - na fase líquida e no frasco lavador de gás - e residual de peróxido de hidrogênio na fase líquida	73
Tabela 10 -	Qualidade do lixiviado bruto e do lixiviado pré-tratado por <i>air stripping</i> afluentes aos tratamentos	76
Tabela 11 -	Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento $A-O_3$, em lixiviado bruto e pré-tratado por air -stripping	78
Tabela 12 -	Doses intermediárias e final dos Experimentos do Tratamento A – O ₃ , em lixiviado bruto e pré-tratado por <i>air-stripping</i>	78
Tabela 13 -	Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento B – O ₃ /H ₂ O ₂ , em lixiviado bruto e pré-tratado por <i>air-stripping</i>	79
Tabela 14 -	Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento C – UV/H ₂ O ₂ , em lixiviado bruto e pré-tratado por <i>air-stripping</i>	80
Tabela 15 –	Resultados obtidos na análise de DQO dos sólidos	132
Tabela 16 -	Dados usados para análise de efeito sinérgico dos oxidantes O_3 , H_2O_2 e UV	135
Tabela 17 –	Ocorrências de efeito sinérgico nos Tratamento A – O ₃ , B – O ₂ /H ₂ O ₂ e C – UV/H ₂ O ₂	136

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COD Carbono orgânico dissolvido

COT Carbono orgânico total

CT Coliformes termotolerantes

DBO Demanda bioquímica de oxigênio

DQO Demanda química de oxigênio

EESC Escola de Engenharia de São Carlos

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

Latar Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Água

NAT Nitrogênio amoniacal total

nd Abaixo do limite de detecção

NMOC Número médio de oxidação do carbono

NMP Número mais provável

N-NO₂ Nitrogênio em forma de nitrito

N-NO₃ Nitrogênio em forma de nitrato

NTK Nitrogênio total Kjeldahl

PNSB Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

POA Processo Oxidativo Avançado

ppm partes por milhão

PVC Policloreto de vinila ou policloreteno

RPM Rotações por minuto

SD Sem dados disponíveis

SST Sólidos suspensos totais

ST Sólidos totais

STF Sólidos totais fixos

STV Sólidos totais voláteis

USEPA U. S. Environmental Protection Agency

USP Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i Área de influência do ponto de medição i

C_{H2O2 aplicada} Concentração de peróxido de hidrogênio aplicada (mg/L)

C_{H2O2 residual} Concentração residual de peróxido de hidrogênio (mg/L)

C_{H2O2 transferida} Concentração de peróxido de hidrogênio transferida (mg/L)

C_{O3 transferida} Concentração de ozônio transferida (mg/L)

i Pontos de medição

 I_{i} Intensidade de radiação UV no ponto de medição i (mW/cm²)

I_o Intensidade de radiação UV na superfície do reator (mW/cm²)

M_{frasco lavador} Massa de ozônio no frasco lavador (mg)

M_{O3 aplicada} Massa de ozônio aplicada (mg)

 $M_{O3\;fase\;líquida}$ Massa de ozônio da fase líquida (mg)

N_{tio} Normalidade do tiossulfato de sódio (N)

P Produção de ozônio (g O₃/h)

t Tempo de ozonização (min)

V_{am} Voluma de amostra titulada (mL)

V_b Volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL)

V_{frasco lavador} Volume de iodeto de potássio adicionado ao frasco lavador de gás (L)

V_{tio} Volume de tiossulfato de sódio gasto na titulação da amostra da coluna ou do

frasco lavador (mL)

SUMÁRIO

1.	INT	RODU	Ç ÃO		27
2. OBJETIVOS					29
	2.1.	Objeti	vo geral		29
	2.2.	Objeti	vos específ	ïcos	29
3.	REV	/ISÃO	BIBLIO	GRÁFICA	30
	3.1.	Resídu	os sólidos	urbanos e aterros sanitários	30
	3.2.	Lixivia	ido de ater	ros sanitários	33
		3.2.1.	Fases de	decomposição dos resíduos	35
	3.3.	Proces	sos oxidati	ivos avançados	39
		3.3.1.	Caracterí	sticas do ozônio – O ₃	40
		3.3.2.	Caracterí	sticas do peróxido de hidrogênio – H ₂ O ₂	42
		3.3.3.	Caracterí	sticas da radiação ultravioleta – UV	43
	3.4.			ixiviado com a utilização de processos oxidativos	44
4.	MA	_		TODOS	52
	4.1.			dos no diferentes Tratamentos	52
		4.1.1.	Lixiviado	o bruto	52
		4.1.2.	Lixiviado	o pré-tratado por <i>air stripping</i>	53
	4.2.	Instala	ções utiliz	adas para a realização dos experimentos	55
		4.2.1.		envolvendo ozônio – Tratamentos A – O ₃ e B –	55
			4.2.1.1.	Coluna de ozonização	56
			4.2.1.2.	Frasco coletor de espuma	58
			4.2.1.3.	Frasco lavador de gás	58
			4.2.1.4.	Coleta de amostras	59
			4.2.1.5.	Gerador de ozônio utilizado nos Experimentos dos Tratamentos A - O_3 e B - O_3/H_2O_2	60
		4.2.2.	Ensaios e	envolvendo radiação UV – Tratamento C – UV/H ₂ O ₂	61
			4.2.2.1.	Reator de UV utilizado nos Experimentos do Tratamento $C-UV/H_2O_2$	62
	4.3.	Tratan	nento A: o	xidação com ozônio	63

	4.4.	Tratamento B: oxidação com ozônio/peróxido de hidrogênio						
	4.5.	Tratamento C: oxidação com UV/peróxido de hidrogênio						
	4.6.	Métodos analíticos						
		4.6.1.	Calibração do gerador de ozônio utilizado nos Tratamento A $ O_3$ e B $ O_3/H_2O_2$					
		4.6.2.	Intensidade de radiação UV no reator utilizado no Tratamento $C-UV/H_2O_2$					
		4.6.3.	Determinação de peróxido de hidrogênio utilizado nos Tratamento B - O_3/H_2O_2 e C - UV/H_2O_2					
		4.6.4.	Caracterização físico-química do lixiviado bruto e pré-tratado por air-stripping, antes e depois dos Tratamentos $A-O_3,B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$					
		4.6.5.	DQO dos sólidos do lixiviado bruto e pré-tratado por air- stripping, antes e depois de oxidação com UV /H ₂ O ₂					
		4.6.6.	Balanço de massa de ozônio e de peróxido de hidrogênio					
		4.6.7.	Remoção do residual de peróxido de hidrogênio utilizado nos Tratamento B - O_3/H_2O_2 e C - UV/H_2O_2					
5.	RES	ESULTADOS E DISCUSSÕES						
	5.1.	Calibração do gerador de ozônio e do reator de UV						
		5.1.1.	Calibração do gerador de ozônio utilizado nos Tratamentos A $-O_3$ e $B-O_3/H_2O_2$					
		5.1.2.	Intensidade de radiação UV no reator utilizado no Tratamento C - UV/H_2O_2					
	5.2.	Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por air stripping						
	5.3.	Considerações gerais sobre os Tratamentos A $-$ O ₃ , B $-$ O ₃ /H ₂ O ₂ e C $-$ UV/H ₂ O ₂						
		5.3.1.	Tratamento A – aplicação de ozônio ao lixiviado bruto ou prétratado por <i>air-stripping</i>					
		5.3.2.	Tratamento B – aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio ao lixiviado bruto ou pré-tratado por <i>air-stripping</i>					
		5.3.3.	Tratamento C – aplicação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ao lixiviado bruto ou pré-tratado por <i>air-stripping</i>					
	5.4.	Valores de demanda química de oxigênio (DQO) e de eficiências de remoção de DQO referentes aos Tratamentos A - O ₃ , B - O ₃ /H ₂ O ₂ e C - UV/H ₂ O ₂						
	5.5.							

	5.6.	Resultado das análises de cor verdadeira e de eficiências de remoção de cor referentes aos Tratamentos $A-O_3,B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$	93			
	5.7.	Valores de pH e de condutividade referentes aos Tratamentos A – O_3 , B – O_3/H_2O_2 e C – UV/H_2O_2	100			
	5.8.	Valores de concentrações e de eficiências de remoção de alcalinidade referentes aos Tratamentos $A-O_3,B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$.	105			
	5.9.	Valores de potencial redox referentes aos Tratamentos A – O_3 , B – O_3/H_2O_2 e C – UV/H_2O_2				
	5.10.	Valores de absorbância 254nm referentes aos Tratamentos A — O ₃ , B — O ₃ /H ₂ O ₂ e C — UV/H ₂ O ₂				
	5.11.	Valores de concentrações de sólidos totais, fixos e voláteis referentes aos Tratamentos $A-O_3,B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$	118			
	5.12.	5.12. Balanço de massa dos oxidantes utilizados nos Tratamentos A – O ₃ , B – O ₃ /H ₂ O ₂ e C – UV/H ₂ O ₂				
	5.13.	Consumo de oxidante por compostos não orgânicos				
		5.13.1. Consumo de oxidante pelo nitrogênio amoniacal	129			
		5.13.2. Consumo de oxidante pela alcalinidade	130			
		5.13.3. Consumo de oxidante por sólidos fixos	131			
	5.14.	Número médio de oxidação do carbono (NMOC)	132			
	5.15.	Efeito sinérgico na atuação dos oxidantes	135			
6.	CONCLUSÕES SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS PESQUISAS					
7.						
8.	REF	ERÊNCIAS	140			

1. INTRODUÇÃO

Em busca de qualidade e sustentabilidade ambiental, existem diversas propostas para a disposição final de resíduos, que compreendem desde métodos mais consolidados como aterros sanitários, ou mais controversos, como incineração, além de tecnologias mais recentes, como coleta a vácuo, onde os resíduos previamente separados pelos geradores seguem para centrais de tratamentos específicas para cada tipo de resíduo. Em cada método existem vantagens e desvantagens de ordens técnica e econômica. No caso de resíduos sólidos domiciliares, os aterros sanitários, quando bem projetados, construídos e operados são uma forma adequada e ambientalmente segura de destinação, além de possuírem vantagens econômicas em relação a outras formas, o que os torna o método mais usado e aceito mundialmente (CORTEZ et al., 2010). No Brasil, os aterros recebem a maior parcela de resíduos sólidos gerados pela população e indústria. Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), realizada pelo IBGE (2000), 47,1% dos resíduos gerados, em peso, são dispostos em aterros "sanitários" no país.

Quando em operação e mesmo depois de encerrados, os aterros sanitários geram lixiviado, líquido de alto poder poluidor, formado pela decomposição dos resíduos presentes juntamente à água de chuva infiltrada e percolada dentro da massa de resíduos. A composição do lixiviado é incerta, dependendo sobretudo das características do resíduo do aterro e da idade deste. Como características gerais, o lixiviado possui uma alta concentração de componentes orgânicos e inorgânicos, inclusive substâncias húmicas, nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos xenobióticos, sais inorgânicos, cor forte e alta toxicidade (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Naturalmente, é importante que se proceda ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário, dados seu poder de poluição e a escassez de água para abastecimento público, quadro recorrente em diversas áreas do país. Mesmo sendo o Brasil um país com grandes reservas de água doce, cabe observar o descompasso da disponibilidade de água per capita nas diferentes regiões do país, já que a grande parte desta encontra-se na região norte, também a região com a menor população. Muitas outras áreas, no entanto, sofrem com a carência de mananciais para abastecimento de água. Nestes locais encontra-se a maior parcela da população, logo, a maior geração de resíduos sólidos, e também a maior quantidade de aterros

sanitários e, portanto, de lixiviado. Dado este cenário, é estimável a necessidade de tratamento deste, com fins de conservação da qualidade dos corpos d'água.

Várias tentativas de tratamento de lixiviado de aterro sanitário tiveram pouco êxito e grande parte dos sistemas não atende aos restritivos limites exigidos pela legislação brasileira para o lançamento de efluentes. Além disso, a maioria dos sistemas baseia-se na transferência de fase apenas, ou seja, o poluente não é mineralizado. Nos processos oxidativos convencionais, como os tratamentos biológicos, ocorre a mineralização de parte da matéria orgânica. As desvantagens deste tipo de processos dizem respeito à alta vulnerabilidade em relação a mudanças ambientais (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) podem se configurar em uma solução tecnicamente viável de tratamento ou pós-tratamento de lixiviado, especialmente por possibilitar a oxidação dos compostos de mais difícil degradação. Quando o prétratamento do lixiviado remove parte da alcalinidade deste, como acontece no arraste com ar (air stripping), os processos oxidativos avançados são ainda mais promissores, pois a alcalinidade é um fator que reduz a eficiência da reação oxidativa.

As principais limitações relacionadas ao tratamento de lixiviado por meio de processos oxidativos avançados estão relacionadas à variabilidade da qualidade do lixiviado, à elevada demanda de oxidante devido às altas concentrações de matéria orgânica, além da demanda referente a componentes como alcalinidade, cloretos e nitrogênio amoniacal.

Não obstante, diversos trabalhos apresentaram bons resultados relativos à remoção de matéria orgânica, como Pacheco e Peralta-Zamora (2004) e Morais e Peralta-Zamora (2005), que ao tratarem lixiviado com UV/H₂O₂, alcançaram até 75% de remoção de DQO e 97% de remoção de COT. Além disso, é comum elevada eficiência de remoção de cor no tratamento com processos oxidativos avançados, como Tizaoui el al. (2006) e Wang, Smith e El-Din (2006), que conseguiram valores de 94% e 87% de eficiência na remoção do parâmetro cor, respectivamente, através do tratamento com O₃/H₂O₂.

Neste trabalho, almejou-se estudar a oxidação da matéria orgânica presente em lixiviado bruto e pré-tratado por torres de arraste com ar (*air stripping*). O lixiviado usado era proveniente do Aterro Sanitário Municipal de São Carlos – SP. Para tanto, experimentos utilizando-se ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e suas combinações foram realizados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo a avaliação do efeito de processos oxidativos avançados na degradação da matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário bruto ou prétratado por *air stripping*.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a degradação da matéria orgânica presente nos lixiviados bruto e prétratado por *air stripping* após oxidação com O₃, O₃/H₂O₂ e UV/H₂O₂;
- Avaliar influência do pré-tratamento em torres de arraste com ar (*air stripping*) para remoção de nitrogênio amoniacal, na eficiência de remoção de matéria orgânica por meio dos parâmetros relacionados à medição indireta desta, especialmente DQO e COT;
- Avaliar possíveis interferências na aplicação de POA em lixiviado de aterro sanitário devido às características de qualidade deste efluente;
- Avaliar a possibilidade do uso do conceito de Número Médio de Oxidação do Carbono (NMOC) como indicativo de eficiência dos POAs para o lixiviado utilizado nesta pesquisa;
- Avaliar a ocorrência de processos sinérgicos na eficiência de remoção de matéria orgânica medida pelos parâmetros DQO e COT, e eficiência de remoção de cor, durante a aplicação combinada de oxidantes;
- Avaliar possível interferência de sólidos fixos na remoção de DQO após aplicação dos POAs.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos sólidos urbanos e aterros sanitários

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) – Resíduos sólidos – classificação, resíduos sólidos são:

"aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível".

Os resíduos sólidos urbanos são produzidos em atividades executadas em conglomerados de pessoas, sendo compostos por uma diversidade de materiais, sem possuir um padrão de composição. Diversos fatores contribuem para a variação desta composição, sendo eles: época do ano, clima, local, hábitos da população, renda per capita, existência ou não de coleta seletiva, entre outros. A parcela de matéria orgânica é maior em locais cujo grau de desenvolvimento econômico da população é menor (ZANTA; FERREIRA, 2003).

No município de São Carlos (SP), a maior fração da composição dos resíduos sólidos encaminhados a coleta convencional corresponde à matéria orgânica (FRÉSCA, 2007). Vale ressaltar que existe coleta seletiva em parte do município, o que contribui para elevar este índice, enquanto diminui porcentagens de materiais recicláveis. Na Figura 1 estão representadas as frações, em média, da composição dos resíduos sólidos encaminhados ao Aterro Sanitário do Município de São Carlos, conforme dados apresentados por Frésca (2007).

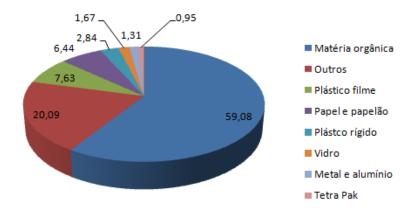


Figura 1 - Composição média dos resíduos sólidos provenientes da coleta convencional da cidade de São Carlos. Fonte: Frésca (2007).

A NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos em perigosos e não perigosos, e estes últimos em inertes e não inertes. A maior parte dos resíduos encaminhados a aterros sanitários municipais pertencem à classe IIA, descrita na Tabela 1, que resume as principais informações de cada tipo de resíduo.

Tabela 1- Classificação dos resíduos segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004)

Resíduos de classe II – Perigosos Resíduos de classe II – Não perigosos Resíduos de classe II A – Não inertes: não são perigosos, mas podem apresentar características de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Resíduos de classe II A – Não inertes: não são perigosos, mas podem apresentar características de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Resíduos de classe II B – Inertes: são resíduos que quando em contato com água não solubilizam componentes, exceto cor, turbidez, dureza.

De todo o resíduo sólido produzido no Brasil, grande parte é destinada a aterros sanitários, conforme aponta a PNSB — Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2000). Outras formas de disposição final significantes são os aterros controlados e os lixões, que não apresentam formas de controle da poluição ambiental nem de prevenção a problemas de saúde pública. A média de produção de lixo per capita no país é de 1 kg/dia, e na cidade de São Paulo, 1,5 kg/dia (FAVA; NINNI, 2010).

É importante levar em consideração que os dados apresentados pela PNSB são questionáveis, já que pode haver distorção nos dados fornecidos pelos dirigentes que fornecem as informações. Tal distorção pode ser causada por ausência de conhecimento a respeito do conceito de "aterro sanitário" ou com o intuito de qualificar melhor o município a respeito do gerenciamento de resíduos sólidos.

Segundo a NBR 8419 (ABNT, 1992), aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, de forma a não causar males à saúde e segurança públicas, e minimizar os impactos ambientais associados. Para tanto, o método se baseia em princípios de engenharia para confinar os resíduos na menor área possível, através de compactação destes até o menor volume permissível, e depois cobri-los com uma camada de terra. Além disso, esta norma referencia os requisitos para a construção de aterros, como análise geológica da área, uso do solo e da água, análise do entorno, caracterização climatológica, sistema de drenagem pluvial e de lixiviado, sistema de tratamento de lixiviado, impermeabilização do solo, sistema de drenagem de gás, análise de estabilidade de maciços de terra e dos resíduos sólidos dispostos, além de exigir projeto para uso futuro da área do aterro, tipo de operação de aterros e dados sobre os resíduos a serem dispostos. A Figura 2 representa um esquema de estágios de um aterro sanitário, com suas principais características de construção.

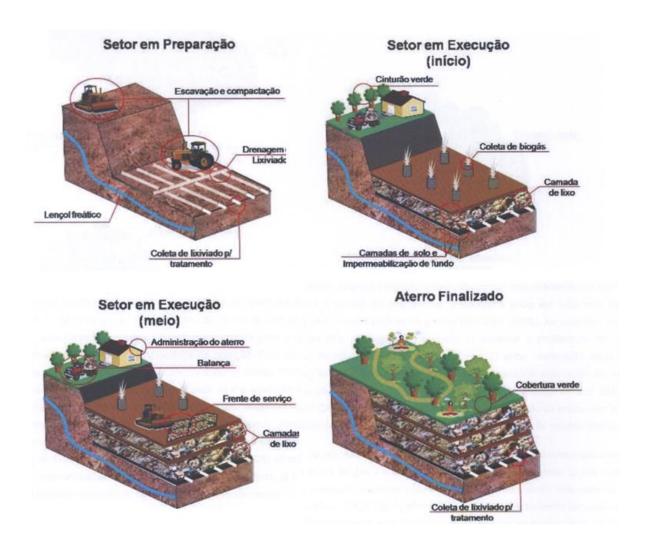


Figura 2 - Estrutura de aterro sanitário. Fonte: Santos (2010).

3.2. Lixiviado de aterros sanitários

O lixiviado de aterro sanitário é o líquido formado pela percolação de água de chuva através dos resíduos, que arrasta materiais dissolvidos ou em suspensão, orgânicos ou inorgânicos, oriundos de extração física ou de processos de hidrólise e fermentação da decomposição dos resíduos (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

A caracterização do lixiviado pode ser feita quantitativa e qualitativamente. Segundo Lema, Mendez e Blazquez (1988), em termos quantitativos, a taxa de produção de lixiviado é determinada basicamente pelo tipo de operação do aterro, eficiência da impermeabilização da base, sistema de drenagem de águas pluviais, clima local e natureza do resíduo. Em relação ao

clima, este afeta os níveis de precipitação e de evaporação. Quanto à natureza do resíduo, são características que influenciam na quantidade de lixiviado gerado a umidade deste e também o grau de compactação, sendo que quanto mais compactado, menor a geração de lixiviado, já que a taxa de infiltração também é menor.

Em termos qualitativos, a composição do lixiviado é função, dentre outros fatores, da quantidade de efluente gerada célula a célula e de fatores sazonais. Ou seja, a composição do lixiviado depende da hidrologia local, do clima, do tipo de solo, da idade da célula, do tamanho das partículas, grau de compactação e composição do resíduo aterrado, que depende, por sua vez, do padrão de vida da população que o gera (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988). Como características gerais, os mesmos autores afirmam que o lixiviado de um aterro ativo sempre possui produtos de todas as fases da biodegradação dos resíduos, sendo que a idade da célula é o fator primordial na definição da matéria orgânica presente, de maneira que em células antigas prevalece matéria orgânica de difícil degradação, uma vez que a matéria orgânica hidrolisável já foi fermentada. Como outras características gerais, Wiszniowski et al. (2006) afirmam que o lixiviado possui uma alta concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos xenobióticos e sais inorgânicos, e isso o caracteriza como tóxico e causador de efeitos maléficos ao ambiente.

O tipo de operação do aterro afeta tanto parâmetros qualitativos quanto quantitativos. A operação diz respeito tanto à construção quanto à operação propriamente dita das células, à frente de trabalho, à área superficial da célula em relação ao seu volume e à cobertura das células.

Na construção de aterros sanitários, pode-se estabelecer várias células independentes entre si, e com sistemas de drenagem independentes, onde os lixiviados se misturam após saírem do aterro. Nestes casos, a qualidade do efluente final pode ter variações, por exemplo, no pH e na carga orgânica, caso entre em operação uma nova célula, que gera lixiviado novo. Quando células novas são construídas sobre células antigas, prevalecem as características do lixiviado velho, uma vez que ao percolar pela célula antiga, o lixiviado novo tem sua matéria orgânica de fácil biodegradabilidade consumida pela biomassa já consolidada na célula mais profunda (SOUTO, 2009).

Em relação à infiltração de água, quanto mais compactados estiverem os resíduos, menos água percolará. Além disso, dado que a água infiltra na superfície das células, quanto maior a superfície da célula, maior o volume de água infiltrado, portanto, aterros mais baixos tendem a gerar mais lixiviado que aterros de mesmo volume, no entanto mais altos.

A frente de trabalho influencia na qualidade do lixiviado de maneira que, quanto mais próxima estiver do ponto de coleta do lixiviado, mais características de lixiviado novo o efluente terá, desde que não passe por uma célula mais velha (SOUTO, 2009).

Quanto à cobertura das células, o que causa interferência na produção e na qualidade de lixiviado são os mesmo fatores que alteram a infiltração de água no solo, ou seja: vegetação, declividade, tipo de solo de cobertura e permeabilidade (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

A decomposição dos resíduos se dá física, química e biologicamente. Em físicos, estão compreendidos a quebra e o movimento das partículas de resíduo causados pelo contato e arraste físico da água. Este processo ocorre quando a capacidade de campo é superada. Também ocorrem processos de sorção e difusão. Quanto à parte química, a decomposição ocorre por mudança de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação, hidrólise, troca iônica e outras reações (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

Apesar de os processos físicos e químicos serem fundamentais na decomposição da matéria orgânica, o processo biológico é o mais importante. Este tem início com as bactérias naturalmente presentes na massa de detritos, e é o processo que gera o gás metano (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

3.2.1. Fases de decomposição dos resíduos

São quatro as fases principais de decomposição dos resíduos de um aterro sanitário, e podem ser assim denominadas: fase inicial, formação de ácidos, fase de transição e fermentação metanogênica. Estas fases determinam a qualidade dos lixiviados e dos gases produzidos na decomposição (CASTILHOS JR. et al., 2003).

Na fase inicial, observa-se a decomposição aeróbia, uma vez que os resíduos recém aterrados contêm quantidade significativa de ar. Ela dura apenas alguns dias, até o esgotamento do oxigênio livre. Grande parte do substrato é convertida a biomassa (EHRIG, 1983). Há geração de materiais parcialmente degradados e de ácidos orgânicos. A produção de gás carbônico é elevada, podendo alcançar 90% de concentração no gás. Isto aumenta sua dissolução na fase líquida, que contribui para a diminuição do pH, uma vez que o equilíbrio é

deslocado, gerando ácido carbônico (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). Há produção considerável de calor. Castilhos Jr. et al. (2003) afirmam que já nesta fase a capacidade de retenção de água dos resíduos é ultrapassada e começa a formação do lixiviado, que neste momento é composto por material particulado arrastado pelo escoamento do líquido.

A decomposição aeróbia pode continuar a existir nas camadas superiores da célula, pois há intrusão de ar. Como a capacidade de transporte de ar dentro da célula é baixa, mesmo que haja a intrusão, a decomposição aeróbia continua a ser responsável apenas por pequena parcela da decomposição biológica dos resíduos (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

Na etapa de formação de ácidos, a digestão anaeróbia dos detritos é predominante. Os microrganismos acidogênicos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, hidrogênio, amônia, compostos orgânicos parcialmente degradados, como ácidos orgânicos, e calor. Este é o momento de maior biodegradabilidade do lixiviado, ou seja, em que ele apresenta a maior razão DBO/DQO (CASTILHOS JR. et al., 2003). Os valores de DBO podem superar 10.000mg/L e a razão DBO/DQO fica entre 0,4 e 0,8 (EHRIG, 1983). Segundo este último autor ainda, os componentes predominantes da DBO nesta fase são ácidos graxos voláteis, principalmente ácidos acético, propiônico e butírico. Tanto estes ácidos quanto o gás carbônico dissolvido no líquido levam o pH a baixar nesta fase, alcançando valores entre 4,5 e 7,5. O pH baixo eleva a solubilidade de metais como ferro, cálcio, magnésio, manganês, zinco e estrôncio tornando-o, mais agressivo quimicamente (EHRIG, 1983). Esta fase pode durar anos ou mesmo décadas, porém este tempo varia dependendo das condições climáticas locais, sendo que em clima tropical este período é mais curto (CHEN, 1996).

Na fase de transição, que é a mudança entre a fase de formação de ácidos e a fase metanogênica propriamente dita, ocorre o início do aumento do pH e o início da metanogênese (CASTILHOS JR. et al., 2003). A velocidade de multiplicação das arqueas metanogênicas é menor do que das bactérias acidogênicas, portanto leva-se um tempo até que se atinja um equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos orgânicos (EHRIG, 1983). O tempo para que se atinja a fase metanogênica pode variar de meses a décadas, dependendo da quantidade de água e de mudanças na temperatura (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). A temperatura ótima para as arqueas metanogênicas é acima de 30°C (EHRIG, 1983), portanto num país tropical como o Brasil, este não é um fator limitante para a reprodução e atuação destas. A biodegradabilidade começa a decrescer.

Na fase metanogênica, também chamada de metanogênica estável, a produção de biogás chega ao seu máximo, decrescendo à medida que os ácidos são consumidos. As populações de bactérias acetogências e arqueas metanogênicas são suficientes para consumir os ácidos orgânicos voláteis, produzindo água, gás carbônico, metano e pouco calor. O consumo dos ácidos diminui a carga orgânica, além de aumentar o pH, que vai a faixas entre 7 e 8. Por isso, o lixiviado se torna menos agressivo quimicamente. Há um aumento no nível de produção de nitrogênio amoniacal. A matéria orgânica é composta, sobretudo, por substâncias húmicas, como ácidos húmicos e fúlvicos, e a biodegradabilidade é muito baixa, onde a razão DBO/DQO se aproxima de 0,1 (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). A DBO diminui porque os compostos orgânicos facilmente biodegradáveis são consumidos e convertidos a gases. O aumento no pH diminui a solubilidade de compostos inorgânicos, diminuindo assim a condutividade e a carga inorgânica. O lixiviado desta fase tende a apresentar uma coloração mais escura e odor menos objetável que na fase ácida (SOUTO, 2005). As características do lixiviado da fase metanogênica são bastante estáveis.

Nas fases posteriores, depois de encerrada a operação do aterro, o pH tende a neutralidade, e a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos é relativamente baixa. A tendência a longo prazo é a diminuição da concentração dos diversos componentes (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). Outros processos posteriores incluem a oxidação do metano, a intrusão de ar e o aumento do potencial redox do meio (CASTILHOS JR. et al., 2003).

Souto (2009) utilizou apenas dados brasileiros, de lixiviados de aterros reais e sem nenhum tipo de tratamento para compilar características de lixiviado de aterros sanitários brasileiros. Além disso, o autor aplicou o critério de Chauvenet para eliminar dados espúrios. A Tabela 2 reúne os principais resultados encontrados pelo autor.

Tabela 2 - Características de aterros sanitários brasileiros. Fonte: Souto (2009)

	Fase	ácida	Fase meta	anogênica
Parâmetro	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pН	4,4	8,4	5,9	9,5
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ /L)	170	32000	125	20200
Turbidez (UNT)	100	540	0,02	6200
Condutividade (uS/cm)	230	45000	100	45000
DBO (mg/L)	1	55000	3	17200
DQO(mg/L)	90	100000	20	35000
NTK (mg/L)	1,7	3000	0,6	5000
NAT (mg/L)	0,07	2000	0,03	3000
$N-NO_2$ (mg/L)	-	-	nd	70
$N-NO_3$ (mg/L)	nd	45	nd	270
P-total (mg/L)	nd	270	nd	80
Cloreto (mg/L)	275	4700	20	6900
ST (mg/L)	400	45000	200	29000
STV (mg/L)	78	26700	75	20000
STF (mg/L)	40	28400	100	17000
SST (mg/L)	10	7000	7	12400
Fe total (mg/L)	nd	1400	0,01	720
Cd total (mg/L)	nd	0,1	nd	0,6
Cu total (mg/L)	nd	0,8	nd	2,9
Cr (mg/L)	nd	1,2	nd	1,0
Mn total (mg/L)	nd	115	nd	30
Ni (mg/L)	nd	6,5	nd	1,4
Zn (mg/L)	nd	27	nd	35
Pb total (mg/L)	nd	1,5	nd	6,7
Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	200	5 x 10 ⁷	nd	2 x 10 ⁸

nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes; NAT = nitrogênio amoniacal total

Renou et al. (2008) coletaram dados de vinte e um aterros distribuídos na América, Ásia e Europa e compilaram valores de alguns parâmetros de qualidade dos lixiviados na fase ácida e na fase metanogênica. A Tabela 3 apresenta alguns dados de Renou et al. (2008).

Tabela 3 - Características de aterros sanitários da América Latina, Ásia e Europa. Fonte: Renou et al. (2008).

	Fase ácida		Fase metanogênica	
Parâmetro	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pН	5,6	9,1	7,0	11,5
DBO (mg/L)	90	26800	3	800
DQO(mg/L)	1870	70900	100	10000
NTK (mg/L)	75	13000	5	1680
NAT (mg/L)	10	13000	0,2	1590
SST (mg/L)	>5000	950	13	1600
Fe total (mg/L)	SD*	SD	4,1	26
Cu total (mg/L)	SD	SD	0,005	0,08
Mn total (mg/L)	SD	SD	0,13	15,5

^{*}SD = sem dados disponíveis

3.3. Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos avançados (POA) envolvem a geração e o uso de espécies transitórias, principalmente radicais livre hidroxila (OH), como oxidantes fortes para destruir componentes que dificilmente são degradados por oxidantes convencionais, gerando produtos parcialmente oxidados, dióxido de carbono, íons e água.

Uma das principais características da oxidação baseada em radicais livres é a sua não seletividade, ou seja, são capazes de reagir com praticamente todos os materiais reduzíveis, sem restrição de classes ou grupos específicos de componentes. Além disso, apresentam boa eficiência em condições normais de temperatura e pressão (METCALF; EDDY, 2003).

Os radicais hidroxila, que possuem altíssimo potencial oxidante, menor apenas que o flúor, podem ser gerados pela combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O₃) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂); por catalisadores, como íons metálicos ou fotocatalisadores; e irradiação, como ultravioleta (UV), ultra-som ou feixe de elétrons. Quando há a presença de catalisadores sólidos, os processos são denominados heterogêneos. Caso contrário, denominase o processo como homogêneo. A Tabela 4 lista os principais POA e sua classificação:

arum (2004)		-
Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
	$O_3/H_2O_2/UV$	
Homogêneo	O ₃ /UV	O_3/H_2O_2
	H_2O_2/UV	$Fe(II)/H_2O_2$
	Fe(II)/ H ₂ O ₂ /UV	
II.4	Semicondutor/UV	
Heterogêneo	Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV	

Tabela 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados. Fonte: Adaptado de Teixeira; Jardim (2004)

O radical hidroxila é um dos radicais livres mais reativos e mais oxidantes existentes, como sugere a reação 3.1 (HUANG; DONG; TANG, 1993):

$$\dot{O}H + H^+ + e^- \rightarrow H_2O; E^0 = 2,33V$$
 (3.1)

O radical hidroxila tem seu maior poder oxidante em condições ácidas. Em soluções básicas, até pH = 11, o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio reagem e geram um íon peróxido e um óxido, sendo que ambos agem como oxidantes. A irradiação da água gera ÖH independentemente do pH, até aproximadamente pH=10. A reação do ÖH com compostos orgânicos pode se dar por meio de três mecanismos: adição de hidróxido, abstração de hidrogênio e transferência de elétrons. No caso de compostos orgânicos que contenham anéis aromáticos, o mecanismo mais atuante é o de adição de hidróxido. Abstração de hidrogênio é mais comum em compostos orgânicos insaturados. Por fim, a transferência de elétrons ocorre entre radicais hidroxila e íons inorgânicos. Mais de um tipo de reação pode ocorrer na oxidação de um mesmo composto (HUANG; DONG; TANG, 1993).

3.3.1. Características do ozônio – O₃

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio, dez vezes mais solúvel que este em água, e cuja solubilidade diminui conforme há o aumento da temperatura.

O ozônio é um gás que, em temperatura ambiente, é azulado e possui odor detectável em baixas concentrações (0,02 a 0,05 ppm), além de ser altamente corrosivo e tóxico. Este gás foi utilizado inicialmente para o tratamento de água de abastecimento, como oxidante e desinfetante, na Holanda, em 1893 (USEPA, 1999).

O ozônio possui dois modos de reação: reação direta do próprio ozônio molecular e reação indireta, pelo radical hidroxila produzido em sua decomposição. A reação molecular é seletiva e possui uma taxa relativamente baixa, quando comparada à reação indireta. Quando a reação molecular é favorecida, há formação considerável de produtos intermediários parcialmente oxidados. A taxa de reação do radical hidroxila é bem maior e sua meia-vida em meio aquoso é curta, na faixa de microssegundos. Além disso, o radical é muito menos seletivo que o ozônio molecular (HUANG; DONG; TANG, 1993; LANGLAIS; RECKHOW; BINK, 1991;).

A decomposição do ozônio pode ser dividida em três fases: iniciação, propagação e inibição (LANGLAIS; RECKHOW; BINK, 1991).

A iniciação ocorre quando o ozônio reage com as chamadas substâncias iniciadoras, formando o íon superóxido (O₂⁻). Este íon mantém a decomposição do ozônio. São substâncias iniciadoras: íons hidroxila (OH⁻), íons hidroperóxidos (HO₂⁻), substâncias húmicas, radiação UV e alguns outros compostos orgânicos (LANGLAIS; RECKHOW; BINK, 1991).

Na propagação, o radical hidroxila, subproduto da decomposição do ozônio, regenera os íons O₂. Dessa maneira o processo mantém-se, desde que haja concentração suficiente de propagadores na solução (LANGLAIS; RECKHOW; BINK, 1991).

A etapa de inibição ocorre justamente quando os radicais hidroxila são consumidos, interrompendo a regeneração do O₂⁻. São inibidores íons carbonatos (CO₃²-) e bicarbonatos (HCO₃⁻). Altas concentrações podem inibir completamente as reações em cadeia dos radicais livres, favorecendo a forma de reação molecular do ozônio (LANGLAIS; RECKHOW; BINK, 1991). Carbonatos e bicarbonatos são medidos na forma de alcalinidade e representam uma demanda significativa de oxidante. Além disso, representam demanda de ozônio no tratamento de efluentes: matéria orgânica, subprodutos orgânicos da oxidação, compostos orgânicos sintéticos e íons brometo (USEPA, 1999).

Em condições ácidas, a reação mais importante do ozônio é a molecular. Em pH elevado, na presença de radiação ultravioleta ou de peróxido de hidrogênio, a reação pelo radical livre hidroxila é favorecida (HOEGNÉ; BADER, 1977).

O ozônio pode oxidar parcialmente compostos orgânicos de maneira a torná-los biodegradáveis, podendo ser removidos por filtração biológica posterior. Quando há presença de ferro e manganês no afluente, o ozônio pode formar óxidos insolúveis, que podem ser removidos por sedimentação ou filtração (USEPA, 1999).

Após a ozonização, é de fundamental importância a destruição do ozônio remanescente, porque é um gás extremamente irritante e tóxico. Além disso, a presença de ozônio na fase líquida pode aumentar a corrosão de um sistema de distribuição de água (METCALF; EDDY, 2003).

A Tabela 5 resume as principais propriedades do gás ozônio.

Tabela 5 - Propriedades do ozônio. Fonte: Met	etcalf	e Edd	y (2003))
---	--------	-------	----------	---

Propriedade	Unidade	Valor
Peso molecular	g	48
Ponto de ebulição	$^{\circ}\mathrm{C}$	$-111,9 \pm 0,3$
Ponto de fusão	$^{\circ}\mathrm{C}$	$-192,5 \pm 0,4$
Densidade a 0°C e 1atm	g/mL	2,154
Solubilidade em água a 20°C	mg/L	12,07

3.3.2. Características do peróxido de hidrogênio – H₂O₂

O peróxido de hidrogênio é tipicamente utilizado em tratamento de água para abastecimento e de efluentes industriais para a remoção de matéria orgânica. A solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é incolor, com aparência de água, e pode ser misturada com esta em qualquer proporção. Em altas concentrações, o peróxido de hidrogênio apresenta um odor levemente pungente ou ácido. Este reagente não é inflamável e possui peso molecular de 34,02g (US PEROXIDE, 2010).

Quando o peróxido de hidrogênio é utilizado junto ao ozônio, a concentração de radicais hidrolixa aumenta em relação ao uso do ozônio apenas. Portanto, esta adição aumenta o potencial de oxidação do sistema (DANIEL, 2001) e beneficia a oxidação por meio de radicais livres (USEPA, 1999).

A reação global para a produção de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio e ozônio é a seguinte (METCALF; EDDY, 2003):

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow H\dot{O} + H\dot{O} + 3O_2$$
 (3.2)

Em termos de remoção de carbono orgânico total (COT), tanto o uso do ozônio apenas como em combinação com peróxido de hidrogênio não alcança uma eficiência significante. Quando há o uso combinado de oxidantes, a biodegradabilidade do efluente

aumenta ao tornar uma parcela do COT propícia à remoção em filtros biológicos (USEPA, 1999).

A aplicação em excesso de peróxido de hidrogênio leva a uma redução de eficiência no processo de degradação de matéria orgânica, causada por reações competitivas com os radicais ÖH. O excesso de peróxido de hidrogênio age capturando os radicais livres hidroxila, conforme sugerem as reações 3.3 a 3.7 (HUANG; SHU, 1995):

$$\dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 + H_2O$$
 (3.3)

$$H\dot{O}_2 + H_2O_2 \rightarrow \dot{O}H + H_2O + O_2$$
 (3.4)

$$2H\dot{O}_2 \to H_2O_2 + O_2$$
 (3.5)

$$H\dot{O}_2 + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
 (3.6)

$$2\dot{O}H \to H_2O_2 + O_2$$
 (3.7)

Nas reações 3.3, 3.6 e 3.7 ocorre o consumo dos radicais $\dot{O}H$, o que causa redução no poder de oxidação do processo. O H_2O_2 reage com radicais hidroxila, capturando-os, e formando um radical menos reativo, o $H\dot{O}_2$. Portanto, o aumento na dose de peróxido de hidrogênio não necessariamente aumenta o poder oxidante do tratamento. Existe uma dose ótima, que é observada caso a caso.

3.3.3. Características da radiação ultravioleta - UV

A radiação ultravioleta (UV) é a radiação eletromagnética de comprimento de onda variando de 100 a 400nm, sendo classificada como (KOLLER, 1952¹ apud DANIEL, 2001):

- UV-vácuo: entre 100 e 200nm;
- UV-C: entre 200 e 280 nm;
- UV-B: entre 180 e 315 nm e
- UV-A: entre 315 e 400nm.

Por se tratar de energia em forma de ondas eletromagnéticas, a radiação UV não tem efetividade limitada por parâmetros químicos de qualidade da água, como pH, temperatura, alcalinidade e carbono inorgânico, no momento da oxidação. Já a presença de outros oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio aumentam o poder de oxidação da radiação UV (USEPA, 1999).

¹ KOLLER, L. R. (1952). Ultraviolet Radiation. Londres, 220p.

A oxidação com radiação UV ocorre por meio de fotólise. Esta se refere à interação da energia de radiação com as moléculas orgânicas, de modo a causar a ruptura nas ligações químicas. Quanto mais uma molécula absorve radiação UV, maior sua possibilidade de ser fotodegradada (DANIEL, 2001).

Quando é utilizada a combinação de radiação UV com peróxido de hidrogênio, ocorre a fotólise deste último, gerando radicais hidroxila, como pode ser visto na equação 3.8 (METCALF; EDDY, 2003):

$$H_2O_2 + UV \rightarrow H\dot{O} + H\dot{O} \tag{3.8}$$

A combinação H₂O₂/UV tem sido estudada como opção para a remoção de hormônios, drogas medicinais, antibióticos de uso humano e veterinário e outros produtos de esgoto sanitário e industrial (METCALF; EDDY, 2003).

3.4. Tratamento de lixiviado com a utilização de processos oxidativos avançados

Existem várias tentativas de se tratar o lixiviado de aterro sanitário. De maneira geral, pode-se dividir os tipos de tratamento em biológicos e físico-químicos. Segundo Wiszniowski et al. (2006), o processo biológico de nitrificação/desnitrificação é o mais barato e com eficiência satisfatória em termos de remoção de nitrogênio amoniacal. Porém, os processos biológicos são afetados pela presença de substâncias tóxicas ou de compostos orgânicos refratários. Outros processos convencionais como coagulação, floculação e sedimentação são dispendiosos devido aos equipamentos necessários, à necessidade de energia e de adição de produtos químicos. Métodos como osmose reversa e adsorção por carvão ativado apenas transferem o poluente de fase, sem eliminar o problema ambiental.

Os POAs vêm sendo propostos como uma alternativa efetiva para a mineralização dos compostos presentes no lixiviado. Contudo, essa técnica ainda não é viável economicamente quando se considera a aplicação em escala real como única etapa de tratamento. No entanto, quando o POA é utilizado em combinação com outros processos de tratamento, os POAs podem aumentar os benefícios, compensando o fator custo da relação custo/benefício (WISZNIOWSKI et al., 2006).

Wu et al. (2004) trataram lixiviado bruto caracterizado como metanogênico com o objetivo de aumentar biodegradabilidade para fins de tratamento biológico posterior. O lixiviado possuía em média 6500mg DQO/L e 4000mg COT/L. Havia um pré-tratamento feito por coagulação com cloreto férrico, o qual reduzia os valores de DQO em 60%, deixando o efluente a ser oxidado com DQO em torno de 2500 mg/L, sem alterar a razão DBO/DQO. Em seguida, oxidação com O₃, O₃/H₂O₂ ou O₃/UV eram realizadas. As doses utilizadas nos tratamentos com O₃, O₃/H₂O₂ e O₃/UV foram, respectivamente: 1,2g O₃/L, (1,2; 1,2) (gO₃; gH₂O₂)/L e (30;1,2) (min UV; g O₃/L).

Como resultados, foi constatada a redução do tamanho e do peso médio molecular, remoção de aproximadamente 15% de COT, remoção de cor por volta de 90%, a relação DBO/DQO aumentou de 0,06 a 0,5 em todos os casos, e ocorreu mudança nos grupos funcionais das moléculas que compõem o lixiviado. Além disso, o pH aumentou de aproximadamente 8,1 para 8,6 durante as bateladas. Wu et al. (2004) acreditam que a baixa remoção total de COT é causada pela oxidação incompleta dos compostos, fato que segundo eles, pode ser evidenciado pela redução do tamanho e peso molecular médios, ou seja, há oxidação, no entanto os produtos finais não são, na maior parte, CO₂ e água. Ao mesmo tempo, a elevada alcalinidade do efluente interfere na reação de oxidação. A remoção de cor é associada a mudanças causadas por ataque dos radicais hidroxila em sítios específicos que concedem cor. A elevação do pH, por sua vez, é associada ao arraste de CO₂ e ácidos orgânicos voláteis durante o borbulhamento do ozônio.

Wu et al. (2004) demonstraram a possibilidade de uso de oxidação por POA previamente a um tratamento biológico, já que houve aumento significativo da razão DBO/DQO, que é indicativo de biodegradabilidade. Além disso, houve diversas evidências da oxidação mesmo que incompleta dos compostos, como a alteração nos grupos funcionais, no tamanho e no peso médio das moléculas no efluente.

No entanto, há que se ter cautela no uso da relação DBO/DQO como indicativo de biodegradabilidade em lixiviado de aterro sanitário. Isso porque na análise de DBO, a presença de substâncias recalcitrantes e alta toxicidade pode inibir o crescimento bacteriano, subestimando a DBO. Quanto à DQO, seu valor pode ser alterado pela presença de substâncias inorgânicas que consomem o oxidante usado na determinação, superestimando sua medida. Dessa maneira, há uma distorção na razão DBO/DQO, com um valor geralmente menor que o real. A biodegradabilidade de um efluente pode ser mais bem avaliada por testes de toxicidade.

Pacheco e Peralta-Zamora (2004) avaliaram o tratamento de um lixiviado de aterro sanitário que já havia sido submetido à lagoa aeróbia e facultativa, e foi caracterizado como estabilizado. No primeiro passo do tratamento proposto, procedeu-se a precipitação ácida, sob agitação e em pH próximo a 1, a fim de eliminar ácidos húmicos e fúlvicos. Com isso, retirouse também aminoácidos aromáticos, compostos policíclicos aromáticos e carboidratos. Os sólidos foram separados por centrifugação e filtração a 0,44 nm. Neste processo, houve uma remoção de aproximadamente 14% da DQO e a cor das amostras foi significantemente reduzida. Em seguida, submeteu-se o lixiviado a POA com a utilização de H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton.

Os melhores resultados foram obtidos no uso de H₂O₂/UV quando a adição de peróxido era feita paulatinamente, alcançando-se reduções de até 75% de DQO. Porém, os tratamentos com Fenton e foto-Fenton não apresentaram boas eficiências. Os autores atribuíram este fato ao baixíssimo pH ocasionado pela precipitação ácida, que leva os compostos de ferro a uma forma pouco reativa. Os autores também atribuem uma boa eficiência do POA fotoassistido à redução inicial da cor, que afeta a absorção de UV (PACHECO; PERALTA-ZAMORA, 2004).

Em um trabalho realizado por Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004) utilizou-se um lixiviado classificado com estabilizado, e como forma de tratamento, os autores propuseram coagulação/floculação, arraste por ar e ozonização. Além da análise dos parâmetros físico-químicos, a toxicidade do efluente pós-tratado foi avaliada.

No processo de coagulação/floculação, realizado em Jar-test, obteve-se uma remoção de aproximadamente 25% de DQO, remoção de cor de 70% e não houve redução nos níveis de amônia. Para o efluente coagulado/floculado submetido à ozonização obteve-se uma eficiência final de remoção de DQO de 50% aproximadamente e a remoção final de cor foi de mais de 75%. Além disso, houve uma redução na toxicidade do lixiviado. A aplicação de arraste por ar ao efluente pré-tratado também fez com que houvesse uma redução na toxicidade do lixiviado (SILVA; DEZOTTI; SANT`ANNA JR., 2004)

O trabalho realizado por Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004) aponta o potencial do uso de ozônio tanto para aumento de biodegradabilidade do lixiviado, quanto para a diminuição de sua toxicidade, além de ter alcançado uma remoção razoável de DQO e cor.

Koh et al. (2004) avaliaram a remoção de matéria orgânica (DBO e DQO) de um lixiviado de aterro sanitário que recebia resíduos industriais e domésticos na Alemanha. A sequência do tratamento era a seguinte: inicialmente, o lixiviado era pré-tratado

biologicamente, depois se procedia à oxidação química com o uso de H₂O₂/UV, e finalmente, o pós-tratamento com lodos ativados era efetuado.

Havia três configurações de reatores para a oxidação química. Um possuía lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, o segundo de média pressão e um terceiro com lâmpadas a vácuo. Para todos os três, havia recirculação de parte do efluente no decorrer dos ensaios. Estes reatores operavam independentemente entre si, e seus efluentes eram póstratados no sistema biológico, o qual teve sua partida dada com microrganismos provenientes do lodo do pré-tratamento. Havia acréscimo de nutrientes para o bom funcionamento do sistema biológico (KOH et al., 2004).

Como resultados, para todos os casos, a remoção de DQO na etapa oxidativa avançada foi na faixa de 40-64%. Houve também aumento médio de DBO de 75mg/L, sendo que a razão DBO/DQO subiu de 0,05 para 0,2. Em termos de custo/benefício, levando-se em conta tanto eficiência de remoção de matéria orgânica quanto gastos energéticos, o melhor tratamento foi o do reator de lâmpadas a vácuo. As maiores eficiências ocorreram em pH < 4. Além disso, os autores afirmam que a degradação de matéria orgânica é maior em ambiente aeróbio que em anaeróbio. Houve pouca degradação de compostos de cadeias grandes, como ácidos húmicos, proteínas e carboidratos (KOH et al., 2004).

Além disso, foram feitos testes de toxicidade, que mostraram que há aumento desta após o tratamento oxidativo, mas redução ao se considerar o tratamento global. A mutagenicidade, que já era considerada baixa, diminuiu ainda mais após o tratamento completo do lixiviado (KOH et al., 2004).

Bila et al. (2005) testaram uma seqüência de tratamentos aplicados ao lixiviado bruto com a finalidade de avaliar a contribuição de cada um na qualidade do efluente. Os tratamentos em questão eram: coagulação/floculação, ozonização e tratamento biológico (lodos ativados). Além disso, os autores avaliaram a toxicidade tanto em efluente bruto como no ozonizado.

Os melhores resultados em termos de remoção de matéria orgânica foram obtidos quando houve o pré-tratamento, a ozonização e o tratamento biológico final, chegando-se a uma eficiência de 84% em termos de DQO. No tocante à toxicidade, observou-se que esta diminui conforme se aumentou o número etapas do tratamento e de acordo com o aumento de dose de ozônio também, mas nunca é totalmente eliminada (BILA et al., 2005).

Outro aspecto de interesse citado neste trabalho é a relevância do pré-tratamento na eficiência da ozonização. Os autores relataram que, para obter-se a mesma eficiência da

ozonização do efluente pré-tratado, o efluente bruto teve que receber uma dose três vezes maior de oxidante. Além disso, os autores sugerem que a ozonização foi fundamental para o bom desempenho do processo biológico (BILA et al., 2005).

Morais e Peralta-Zamora (2005) aplicaram oxidação avançada por meio de H₂O₂/UV e H₂O₂/UV/Fe⁺² (foto-Fenton) em lixiviado bruto com características de estabilizado, e avaliaram remoção de matéria orgânica em termos de DQO e COT, além de avaliarem a biodegradabilidade. Esta, por sua vez, foi analisada tanto pela razão DBO/DQO, quanto pela eficiência de um reator de lodos ativados alimentado com o lixiviado bruto ou pré-tratado. O lixiviado tinha como principais características o pH em torno de 8,2, razão DBO/DQO de aproximadamente 0,13 e 5200mg DQO/L. Análises de cromatografia em gel também foram feitas a fim de se avaliar a mudança de peso molecular dos componentes do lixiviado.

Para a aplicação da oxidação, os autores serviram-se de um reator com volume de 100mL equipado com um agitador magnético e uma lâmpada de UV. Dentre as condições experimentais, havia variação de pH e de doses de H₂O₂ e Fe⁺², em bateladas de 60 minutos. Para o tratamento biológico, um reator com capacidade de 500mL era alimentado com 200mL de cultura de microrganismos e o volume era completado para 400mL com efluente bruto ou oxidado, e glicose. O pH era ajustado a 7, e as bateladas tinham duração de 72 horas. A DQO era medida depois do efluente ser centrifugado e filtrado a 45μm (MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005).

As melhores condições experimentais para os processos de oxidação ocorreram com as maiores doses de oxidante e menores pH. Porém, os resultados apresentados do tratamento com H₂O₂/UV são relativos à batelada que utilizou o pH 8,4, natural da amostra, com dose de 3500mg H₂O₂/L. Para o tratamento com foto-Fenton, os resultados são referentes a doses de 2000mg H₂O₂/L, 10 Fe⁺²/L e pH de 2,8. Os resultados se referem a bateladas de 60 minutos. As remoções de COT foram, respectivamente, de 97,2% e 89.9% nos tratamentos com H₂O₂/UV e foto-Fenton. Por sua vez, a remoção de DQO foi de aproximadamente 56% nos dois casos. Os autores observaram que a degradação do H₂O₂ tem taxa constante durante toda a batelada cujo pH era 7, enquanto com pH 8 a degradação é mais rápida nos 30 minutos iniciais (MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Em termos de biodegradabilidade, a relação DBO/DQO teve como melhor resultado o aumento de 0,13 para aproximadamente 0,4, no tratamento com H₂O₂/UV. A biodegradabilidade avaliada por meio do tratamento biológico mostrou que a alimentação do reator com lixiviado bruto alcançava no máximo 30% de remoção de DQO, enquanto a alimentação com efluente pré-tratado elevava as eficiências de remoção de DQO para valores

superiores a 90%. Em relação ao tamanho das partículas, de uma maneira geral, a faixa de peso molecular médio, que era de 10kDa a 35kDa, diminuiu para valores menores que 6kDa (MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005).

Em um trabalho utilizando O_3 e O_3/H_2O_2 para tratamento de lixiviado bruto, Tizaoui et al. (2006) utilizaram um reator de vidro de capacidade de 150mL, cuja homogeneização do efluente era garantida por um agitador magnético. O lixiviado era classificado como intermediário tendendo a estabilizado, com pH em média de 8,7, DQO de 5230mg DQO/L e razão DBO/DQO de aproximadamente 0,1. O O_3 ou O_3/H_2O_2 era aplicado diretamente ao reator, o qual possuía em sua configuração um eliminador físico de espuma. Devido ao reduzido volume do reator, eram feitas análises apenas em início e fim de batelada. Todas as bateladas tiveram tempo de contato de 60 minutos, e a dose de ozônio era sempre de 6,4g O_3/L . Três diferentes doses de H_2O_2 eram combinadas com O_3 , sendo elas: O_3/L 0, O_3/L 1, O_3/L 2, O_3/L 3, O_3/L 3, sendo elas: O_3/L 4, O_3/L 5, O_3/L 6, O_3/L 6, O_3/L 6, O_3/L 7, O_3/L 8, O_3/L 9, $O_3/$

Tizaoui et al. (2006) observaram que tanto para o tratamento com O₃ apenas como para O₃/H₂O₂, houve uma redução no valor de absorbância para uma extensa faixa de comprimentos de onda, em relação ao lixiviado bruto. Em relação à taxa de remoção de cor, esta foi acrescida em quase 50% com a adição de H₂O₂ ao O₃, e no caso do tratamento com O₃ apenas, a taxa de remoção de cor é maior nos 12 minutos iniciais. A maior remoção de cor foi de 94%, no tratamento com 6,4g O₃/L associado a 2g H₂O₂/L, contra 87% no tratamento com O₃ apenas. Foi observado que para uma dose de 12g H₂O₂/L, a eficiência da redução da cor ficou similar ao tratamento com O₃ apenas, mostrando que há uma razão ideal de H₂O₂/O₃ que apresenta melhores resultados.

Em termos de remoção de DQO, o maior valor obtido foi de 48% no tratamento com O₃ associado a 2g H₂O₂/L. O ozônio removeu, no máximo, 27% de DQO. Considerando-se a biodegradabilidade, ou seja, razão DBO/DQO, o único sistema em que se obteve algum resultado foi também o que combinava O₃ com 2g H₂O₂/L, onde esta aumentou de 0,1 para aproximadamente 0,7. Cloretos, sulfatos e pH tiveram pouca alteração durante os tratamentos (TIZAOUI et al., 2006).

Para este trabalho Tizaoui et al. (2006) concluíram que a dosagem ideal para remoção de cor, DQO e aumento de biodegradabilidade era de 2g H₂O₂/L para 6,4g O₃/L, ou seja, aproximadamente 0,3g H₂O₂/1g O₃. Além disso, em termos de custos, esta dosagem foi também a melhor, sendo equivalente a 1,5g O₃ consumido/g DQO removida.

Wang, Smith e El-Din (2006) também aplicaram O₃ apenas e O₃/H₂O₂ em lixiviado bruto e em lixiviado previamente fracionado por membranas. O lixiviado bruto tinha pH médio de 8,4 e DQO em torno de 1000mg/L. As frações de lixiviado eram assim divididas: de 0,45μm a 10000Da, de 10000 a 5000Da, de 5000 a 1000Da e <1000Da. As doses aplicadas de O₃ foram de 15,1g O₃/L em todos os tratamentos, entretanto a dose transferida foi, em média, de 1,9g O₃/L no tratamento de O₃ e 3,6g O₃/L no tratamento O₃/H₂O₂. Neste último, a dose de peróxido foi de 1,26g H₂O₂/L para a fração de 10000 a 5000Da e 0,63g H₂O₂/L para as demais frações. Tanto para o lixiviado bruto quanto para as demais frações foram medidas DOO, DBO e cor.

Os resultados de Wang, Smith e El-Din (2006) indicaram que tanto DBO quanto DQO são constituídas principalmente por moléculas pequenas (<1000Da), enquanto a cor é formada por moléculas maiores (>1000Da). Durante a oxidação, a adição de H₂O₂ ao O₃ faz aumentar a eficiência de remoção de DQO de uma maneira geral. Este efeito foi menos sensível na fração de 10000 a 1000Da. No lixiviado bruto foi obtida remoção de 30% de DQO usando apenas O₃ e 45% usando O₃/H₂O₂. Para todos os casos, os valores de DBO aumentaram, porém, a razão DBO/DQO continuou caracterizando o efluente como recalcitrante (DBO/ DQO = 0,15). Em relação à cor, a remoção foi superior a 87% em todos os ensaios feitos com O₃, exceto para a fração <1000Da, que teve eficiência de 51% no tratamento com O₃ e 69% no tratamento com O₃/H₂O₂.

Rocha et al. (2010) utilizaram H₂O₂/UV como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário cuja coleta se dava no vertedor do efluente do pré-tratamento, que era composto por duas lagoas anaeróbias e uma facultativa. Portanto, o lixiviado era uma mistura desses tratamentos. O pH do lixiviado bruto era em torno de 9, e o parâmetro analisado relativo a matéria orgânica foi a DQO.

Para o tratamento com H_2O_2/UV , Rocha et al. (2010) utilizaram dois reatores distintos: um que funcionava em batelada simples, com ou sem agitação, e outro com a recirculação do lixiviado. Nos dois tipos de batelada, o tempo de contato era de 300min. Como resultados, para o sistema de batelada sem agitação, a remoção de DQO foi de 86% e com agitação foi de 66%. Os autores acreditam que a menor eficiência na agitação deveu-se a evaporação do H_2O_2 . No caso da batelada com recirculação, para todas as diferentes vazões utilizadas, a remoção da DQO foi maior que 90%.

Neste trabalho, altos valores de remoção de matéria orgânica foram obtidos. Contudo, a estimativa da interferência do residual de H_2O_2 no momento da medida da DQO foi feita utilizando-se uma fórmula de um trabalho proposto por Kang et al. (1999), que

utilizava residual de H₂O₂ em esgoto sintético para estimar a DQO. Portanto, esta redução pode não refletir os valores reais de eficiência de remoção de DQO.

Os trabalhos supracitados demonstram como o uso de processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário pode gerar resultados satisfatórios, especialmente quando este é feito em associação a outros métodos, sejam eles biológicos ou físico-químicos.

De uma maneira geral, os POA proporcionam redução na toxicidade do efluente, o que por sua vez é um fator positivo para a combinação de POA com tratamentos biológicos. Outras características comuns às diversas propostas de tratamento supracitadas são a remoção de cor e DQO.

O uso de *air stripping* como pré-tratamento é uma alternativa promissora, especialmente por reduzir a carga de alcalinidade presente no lixiviado. A alcalinidade é consumida pelo excesso de íons H⁺, resultantes do arraste de amônia. Este mecanismo é detalhado no item 5.2. A alcalinidade é seqüestradora dos radicais que embasam a reação oxidativa de POA, portanto, é um fator que leva a menores eficiências de remoção de matéria orgânica. Além disso, há a redução de cor quando se adiciona cal no pré-tratamento (SOUTO, 2009), melhorando o desempenho do sistema assistido fotoquimicamente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Para esta pesquisa, foram utilizados três tratamentos baseados em processos oxidativos avançados a fim de avaliar a oxidação da matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário. Para todos os tratamentos, foi usado como afluente lixiviado bruto ou lixiviado prétratado por arraste com ar (*air stripping*), que objetivava a remoção de nitrogênio amoniacal. Os POA foram: ozônio (O₃), ozônio/peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) e ultravioleta/peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), chamados de Tratamento A, Tratamento B e Tratamento C, respectivamente.

4.1. Afluentes utilizados no diferentes Tratamentos

4.1.1. Lixiviado bruto

O lixiviado bruto era proveniente do Aterro Sanitário Municipal de São Carlos, SP. A coleta do lixiviado era feita em uma caixa de passagem do aterro que fica na extremidade do sistema de drenagem, antes da chegada do lixiviado às lagoas do local, conforme Figura 3.

Após a coleta, o lixiviado era armazenado em galões de 20L em câmara fria a 4°C, por um período de, no máximo, três meses. Sempre que necessário eram efetuadas novas coletas.

A caracterização da qualidade do lixiviado bruto era feita em cada batelada, dadas as variações de qualidade típicas do lixiviado, e também devido ao seu armazenamento, que poderia ocasionar mudanças nos parâmetros de qualidade.



Figura 3 - Visão aérea do aterro sanitário, suas lagoas de lixiviado e local de coleta do lixiviado (caixa de passagem). Fonte: Google Earth (2010)

4.1.2. Lixiviado pré-tratado por air stripping

O lixiviado pré-tratado era o mesmo lixiviado do Aterro Sanitário Municipal de São Carlos (SP), porém, antes de ser oxidado, procedia-se ao tratamento por *air stripping* em torres recheadas para remoção de nitrogênio amoniacal. Este experimento era conduzido por Ferraz (2010), com uma freqüência de aproximadamente 1 batelada/mês. Apenas uma batelada foi completamente conduzida pela autora dessa pesquisa.

O arraste com ar era feito em uma torre de PVC de 150mm de diâmetro, recheada com anéis *Rashig* corrugados, de polietileno, de 25mm de diâmetro. O lixiviado, previamente alcalinizado com cal a pH entre 10,5 e 12, era bombeado para a parte superior da torre, enquanto o ar era inserido pela parte inferior, logo o movimento dos fluidos era contracorrente. As vazões de lixiviado eram variadas nas faixas de 0,1 a 0,5L.min⁻¹ e a vazão de ar era constante em 1,6L.s⁻¹. Conforme é representado no esquema da Figura 4, o gás excedente da torre era borbulhado em frascos alinhados em série contendo H₂SO₄, cujo intuito era o recolhimento de nitrogênio amoniacal gasoso. Depois de borbulhado nos frascos, a saída do gás era livre para a atmosfera. Na Figura 5 são apresentadas fotografias deste sistema.

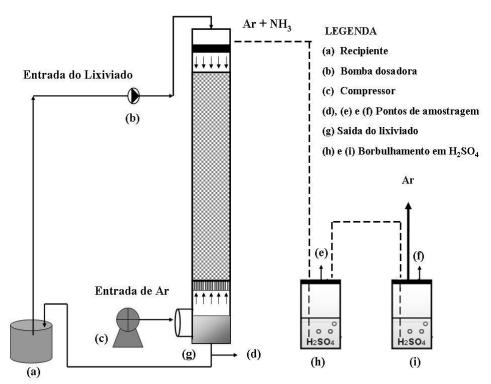


Figura 4 - Esquema do tratamento do lixiviado por *air stripping* com recolhimento de amônia. Fonte: Ferraz (2010)



Figura 5 - Sistema utilizado para remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar. (a) Visão geral do reator; (b) Frascos coletores (erlenmeyers) de gás excedente, onde o ar era borbulhado em H_2SO_4 ; (c) Compressor de ar.

Da mesma maneira que o lixiviado bruto, o lixiviado pré-tratado por *air stripping* era armazenado em galões de 20L e ficava em câmara fria a 4°C até a sua utilização. Também para o lixiviado pré-tratado, a caracterização da qualidade era feita ao início de todas as bateladas, por conta das variações da qualidade do lixiviado bruto e pelo armazenamento, que poderiam ocorrer provocando variações nas concentrações dos parâmetros estudados.

A Figura 6 apresenta a diferença de aspecto entre lixiviado bruto e pré-tratado por *air stripping*.

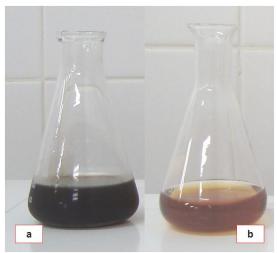


Figura 6 - Aspecto do lixiviado bruto (a) e do pré-tratado por *air stripping* (b)

4.2. Instalações utilizadas para a realização dos experimentos

4.2.1. Ensaios envolvendo ozônio – Tratamentos A – O₃ e B – O₃/H₂O₂

Os ensaios envolvendo ozônio, ou seja, oxidação com ozônio apenas e oxidação com ozônio/peróxido de hidrogênio, foram feitos em uma coluna de ozonização montada na área do Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos pertencente à EESC/USP. No esquema apresentado na Figura 7 pode-se observar os equipamentos utilizados nos ensaios envolvendo a coluna de ozonização.

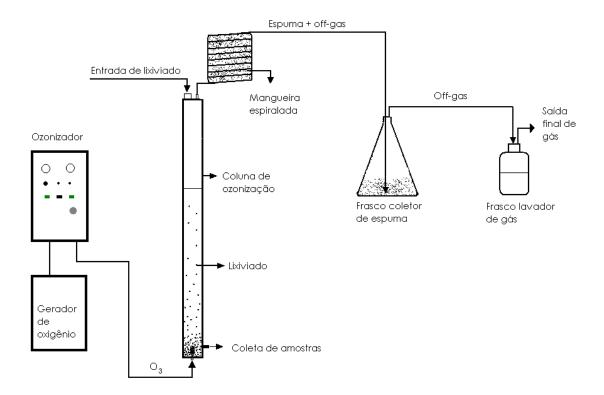


Figura 7 - Esquema do sistema usado nos ensaios de ozonização.

4.2.1.1. Coluna de ozonização utilizada nos Experimentos dos Tratamentos A- O_3 e $B-O_3/H_2O_2$

A coluna de ozonização foi construída com um tubo de PVC água (marrom) de 2m de altura, com 75mm de diâmetro externo e 4mm de espessura, portanto 67mm de diâmetro interno. Para a base e para o topo da coluna foram feitas tampas de placas de PVC flangeadas, vedadas com anéis tipo *O-ring* e presas com parafusos e borboletas. Essa conformação nas extremidades permitia que se abrisse a coluna sempre que necessário.

Na tampa flangeada da base havia duas aberturas, uma de 1/8 de polegada de diâmetro para entrada de ozônio, cuja regulagem era feita por um registro de agulha, e outra que servia para descarga do lixiviado, de ½ polegada de diâmetro, regulada por um registro de esfera de PVC.

O gás chegava à coluna por uma mangueira de silicone de 1/8 de polegada e atravessava uma pedra porosa cilíndrica, que ficava na parte interior à coluna, conectada à

tampa flangeada. Essa pedra porosa tinha o objetivo de distribuir o gás em bolhas de pequena dimensão, aumentado, dessa maneira, a superfície de contato entre o gás e o líquido, e portanto, aumentado a taxa de reação do ozônio.

Na tampa flangeada da parte superior também havia dois orifícios. Um que servia para alimentação da coluna, onde estava conectado um registro de esfera de ½ polegada, e outro para a saída do *offgas*, de ½ polegada de diâmetro. A alimentação da coluna era feita manualmente, com a ajuda de um funil. No orifício de saída do gás uma mangueira cristal de ½ polegada de diâmetro e de sete metros de comprimento foi conectada, com o intuito de aumentar o caminho percorrido pela espuma gerada durante o processo, de maneira que esta se condensasse e voltasse para a coluna. A mangueira cristal foi disposta em espiral acima da coluna. Na Figura 8 são apresentadas fotografias da coluna e seus detalhes.

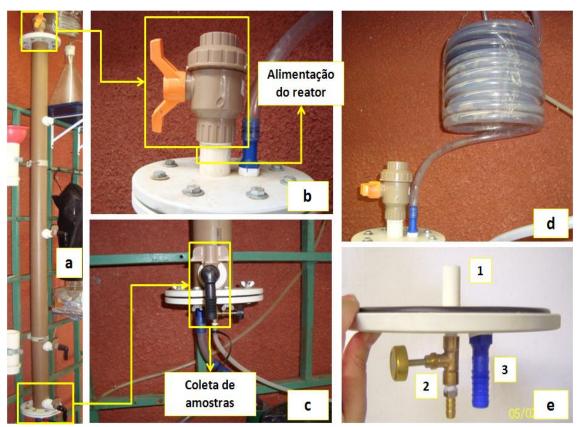


Figura 8 - (a) Visão geral da coluna de ozonização com destaques nos pontos de alimentação e de coleta de amostras; (b) Parte superior da coluna de ozonização, com destaque para ponto de alimentação do reator; (c) Detalhe da base da coluna com destaque no ponto de coleta de amostras; (d) Mangueira espiralada ligada à saída de offgas da coluna de ozonização; (e) Parte inferior do flange da coluna, com detalhes para pedra porosa (1), que ficava no interior da coluna, registro de agulha para entrada do gás ozônio (2) e espigão onde foi conectado registro de esfera para descarga do reator (3).

4.2.1.2. Frasco coletor de espuma

O frasco coletor de espuma era um erlenmeyer de 6L, fechado com uma rolha. Esta possuía dois orifícios de ¼ de polegada, um conectado à mangueira cristal espiralada de ½ polegada, para chegada da espuma, e outro de ¼ de polegada que levava o gás excedente ao frasco lavador de gás.

A mangueira que trazia a espuma foi prolongada de modo a alcançar o fundo do recipiente. Dessa maneira, sempre que houvesse condensação de lixiviado dentro do frasco coletor de espuma, o ozônio que por ventura não tivesse reagido dentro da coluna de ozonização era novamente borbulhado no lixiviado, agora dentro do erlenmeyer. Eventualmente, quando o lixiviado condensava-se dentro do frasco coletor de espuma, este era retornado à coluna. Na Figura 9 são apresentadas fotos do frasco coletor de espuma.



Figura 9 - (a) Frasco coletor de espuma; (b) Posição do frasco coletor de espuma no conjunto do reator.

4.2.1.3. Frasco lavador de gás

O frasco lavador de gás era um frasco cuja tampa de plástico era vazada, e para vedação utilizava-se um septo de silicone. Neste septo foram feitos dois orifícios, um para chegada do gás excedente, que era conectado ao frasco coletor de espuma por uma mangueira

de ¼ de polegada, e o outro para saída final do gás. Detalhes do frasco lavador de gás são apresentados na Figura 10.

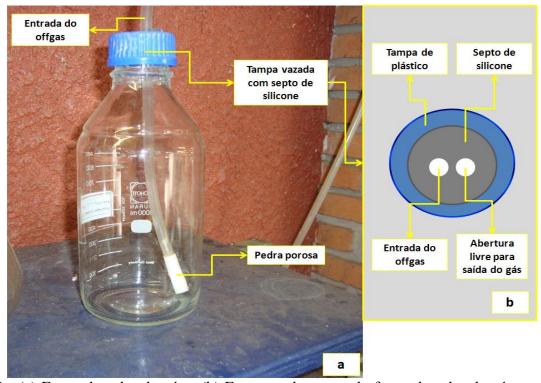


Figura 10 - (a) Frasco lavador de gás e (b) Esquema da tampa do frasco lavador de gás com seus detalhes.

O frasco lavador de gás era alimentado por uma solução de iodeto de potássio (KI) a 2% (m/v), que tinha o objetivo de reagir com o ozônio que porventura ainda estivesse presente no gás, como demonstrado na reação 4.1:

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2OH^-$$
 (4.1)

Na extremidade da mangueira que trazia o gás excedente ao frasco lavador estava conectada uma pedra porosa e esta ficava completamente submersa na solução de KI a 2%.

4.2.1.4. Coleta de amostras

Na coluna de ozonização havia três pontos de coleta controlados por registros de esfera de ½ polegada dispostos nas alturas 0,035, 0,35 e 1,00m. Para a coleta de amostras, utilizava-se apenas o registro mais próximo à base (0,035m de altura). A coleta era feita

manualmente em frascos de plástico, com volumes variáveis, a depender das análises a serem feitas.

Para a análise de potencial redox do meio, parte do volume coletado era feito com a ajuda de uma proveta com tampa, de modo a vedar o frasco para a presença de oxigênio até o momento da análise. A presença de oxigênio alteraria o valor desse parâmetro.

4.2.1.5. Gerador de ozônio utilizado nos Experimentos dos Tratamentos A - O_3 e B - O_3/H_2O_2

Para a geração de ozônio utilizou-se um aparelho composto por um gerador de oxigênio e um ozonizador da marca Eaglesat, modelo PXZ3507. Neste equipamento, o gerador de oxigênio separa o O₂ do ar por adsorção através de peneiras moleculares de material poroso, que tem como princípio de atuação a separação devido ao tamanho e à diferença de polaridade entre moléculas.

O ozonizador é composto por reator do tipo "*Corona Discharge*", um gerador de alta tensão e válvulas de controle de vazão e pressão. Este ozonizador é dimensionado para produzir entre 6,3 e 7,7 gramas de O₃/h a partir do fluxo de oxigênio. Porém esta produção é inversamente proporcional à temperatura do gás de alimentação e à temperatura ambiente. Nesta pesquisa, a produção máxima de ozônio atingida foi de 5,37g O₃/h.

Para os ensaios, o ozonizador era sempre operado com sua produção de ozônio em 100%, e a pressão era mantida em 3PSI através da regulagem da válvula de agulha da entrada de gás na base da coluna. Na Figura 11 são apresentadas as fotografias do sistema de geração de ozônio.

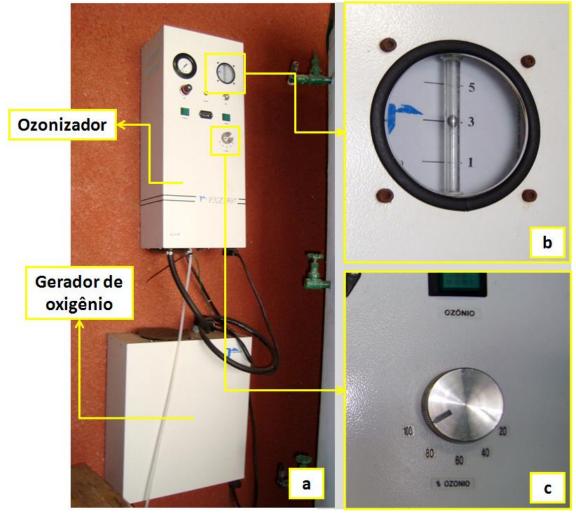


Figura 11 - (a) Gerador de ozônio, composto por um gerador de oxigênio e um ozonizador; (b) 3 PSI de pressão no momento de operação do ozonizador e (c) Chave na produção de 100% de ozônio.

4.2.2. Ensaios envolvendo radiação UV-Tratamento $C-UV/H_2O_2$

Os ensaios envolvendo radiação UV eram feitos em um reator de bancada que ficava no Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (Latar) da EESC/USP.

4.2.2.1. Reator de UV utilizado nos Experimentos do Tratamento C – UV/H₂O₂

O reator de UV era constituído de uma base em aço inoxidável com as seguintes dimensões: 40,2 cm de largura, 44,8 cm de comprimento e 10 cm de profundidade. Sobre essa base havia um refletor em alumínio com 44,4 cm de comprimento, 39,6 cm de largura e 10 cm de altura, equipado com 6 lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, uniformemente espaçadas, de 15 W cada. É um reator de lâmpadas emersas, ou seja, as lâmpadas não ficam em contato direto com o líquido.

Este reator ficava apoiado sobre quatro agitadores magnéticos, que podiam ser ligados simultaneamente e permitiam a homogeneização do efluente durante as bateladas. Na Figura 12, foram expostas fotografias do reator de UV.

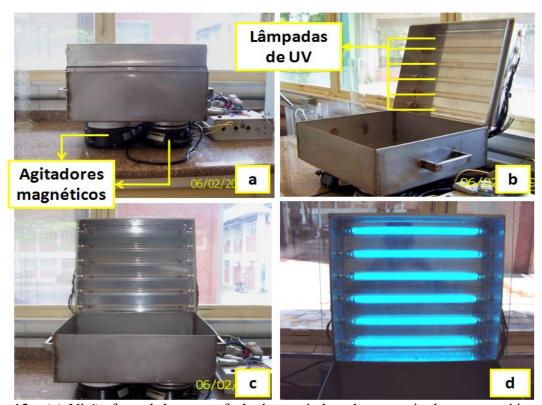


Figura 12 - (a) Visão frontal do reator fechado, apoiado sobre os agitadores magnéticos; (b) Visão lateral do reator aberto, com detalhe apontando para as seis lâmpadas de UV; (c) Reator aberto e (d) Reator aberto com lâmpadas ligadas.

4.3. Tratamento A: oxidação com ozônio

No Tratamento A - O₃, a oxidação do lixiviado bruto e pré-tratado por *air stripping* foi feita utilizando-se ozônio apenas, na coluna de ozonização.

Como procedimento geral para estes experimentos, um volume de 3L de lixiviado era inserido na coluna de ozonização por meio de um funil. Após isto, o efluente era ozonizado por um tempo determinado de modo a se atingir a dose requerida, e coletado no registro mais próximo à base da coluna (0,035m de distância da base).

No momento da coleta de amostras, inicialmente 35mL de líquido eram descartados com o intuito de se eliminar interferências causadas pelo lixiviado estagnado no registro de saída do ponto de coleta do reator, o qual acumulava efluente não ozonizado. Este procedimento foi adotado para todas as coletas dos Tratamentos $A-O_3$ e $B-O_3/H_2O_2$, que envolviam ozonização.

As doses aplicadas variaram entre 0,5 e 6 g O₃/L, em intervalos de 0,5g O₃/L. Em cada batelada, fazia-se a coleta em 4 momentos distintos, o que representava 4 doses diferentes. Dessa maneira, para a variação entre 0,5 e 6 g O₃/L, três bateladas foram feitas, sendo elas caracterizadas pelas doses aplicadas, as quais eram: de 0,5 a 2 g O₃/L, de 2,5 a 4 g O₃/L e de 4,5 a 6 g O₃/L. Em todos os pontos, exceto no ponto final, de cada batelada, a coleta era de 200mL. No ponto final o volume coletado era de 1,5L de efluente. Com a redução do volume de lixiviado na coluna, a cada coleta realizada, o tempo de ozonização era menor para se atingir a mesma dose. A necessidade de dividir essas aplicações em 3 bateladas distintas foi devida ao volume usado na coluna, sendo que maiores retiradas de lixiviado ocasionariam uma altura de coluna d'água muito baixa, e um maior volume de lixiviado gerava espuma excessivamente, arrastando o líquido para o frasco coletor de espuma num curto espaço de tempo de ozonização.

Os tempos de contato para cada dose aplicada são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempos de contato	para coleta de amostras do	Tratamento $A - O_3$

Batelada	Dose aplicada (mg O ₃ /L)	Volume de lixiviado (L)	Tempo de contato pontual (min)	Tempo de contato acumulado (min)
	0,5	3	24,3	24,3
1ª batelada	1,0	2,8	22,7	47
1 Daterada	1,5	2,6	21,1	68,1
	2,0	2,4	19,5	87,6
	2,5	3	121,6	121,6
2ª batelada	3,0	2,8	22,7	144,3
2 Daterada	3,5	2,6	21,1	165,4
	4,0	2,4	19,5	184,9
	4,5	3	218,9	218,9
3ª batelada	5,0	2,8	22,7	241,6
	5,5	2,6	21,1	262,7
	6,0	2,4	19,5	282,2

Nos tratamentos em que se utilizou O₃ (Tratamentos A e B), sempre houve o cuidado em se realizar as bateladas e a calibração do gerador de ozônio em temperaturas ambiente inferiores a 23°C, mantendo-se uma média em torno de 20°C. Isto porque a temperatura afeta a produção de ozônio, sendo esta inversamente proporcional à temperatura do gás de alimentação do aparelho.

4.4. Tratamento B: oxidação com ozônio/peróxido de hidrogênio

O Tratamento B - O_3/H_2O_2 consistiu em oxidar lixiviado bruto ou pré-tratado por *air stripping* por meio de ozônio junto a peróxido de hidrogênio. Como no Tratamento A – O_3 , estes ensaios foram feitos na coluna de ozonização, porém, neste caso, adicionava-se H_2O_2 durante as bateladas.

A adição do H₂O₂ era feita em três momentos distintos, o primeiro no início da batelada, o segundo depois de decorrido 1/3 do tempo da batelada, e o último decorridos 2/3 do tempo da batelada. A adição de H₂O₂ era feita diretamente ao lixiviado no primeiro momento, e depois que este estava sendo ozonizado, a adição era feita com a ajuda de frascos de plástico, da seguinte maneira: uma alíquota de lixiviado era coletada da coluna em um

frasco que continha quantidade de H_2O_2 referente à dose desejada. Este volume então era retornado à coluna pelo registro de alimentação da parte superior desta. O processo era repetido com o mesmo frasco, e a alíquota era retornada da mesma maneira à coluna com o fim de remover o residual de H_2O_2 que acaso tivesse ficado no frasco de plástico. Depois disso, a homogeneização era garantida pela ozonização.

Para os Tratamentos envolvendo H_2O_2 (Tratamentos $B - O_3/H_2O_2$ e $C - UV/H_2O_2$), a neutralização do residual deste oxidante era feita previamente às análises de DQO. Para tanto, depois de finalizada a batelada, media-se o residual de H_2O_2 da amostra. Posteriormente, este dado era necessário também para o balanço de massa do oxidante. Após estimar o residual, calculava-se estequiometricamente a massa de sulfito de sódio necessária para reagir com o H_2O_2 , e 100mL de amostra eram neutralizados. Análises que envolviam medidas espectrofotométricas (DQO, cor e Absorbância 254nm) eram feitas com a amostra neutralizada.

Os valores de H_2O_2 escolhidos foram relativos aos valores de dose de ozônio, sendo eles equivalentes a 20%, 40% e 80% do valor da dose de ozônio. Estes valores se justificam pelo fato de que um excesso de H_2O_2 na proporção O_3/H_2O_2 inibe a reação do H_2O_2 . (HUANG; SHU, 1995)

Os valores de dose de ozônio para o Tratamento B - O₃/H₂O₂ foram: 1 e 2g O₃/L. Estes valores foram escolhidos por já terem sido aplicados no Tratamento A - O₃. Dessa maneira, a região de estudo e pontos experimentais do Tratamento B - O₃/H₂O₂ foram, conforme Figura 13:

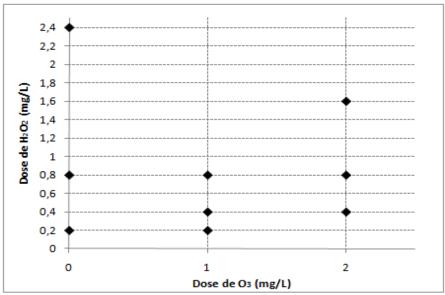


Figura 13 - Região de estudo e pontos experimentais do Tratamento B - O₃/H₂O₂.

Na tabela 7 são apresentados os tempos de contato da aplicação de ozônio do Tratamento B - O_3/H_2O_2 .

Tabela 7 - Tempos de contato para oTratamento $B - O_3/H_2O_2$.

Dose aplicada	Tempo de contato	Volume de lixiviado da
$(mg O_3/L)$	(min)	batelada (L)
1	45,2	2,8
2	77,6	2,4

4.5. Tratamento C: oxidação com UV/peróxido de hidrogênio

O Tratamento C - UV/H_2O_2 visava à oxidação da matéria orgânica do lixiviado por meio de peróxido de hidrogênio junto à radiação UV. Para este estudo, utilizou-se o reator de UV de bancada.

Como procedimento geral do Tratamento C - UV/H_2O_2 , 3L de lixiviado eram inseridos no reator de UV, e similarmente ao Tratamento B - O_3/H_2O_2 , as doses desejadas de H_2O_2 eram adicionadas em três tempos diferentes, sendo a primeira ao início da batelada, a segunda depois de 1/3 do tempo da batelada e a última em 2/3 do tempo da batelada. Neste caso, a adição era feita diretamente ao lixiviado, apenas desligando as lâmpadas de UV e abrindo o reator.

A coleta de amostras destes ensaios era feita diretamente do reator, com frascos de plástico.

Os tempos de contato e doses de H_2O_2 foram escolhidos com base em ensaios prévios deste tratamento. A Figura 14 mostra a região de estudo e pontos experimentais do Tratamento C - UV/ H_2O_2 .

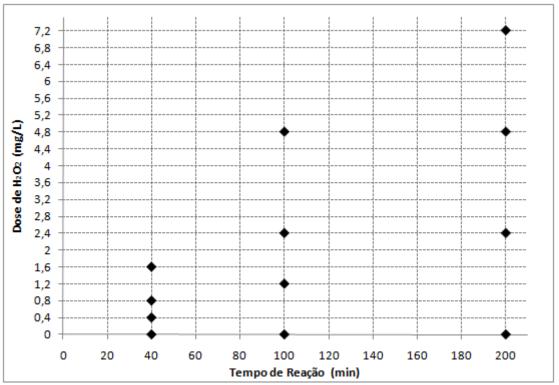


Figura 14 - Região de estudo e pontos experimentais do Tratamento C - UV/ H₂O₂.

4.6. Métodos analíticos

4.6.1. Calibração do gerador de ozônio utilizado nos Tratamento $A-O_3$ e $B-O_3/H_2O_2$

Para a determinação da produção de ozônio, em g O₃/h, utilizou-se o método iodométrico descrito pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1998). Este método é baseado no princípio de que o ozônio libera iodo em solução de iodeto de potássio (KI). Neste caso, utiliza-se KI numa concentração de 2% m/v, ou seja, 20g de KI dissolvidos em 1L de água destilada. No procedimento, ozoniza-se a solução de KI 2% já inserida na coluna de ozonização, e esta, depois de ozonizada, era acidificada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2N, e então titulada com solução padronizada de tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,025N, usando-se solução de amido como indicador.

Para a calibração do gerador de ozônio, adicionou-se um volume de 2,5L de KI 2% à coluna de ozonização e 200mL de KI 2% ao frasco lavador de gás. Então, procedeu-se à ozonização por um tempo de 5 minutos, com chave de produção do aparelho em 100% e regulagem da pressão em 3PSI. Depois de decorrido o tempo de contanto, coletava-se uma amostra da coluna e uma do frasco lavador de gás. Estas amostras eram acidificadas com H₂SO₄ na proporção de 1mL para cara 100mL de amostra, e depois tituladas com Na₂S₂O₃. As análises para a calibração do ozonizador foram feitas em triplicata, bem como a titulação das amostras.

A titulação era feita da seguinte maneira: inicialmente, titulava-se até que a solução atingisse uma coloração amarelo palha. Neste momento, adicionava-se a solução indicadora de amido, que a tornava azul. Em seguida, prosseguia-se com a titulação até o momento em que a coloração desaparecesse completamente, o que indicava o fim da análise. Além do KI ozonizado, fazia-se este mesmo procedimento para o KI do frasco lavador de gás, e também para o branco (KI não ozonizado), obtendo-se, assim, o valor V_b.

O cálculo da produção de ozônio é dado por:

$$P = \frac{N_{tio}*(V_{tio} - V_b)*V_{KI}*1440}{V_{am}*t}$$
(4.2)

onde:

P = produção de ozônio (g O₃/h);

 N_{tio} = normalidade de $Na_2S_2O_3(N)$;

 $V_{tio} = volume \ de \ Na_2S_2O_3 \ gasto \ na \ titulação \ da \ amostra, \ da \ coluna \ ou \ do \ frasco \ lavador (mL);$

 V_b = volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação do branco (mL);

 $V_{\rm KI}$ = volume de KI adicionado à coluna de ozonização ou ao frasco lavador de gás (L);

 V_{am} = volume da amostra titulada (mL);

t = tempo de ozonização (min);

1440 = fator de conversão.

No caso da calibração do ozonizador, a produção total de ozônio é dada pela soma das parcelas individuais da coluna de ozonização e do frasco lavador de gás, ou seja:

$$P_{\text{total}} (g O_3/h) = P_{\text{coluna}} + P_{\text{frasco lavador}}$$
(4.3)

Em todos os momentos em que se usou o ozonizador (calibração e ensaios), o gerador de ozônio ficava ligado na chave de oxigênio por pelo menos 30 minutos, antes de se iniciar a ozonização propriamente dita.

4.6.2. Intensidade de radiação UV no reator utilizado no Tratamento C – UV/H₂O₂

A medida de intensidade de radiação UV no reator consistiu em determinar a radiação média emitida pelas lâmpadas no interior do reator. Essa determinação é feita por radiometria. Para tanto, escolhe-se uma quantidade aleatória de pontos equidistantes no interior do reator, e mede-se a radiação em comprimento de onda de 254nm, com o auxílio de um radiômetro. Com os valores obtidos, faz-se a média ponderada pelas áreas de influência de cada ponto, sendo então a radiação média final dada por:

$$I_0 = \frac{I_1 * a_1 + I_2 * a_2 + I_3 * a_3 + \dots + I_n * a_n}{\sum a}$$
(4.4)

onde:

I_o: Intensidade de radiação UV na superfície do reator (mW/cm²);

I_i: Intensidade de radiação UV no ponto de medição i (mW/cm²);

a_i: área de influência do ponto de medição i;

i: pontos de medição.

Na Figura 15 é mostrada a disposição dos pontos da base do reator utilizados para a calibração.

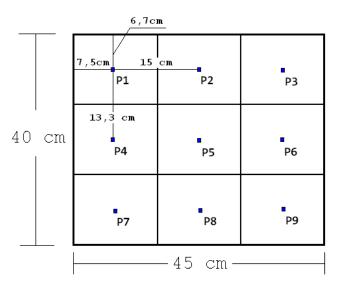


Figura 15 - pontos P1 a P9, onde foi fixado o radiômetro para a medida de intensidade de radiação UV no reator.

A dose recebida é a energia total efetivamente disponível para as reações de oxidação. Porém, o cálculo desta dose leva em consideração o valor de absorbância em comprimento de onda de 254nm do efluente, e no caso do lixiviado, este valor ultrapassa o

limite máximo de leitura do aparelho, sendo necessária diluição. Contudo, sabe-se que para o parâmetro absorbância, a regra de multiplicação da diluição não é válida, o que impede que se calcule a dose recebida. Portanto, para os ensaios que utilizaram radiação UV, o parâmetro levado em consideração foi a energia emitida por volume de efluente (Wh/m³).

4.6.3. Determinação de peróxido de hidrogênio utilizado nos Tratamento $B - O_3/H_2O_2 \ e \ C - UV/H_2O_2$

A determinação de H₂O₂ foi feita por titulometria com tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,1N. Para a determinação inicial, diluía-se H₂O₂ numa proporção de 1:200 em meio acidificado por 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Em um erlenmeyer adicionava-se 15mL de molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O), 5 mL de iodeto de potássio (KI) de concentração 166g/L, 10 mL da diluição 1:200 de H₂O₂ e 90 mL de água destilada. Esta mistura ficava em repouso no escuro por 10 minutos, e então era titulada com o Na₂S₂O₃, com solução de amido usada como indicador.

A titulação era inicialmente feita até a solução apresentar-se na cor amarelo palha. Neste momento, adicionava-se indicador de amido, que tornava a solução azulada. Então se prosseguia a titulação até o desaparecimento da cor.

A prova em branco era feita da mesma maneira, porém utilizava-se 100 mL de água destilada no lugar de 10 mL da diluição de peróxido mais 90 mL de água destilada.

Para a verificação de H_2O_2 no lixiviado tratado (Tratamentos $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$), o procedimento era o mesmo, substituindo a diluição de H_2O_2 por 10mL de amostra.

4.6.4. Caracterização físico-química do lixiviado bruto e pré-tratado por air-stripping, antes e depois dos Tratamentos $A-O_3$, $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$

Para a caracterização dos lixiviados bruto, pré-tratado e oxidado utilizaram-se os seguintes parâmetros de qualidade: DQO, COT, cor, sólidos totais, sólidos sedimentáveis, absorbância 254nm, pH, condutividade, potencial redox e alcalinidade. Os métodos utilizados para estas análises estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Métodos analíticos utilizados para caracterização físico-química do efluente.

	1	<u> </u>
Parâmetro	Unidade	Método
pН	-	Potenciométrico
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	Titulação potenciométrica com HCl
DQO	mg O ₂ /L	Refluxo fechado
COT	mg/L	Combustão
Absorbância 254nm	-	Espectrofotométrico
Sólidos totais	mg/L	Gravimétrico
Sólidos voláteis	mg/L	Gravimétrico
Sólidos sedimentáveis	mL/L	Volumétrico
Potencial redox do meio	mV	Potenciométrico
Condutividade	mS/cm	Potenciométrico
Cor	PtCo	Espectrofotométrico

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

O exame de cor era feito por método espectrofotométrico após centrifugação. A centrifugação era realizada a 3500 RPM por 30 minutos. Para as análises, procedia-se a várias faixas de diluição, conforme necessidade de adequação à leitura do espectrofotômetro, que era feita no comprimento de onda de 120nm.

Optou-se por fazer centrifugação em detrimento à filtração, porque esta pode causar interferências na medida de cor ao reter compostos na membrana.

4.6.5. DQO dos sólidos do lixiviado bruto e pré-tratado por *air-stripping*, antes e depois de oxidação com UV/H₂O₂

Para a análise de DQO dos sólidos presentes na amostra, seguiu-se procedimento sugerido por Gomes (1989) após adaptação. Para tanto, quatro amostras foram examinadas, sendo elas: lixiviado bruto, lixiviado bruto tratado com UV/H₂O₂, dose (120;2,4) (min UV; gH₂O₂/L), lixiviado pré-tratado e lixiviado pré-tratado após a mesma condição de tratamento do lixiviado bruto.

Dessas amostras, procedeu-se a análise comum de série de sólidos. Tanto após a secagem em estufa a 103°C por 48h quanto após calcinação em mufla a 550°C por 2h, retirouse 1g do resíduo sólido presente na cápsula, e a esta massa foi adicionado 5mL de água deionizada e 20mL de ácido sulfúrico. Após resfriamento e diluição, filtrou-se a amostra, e realizou-se medida de DQO do sobrenadante. Dessa maneira, pôde-se calcular a DQO dos sólidos em gDQO/kg de sólidos secos.

4.6.6. Balanço de massa de ozônio e de peróxido de hidrogênio

Além das análises de qualidade da água, procedia-se também a análises de quantidade de O_3 no frasco lavador de gás e de O_3 na fase líquida (Tratamentos $A - O_3$ e $B - O_3/H_2O_2$) e de residual de H_2O_2 na fase líquida (Tratamentos $B - O_3/H_2O_2$ e $C - UV/H_2O_2$). Em ambos os casos, a quantidade de oxidante na fase líquida significa a fração de oxidante que não reagiu no tempo de contato das reações. Estas análises eram fundamentais para a avaliação da quantidade de oxidante reagido, ou seja, para o balanço de massa do oxidante. Os métodos utilizados para estas análises estão descrito na Tabela 9, e foram realizados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Tabela 9 - Métodos utilizados para determinação de residual de ozônio - na fase líquida e no
frasco lavador de gás - e residual de peróxido de hidrogênio na fase líquida

Parâmetro	ro Unidade Descrição do méto	
O ₃ no frasco lavador de gás	mg/L	Titulométrico – método iodométrico
O ₃ na fase líquida	mg/L	Espectrofotométrico
H ₂ O ₂ residual	mg/L	Titulométrico

O balanço de massa do ozônio diz respeito à quantidade de massa ou concentração de ozônio transferido ou consumido durante os ensaios de oxidação. Da mesma maneira, o balanço de massa do peróxido de oxigênio diz respeito à quantidade de massa de oxidante que reagiu no ensaio em questão.

Para o cálculo da massa de O₃ no frasco lavador, utilizou-se a seguinte equação:

$$M_{frasco\,lavador}(mg) = \frac{N_{tio}*(V_{tio} - V_b)*V_{frasco\,lavador}*24000}{V_{am}},$$
(4.5)

onde:

 $M_{frasco\ lavador} = massa\ de\ O_3$ no frasco lavador (mg);

 N_{tio} = normalidade de $Na_2S_2O_3(N)$;

 V_{tio} = volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação da amostra do frasco lavador (mL);

 V_b = volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação do branco (mL);

V_{frasco lavador} = volume de KI adicionado ao frasco lavador de gás (L);

 V_{am} = volume da amostra titulada (mL);

24000 = fator de conversão.

A concentração de O_3 consumida ou transferida ($C_{O3\ transferida}$, mg/L) é dada pela massa de O_3 aplicada ($M_{O3\ aplicada}$, mg) subtraída da massa de O_3 presente no frasco lavador de gás ($M_{O3\ frasco\ lavador}$, mg) e da massa de O_3 não reagido na fase líquida ($M_{O3\ fase\ líquida}$, mg), divididos pelo volume de lixiviado da batelada. Portanto:

$$C_{\text{O3 transferida}}(\text{mg/L}) = \frac{M_{\text{O3 aplicada}} - M_{\text{O3 frasco lavador}} - M_{\text{O3 fase líquida}}}{V_{\text{lixiviado}}}$$
(4.6)

Para o balanço de massa do peróxido de hidrogênio, tem-se que a quantidade de peróxido consumida ou transferida ($C_{H2O2\ consumida}$, mg/L) é igual a quantidade de peróxido aplicada ($C_{H2O2\ aplicada}$, mg/L) subtraída da quantidade de peróxido residual ($C_{H2O2\ residual}$, mg/L). Portanto:

$$C_{\text{H2O2 transferida}}(\text{mg/L}) = C_{\text{H2O2 aplicada}} - C_{\text{H2O2 residual}}$$
(4.7)

4.6.7. Remoção do residual de peróxido de hidrogênio utilizado nos Tratamento B - O_3/H_2O_2 e C - UV/H_2O_2

Sempre que se constatava residual de H_2O_2 nas amostras dos Tratamentos $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$, fazia-se a remoção deste com sulfito de sódio (Na_2SO_3). Esta correção era necessária, pois a presença de H_2O_2 altera os valores de DQO, superestimando-a.

A remoção era feita da seguinte maneira: após a determinação do residual de H_2O_2 , calculava-se estequiometricamente a massa de Na_2SO_3 necessária para a neutralização do H_2O_2 presente em 100mL de amostra. Logo em seguida, pesava-se a massa desejada, e adicionava-se à amostra, que então era analisada. Análises de DQO, cor e absorbância 254nm sempre eram feitas com amostras após remoção de H_2O_2 . A reação entre Na_2SO_3 e H_2O_2 é:

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
 (4.8)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Calibração do gerador de ozônio e do reator de UV

5.1.1. Calibração do gerador de ozônio utilizado nos Tratamentos $A-O_3$ e $B-O_3/H_2O_2$

Para a calibração do gerador de ozônio, foram feitas três bateladas com condições operacionais idênticas, conforme descrito no item 4.6.1. Por sua vez, cada batelada teve as análises titulométricas também feitas em triplicata. A média de produção de gás ozônio pelo ozonizador foi de $3.7g~O_3/h$, valor utilizado nos Tratamentos $A-O_3$ e $B-O_3/H_2O_2$.

Para esta calibração, a temperatura ambiente média era de 21°C.

5.1.2. Intensidade de radiação UV no reator utilizado no Tratamento C - UV/H_2O_2

Para a calibração do reator de UV, seguiu-se o procedimento apresentado no item 4.6.2. Como resultado, obteve-se 3,35mW/cm² como radiação média que chega à base do reator. A dose total aplicada variou conforme o tempo de contato adotado para cada ensaio, pois o volume das bateladas era sempre o mesmo (3L). A unidade de medida de dose aplicada é Wh/m³.

5.2. Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por *air* stripping

Na Tabela 10 são apresentadas as características físicas e químicas dos lixiviados em que foram aplicados os Tratamentos A, B e C, determinadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005). Os valores apresentados na Tabela10 se referem a uma séria de no mínimo seis e no máximo dez medidas de cada parâmetro, sendo que estas medidas eram feitas sem repetição.

Tabela 10 - Qualidade do lixiviado bruto e do lixiviado pré-tratado por *air stripping* afluentes aos tratamentos

		Lixiviado bruto		Lixiviado pré-tratado		ratado
Variável	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
variavei	médio	mínimo	máximo	médio	mínimo	máximo
DQO (mg/L)	4085	3035	5028	2722	2330	3272
COT (mg/L)	802	439	1602	560	309	695
Cor (PtCo)	6963	5640	8260	4121	3050	5300
pH	8,1	7,9	8,4	9,4	9,3	9,6
Condutividade (mS/cm)	19,4	14,3	25,9	12,5	8,8	17,6
Potencial redox (mV)	-333	-439	-180	-163	-196	-134
Absorbância 254nm (diluição 1:50)	0,657	0,400	1,184	0,380	0,308	0,456
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	8990	7171	10660	2992	2170	5001
Sólidos totais (mg/L)	12505	9764	13653	13070	11202	15151
Sólidos fixos (mg/L)	9120	7496	10277	10385	8567	12865
Sólidos voláteis (mg/L)	4138	2268	11302	2685	1524	6242

O lixiviado bruto pode ser considerado como de fase metanogênica especialmente devido ao pH com valores médios acima da neutralidade (CHEN, 1996; CASTILHOS JR. et al., 2003).

O lixiviado pré-tratado por *air stripping* difere do bruto em diversos parâmetros. De uma maneira geral, a carga de poluentes é maior no lixiviado bruto do que no pré-tratado. Pode-se observar que após o pré-tratamento há redução da cor. Isto era esperado uma vez que antes do processo de *air stripping* o efluente era alcalinizado com cal, e isto provoca uma redução na coloração escura do lixiviado, tornando-o amarelado, devido à precipitação e sedimentação de compostos. Este fenômeno também foi observado por Silva (2008), Souto (2009) e Ferraz (2010). Ainda devido à alcalinização, o pH do lixiviado pré-tratado é diferente do lixiviado bruto, apresentando aquele um valor médio mais elevado do que este.

Além disso, segundo Ferraz (2010), o aumento do pH ocorre devido ao seguinte mecanismo: a remoção de amônia (NH₃) aumenta a concentração de íons H⁺, devido ao deslocamento do equilíbrio da reação 5.1:

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+ \tag{5.1}$$

Mas para se manter o equilíbrio deste íon na solução, há consumo de CO_3^{2-} (componente da alcalinidade), formando H_2CO_3 . Conforme reações 5.2 a 5.5, percebe-se que H_2CO_3 entra em equilíbrio com CO_2 , o qual é arrastado durante a aeração, e assim ocorre aumento de pH, por redução na concentração dos íons H^+ .

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{5.2}$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{5.3}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{5.4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$
 (5.5)

Além da elevação do pH, é dessa forma que a alcalinidade tem seu valor diminuído no processo. Outra variação de qualidade que se deve ao tipo de pré-tratamento é a condutividade. Tanto Souto (2009) quanto Ferraz (2010) relataram que existe uma forte correlação entre a condutividade e nitrogênio amoniacal total. Apesar de nitrogênio amoniacal não ter sido analisado nesta pesquisa, o pré-tratamento, que era justamente realizado por Ferraz (2010), tinha como objetivo a remoção deste composto. Portanto, a redução proporcionada pelo processo diminuiu os valores médios de condutividade. Além disso, Ferraz (2010) mostrou que há forte relação entre nitrogênio amoniacal e alcalinidade total, de maneira que a remoção da amônia causou a redução observada dos valores de alcalinidade total, tal como exposto na Tabela 10.

O aumento do potencial redox do lixiviado pré-tratado era esperado, uma vez que sistema de tratamento se baseava em aeração do mesmo, o que causa oxidação dos compostos passíveis deste processo.

As reduções nos valores de DQO, COT e absorbância 254nm se referem à redução de matéria orgânica. Isto é possivelmente provocado quando da alcalinização do lixiviado, ocorrendo a precipitação de fração orgânica (FERRAZ, 2010).

Em relação a sólidos totais, fixos e voláteis, a observação dos valores da Tabela 10 permite afirmar que estes pouco sofreram influência do tratamento de arraste com ar, corroborando o que Ferraz (2010) relatou sobre a série de sólidos.

5.3. Considerações gerais sobre os Tratamentos A – O₃, B – O_3/H_2O_2 e $C - UV/H_2O_2$

5.3.1. Tratamento A – aplicação de ozônio ao lixiviado bruto ou prétratado por air-stripping

Sob as condições gerais do Tratamento A - O₃, descrito no item 4.3, foram feitos seis ensaios, cujos parâmetros operacionais são descritos na Tabela 11:

Tabela 11 - Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento A − O₃, em lixiviado

bruto e pré-tratado por air-stripping

Experimento	Tipo de lixiviado	Oxidante	Dose aplicada (g O ₃ /L)
A1	Bruto	O_3	0,5 a 2,0
A2	Bruto	O_3	2,5 a 4,0
A3	Bruto	O_3	4,5 a 6,0
A4	Pré-tratado	O_3	0,5 a 2,0
A5	Pré-tratado	O_3	2,5 a 4,0
A6	Pré-tratado	O_3	4,5 a 6,0

Para estes experimentos, a batelada consistiu em ozonizar o lixiviado, com quatro momentos de coleta de amostras, sendo três intermediários e um final. A Tabela 12 contém as doses intermediárias e a final de cada experimento. A temperatura média ambiente foi 22°C. Observou-se muita formação de espuma durante todas as bateladas com lixiviado bruto. Este fenômeno também foi observado por Tizaoui et al. (2006) em bateladas utilizando O₃ apenas, em lixiviado bruto. Esses autores acreditaram ser devido à presença de surfactantes. A ozonização do lixiviado pré-tratado também produzia espuma, entretanto em quantidade bem menor.

Tabela 12 - Doses intermediárias e final dos Experimentos do Tratamento A - O₃, em

lixiviado bruto e pré-tratado por *air-stripping*

Experimentos		Doses ap	olicadas (g O ₃ /L)	
Experimentos		Final		
A1 e A4	0,5	1,0	1,5	2,0
A2 e A5	2,5	3,0	3,5	4,0
A3 e A6	4,5	5,0	5,5	6,0

No Tratamento A - O₃, todas as concentrações referentes aos parâmetros físicos e químicos eram determinadas a cada coleta, exceto a análise de série de sólidos, que era feita apenas para o lixiviado bruto e para a dose final de cada Experimento.

5.3.2. Tratamento B – aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio ao lixiviado bruto ou pré-tratado por *air-stripping*

Sob as condições gerais do Tratamento B - O₃/H₂O₂, descrito no item 4.4, foram feitos seis ensaios, cujas condições operacionais são descritas na Tabela 13:

Tabela 13 - Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento $B - O_3/H_2O_2$, em

lixiviado bruto e pré-tratado por air-stripping

Experimento	Tipo de lixiviado	Oxidante(s)	Dose aplicada (g O ₃ /L)	Dose aplicada (g H ₂ O ₂ /L)
B1	Bruto	H_2O_2		0,2
DI	Diuto	H_2O_2	-	0,8
		H_2O_2		2,4
	Bruto	O_3/H_2O_2	1	0,2
B2	Diuto	O_3/H_2O_2	1	0,4
		O_3/H_2O_2		0,8
	Dente	O_3/H_2O_2	2	0,4
В3	Bruto	O_3/H_2O_2	2	0,8
		O_3/H_2O_2		1,6
	Pré-tratado	H_2O_2		0,2
B4		H_2O_2	-	0,8
		H_2O_2		2,4
В5	Pré-tratado	O_3/H_2O_2	1	0,2
		O_3/H_2O_2	1	0,4
		O_3/H_2O_2		0,8
В6	Pré-tratado	O_3/H_2O_2	2	0,4
		O_3/H_2O_2	<i>L</i>	0,8
		O_3/H_2O_2		1,6

No Tratamento B - O_3/H_2O_2 , também se observou formação de espuma nos experimentos em que se utilizou a coluna de ozonização (Experimentos B2, B3, B5 e B6), e mais uma vez, em maior quantidade no lixiviado bruto do que no pré-tratado.

Os Experimentos cujo oxidante utilizado foi apenas H_2O_2 (B1 e B4), foram feitos em béqueres sob constante agitação.

5.3.3. Tratamento C – aplicação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ao lixiviado bruto ou pré-tratado por *air-stripping*

Sob as condições gerais do Tratamento C - UV/H_2O_2 , descrito no item 4.5, foram feitos oito ensaios, cujas condições operacionais são descritas na Tabela 14:

Tabela 14 - Condições operacionais dos Experimentos do Tratamento C – UV/H_2O_2 , em

lixiviado bruto e pré-tratado por air-stripping

Experimento	Tipo de lixiviado	Oxidante	Tempo de UV	Dose aplicada (g H ₂ O ₂ /L)	Dose de UV
2p •	1100 00 11111 (1000	0.11441110	(min)		(Wh/m^3)
	Bruto	H ₂ O ₂ /UV	40	0,4	1338
C 1	Diuto	112O2/ O V	40	0,8	1338
				1,6	1338
	Bruto		120	1,2	4012
C2	Diuto	H_2O_2/UV	120	2,4	4012
				4,8	4012
	Bruto	H ₂ O ₂ /UV	200	2,4	6689
C3	Diulo	11 ₂ O ₂ / U V	200	4,8	6689
				7,2	6689
		H ₂ O ₂ /UV	40	0	1338
C4	Bruto	11 ₂ O ₂ / U V	120	0	4012
			200	0	6689
C5 Pré	Drá trotodo	но ли	40	0,4	1338
	Pre-tratado	Pré-tratado H ₂ O ₂ /UV	40	0,8	1338
				1,6	1338
C6	Duá tunto do II O /I	по ли	O ₂ /UV 120	1,2	4012
	Pré-tratado	H_2O_2/UV	120	2,4	4012
				4,8	4012
	Pré-tratado H ₂ O ₂ /UV	по для	200	2,4	6689
C7		200	4,8	6689	
				7,2	6689
	D () 1	D. C 1		0	1338
C8	Pré-tratado H ₂ O ₂ /UV		120	0	4012
			200	0	6689

5.4. Valores de demanda química de oxigênio (DQO) e de eficiências de remoção de DQO referentes aos Tratamentos $A-O_3$, $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$

A variação da DQO no Tratamento $A - O_3$ é apresentada nas Figuras 16 e 17, que contêm os gráficos tanto com valores de DQO quanto com valores de eficiência de remoção deste parâmetro, para lixiviado bruto (Experimentos A1, A2 e A3) e para lixiviado pré-tratado por *air stripping* (Experimentos A4, A5 e A6).

A maior eficiência de remoção, em ambos os casos, ocorreu com a maior dose de ozônio (6g O₃/L). Pela observação do comportamento das curvas de eficiência dos gráficos apresentados, percebe-se que há aumento da eficiência conforme se aumenta a dose, no entanto o coeficiente angular da curva diminui na progressão do eixo da dose, demonstrando redução na taxa de reação. Isto provavelmente ocorre pois o que rege o processo oxidativo é a diferença de potencial (variação de energia livre). No decorrer do processo, os compostos vão ficando cada vez mais oxidados, logo a diferença de potencial entre oxidante e substrato vai diminuindo e conseqüentemente, há redução também da eficiência (DANIEL, 2008 – informação pessoal)¹.

No caso do lixiviado bruto, a maior eficiência foi de aproximadamente 40%. Este valor torna-se significativo ao se considerar que a DQO inicial do afluente era bastante elevada (em torno de 5000mg/L). Tizaoui et al. (2006), que tinham valores iniciais de DQO semelhantes, alcançaram cerca de 27% de remoção com aplicação de O₃ no tratamento de lixiviado bruto, com dose de 6,4g O₃/L. A eficiência de remoção de DQO no tratamento com lixiviado pré-tratado foi superior, alcançando 44%. Bila et al. (2005) tratava um lixiviado bruto com carga orgânica similar a do lixiviado pré-tratado desta pesquisa, e conseguiu eficiência de aproximadamente 30% com uma dose de 5g O₃/L. A presente pesquisa apresentou eficiência de 36%. Porém, quando Bila et al. (2005) ozonizou efluente pré-tratado por coagulação com sulfato de alumínio, com dose variando de 650 a 700mg/L, alcançou uma eficiência de mais de 60% para a mesma dose. No entanto, a DQO inicial era menor, de aproximadamente 2600mg/L.

¹DANIEL, L. A., (2008). Notas de aula. São Carlos.

No tratamento B – O₃/H₂O₂ – a remoção de DQO é apresentada nas Figuras 18 e 19. No lixiviado bruto, ao se comparar o Experimento B2 ao B1, percebe-se que a presença de 1g O₃/L, referente à dose (1;0,2) (g O₃; g H₂O₂)/L, fez aumentar em 13% a eficiência da dose de (0;0,2) (g O₃; g H₂O₂)/L, enquanto no caso do lixiviado pré-tratado o aumento foi de 2,5% nas mesmas condições, alcançando eficiências de remoção finais de 15% e 7%, respectivamente. Para a dose de (0;0,8) (g O₃; g H₂O₂)/L, a presença do 1g O₃/L da dose (1;0,8) (g O₃; g H₂O₂)/L aumentou em 15% a eficiência em lixiviado bruto e em 6,5%, no pré-tratado, alcançando eficiências de remoção finais de 15% e 8%, respectivamente.

No entanto, em relação ao Experimento A1, para a dose de 1g O_3/L , o acréscimo de H_2O_2 alterou pouco a remoção de DQO do lixiviado bruto, sendo que no Tratamento A - O_3 , a resposta desta dose foi de 14% de eficiência, e no Experimento B2, ficou em média de 15% para as três dosagens de H_2O_2 .

Apesar de o H₂O₂ servir como iniciador na cadeia de reações formadoras do radical hidroxila pelo ozônio, e dessa maneira aumentar a eficiência do processo de oxidação, é provável que a presença da alcalinidade e de cloretos em concentrações elevadas tenha inibido a reação radicalar, sendo apenas a reação molecular do ozônio a responsável pela oxidação.

Resultado semelhante ocorreu para a dose de 2g O₃/L no lixiviado bruto, onde no Tratamento A - O₃, a eficiência foi em média de 21%, e com o acréscimo de peróxido, alcançou no máximo 22%.

Da mesma maneira, a alcalinidade elevada e a alta concentração de cloretos podem ter interferido na reação de oxidação baseada em radicais hidroxila, sendo a reação molecular do ozônio a responsável pela oxidação.

As menores eficiências foram dos Experimentos B1 e B4, onde apenas se utilizava o H₂O₂, que teve eficiência de 3% para lixiviado bruto e 5% para pré-tratado. Na dose de 2,4g H₂O₂/L, a DQO no efluente aumentou. Segundo Nilsun (1998)¹ apud em Bila et al. (2005), a DQO pode aumentar devido a uma mudança na estrutura dos compostos orgânicos como conseqüência de reações que formam compostos intermediários, os quais são mais facilmente oxidáveis no teste de DQO, ou ainda, podem ocorrer processos de redução.

_

¹Nilsum, H. I. (1998). Water Environment Research, 70.

Para o Tratamento C - UV/H₂O₂, os valores de DQO e de eficiências de remoção de DQO são apresentados na Figura 20 e 21. Como pode ser observado, as eficiências de remoção de DQO para o Tratamento C - UV/H₂O₂ foram muito baixas, alcançando no máximo 8% na dose de 1,2g H₂O₂/L e tempo de exposição de UV de 120min, no lixiviado bruto (Experimento C2). No lixiviado pré-tratado, o valor máximo obtido foi de 13% de eficiência na dose de 7,2g H₂O₂/L e tempo de exposição de UV de 200min (Experimento C7).

Em relação à maior remoção de DQO com a presença da radiação UV, pode-se comparar a eficácia da dose de 0,8g H₂O₂/L dos Experimentos B1 e B4 (apenas H₂O₂), com a mesma dose nos Experimentos C1 e C5, que contavam com presença de radiação UV com tempo de contato de 40 min. Neste caso, verificou-se aumento de remoção de DQO de 5% em lixiviado bruto.

No lixiviado pré-tratado, porém, o acréscimo de eficiência foi insignificante, de aproximadamente 0,6%, para a mesma dose. Para a dose de 2,4g H₂O₂/L com e sem irradiação UV, a eficiência passou de nula para 5% com 120min de UV e 1,5% com 200min de UV para lixiviado bruto, e de 0 para 5% e 7% com tempo de UV de 120 e 200 minutos, respectivamente, no efluente pré-tratado. De uma maneira geral, a presença de UV não alterou significantemente a eficiência do processo de remoção de DQO.

Ainda sobre o Tratamento C - UV/H₂O₂, na comparação entre lixiviado bruto e prétratado, observa-se que as eficiências são pouco maiores no lixiviado pré-tratado, e há como tendência geral incremento na remoção da DQO, conforme é maior o tempo de contato de UV e a dose de H₂O₂. A maior eficiência no lixiviado pré-tratado deve-se, provavelmente, a cor menos intensa deste, que favorece a oxidação com radiação UV.

Nos Experimentos C4 e C8, onde a oxidação foi feita só com UV, as eficiências foram muito pequenas, alcançando no máximo 2,2% de remoção de DQO.

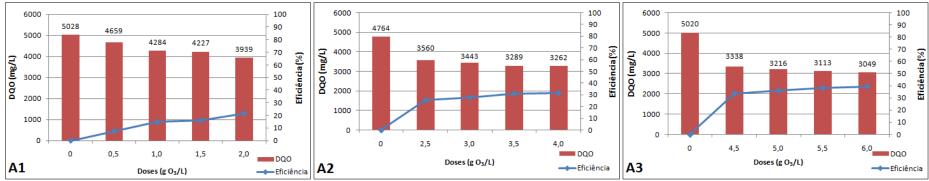


Figura 16 - Variação de DQO e de eficiência remoção de DQO para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

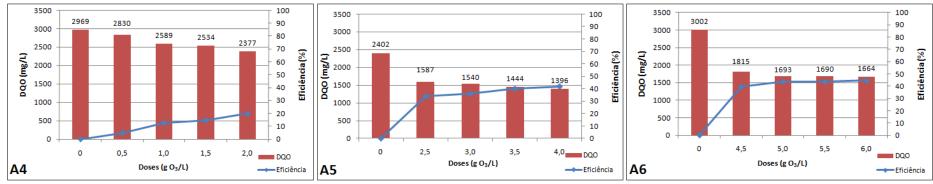


Figura 17 - Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

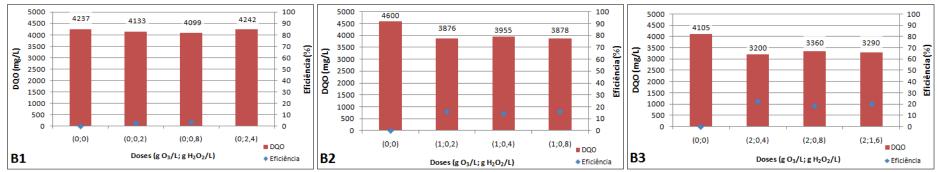


Figura 18- Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

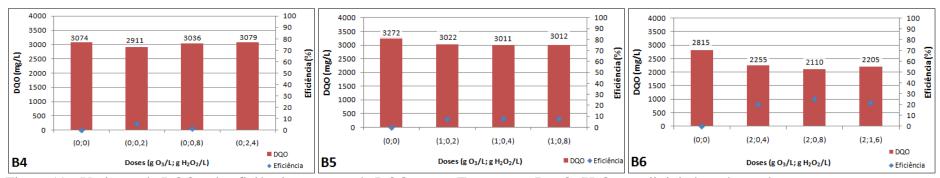


Figura 19 - Variação de DQO e de eficiência remoção de DQO para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

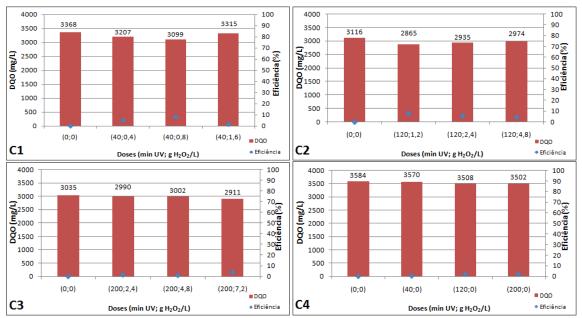


Figura 20 - Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

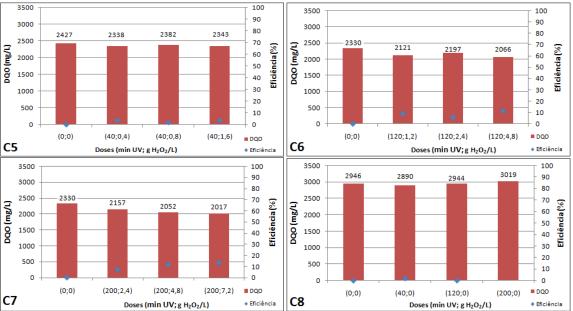


Figura 21 - Variação de DQO e de eficiência de remoção de DQO para o Tratamento C – UV/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.5. Valores de concentrações e de eficiências de remoção de carbono orgânico total (COT) referentes aos $Tratamentos\ A-O_3,\ B-O_3/H_2O_2\ e\ C-UV/H_2O_2$

A medida de COT era realizada conforme proposto por Vogel et al. (2000), onde eram feitas três análises de COT para cada amostra examinada, sendo elas: amostra bruta, amostra borbulhada com gás inerte, e amostra acidificada a pH 2 e borbulhada com gás inerte. Todas as medidas de COT eram feitas com amostras não filtradas.

Ao se analisar o COT da amostra sem nenhum tratamento prévio, mede-se carbono total, ou seja, a soma de carbono orgânico e inorgânico. Ao se analisar a amostra borbulhada e não acidificada, mede-se carbono inorgânico mais carbono orgânico não volátil. A amostra acidificada e borbulhada, por sua vez, resulta em medida de carbono orgânico não volátil. A subtração do valor medido na amostra acidificada e borbulhada do valor da amostra apenas borbulhada resulta no valor do carbono inorgânico. E ao se subtrair este valor da medida da amostra sem condicionamento, tem-se o carbono orgânico total (COT) (VOGEL et al., 2000).

A variação de concentração de COT no Tratamento A - O₃ é apresentada nas Figuras 22 e 23, que contêm os gráficos com os valores de concentração deste parâmetro e com as eficiências de remoção para lixiviado bruto (Experimentos A1, A2 e A3) e para lixiviado prétratado por *air stripping* (Experimentos A4, A5 e A6).

Para o Tratamento A - O₃, a relação de aumento de eficiência de remoção de COT conforme há aumento de dose é menos intensa quando comparada à DQO. Não obstante, pode-se afirmar que esta relação existe. A maior eficiência de remoção de COT para lixiviado bruto ocorreu na dose de 3,5g O₃/L que resultou em 39% de eficiência. Para o lixiviado prétratado, a maior eficiência foi de 44% para a dose de 4g O₃/L. De uma maneira geral, observou-se que para o lixiviado bruto, as doses iniciais de ozônio resultaram em maior remoção de COT, enquanto para as maiores doses, a redução de COT foi maior em lixiviado pré-tratado. Isso é provavelmente devido à maior concentração de substâncias mais facilmente oxidáveis por ozônio em lixiviado bruto.

As eficiências obtidas no Experimento A2 foram maiores que no Experimento A3, apesar de ter-se aplicado doses maiores neste. Isso pode ter ocorrido uma vez que a concentração inicial de COT no lixiviado usado no Experimento A2 era maior, ocasionando,

dessa maneira, uma remoção relativamente maior, uma vez que em valores absolutos, os resultados das dosagens de 4,5 a 6g O_3/L foram mais baixos.

Bila et al. (2005) trataram um lixiviado bruto com concentração de cerca de 900mg carbono orgânico dissolvido (COD)/L e alcançou eficiência de remoção na concentração deste parâmetro de pouco mais de 20% com dose de 5g O₃/L, equiparável aos valores aqui apresentados. Porém, a mesma dose em lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação resultou em eficiência de mais de 50%, enquanto o presente pré-tratamento resultou em menos de 30%. Contudo, a análise de Bila et al. (2005) se referia à remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), e não carbono orgânico total. Isto pode ter levado à disparidade entre os valores de eficiência.

Quanto ao Tratamento B - O₃/H₂O₂ (Figuras 24 e 25), a maior eficiência de remoção de COT foi para a dose de 2g O₃/L junto a 1,6g H₂O₂/L, que resultou em 25% de redução de COT em lixiviado bruto. Em relação ao lixiviado pré-tratado, as maiores eficiências ocorreram no Experimento B4, que utilizava apenas H₂O₂ para oxidação e que teve como melhor resultado uma remoção muito baixa, de apenas 4%. Contudo, estas eficiências foram pontos isolados dos Experimentos. Todos os demais ensaios do Tratamento B - O₃/H₂O₂ resultaram em acréscimo de COT. Por isso, não é possível avaliar com clareza a contribuição do pré-tratamento por *air-stripping* para a maior redução de COT.

De uma maneira geral, a eficiência de remoção de COT foi baixa ou ainda, houve aumento na concentração deste parâmetro. Outros autores relatam resultados semelhantes, como Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004) e Wu et al. (2004). Estes últimos autores acreditam que a baixa remoção de COT tem origem na oxidação incompleta dos compostos orgânicos, uma vez que em sua pesquisa verificaram redução no tamanho e peso médio das moléculas constituintes do lixiviado após oxidação com O₃, O₃/H₂O₂ e O₃/UV.

No Tratamento C - UV/H₂O₂, que tem os gráficos contendo valores de concentração e eficiências apresentados nas Figuras 26 e 27, a oxidação em lixiviado bruto teve os melhores resultados no Experimento C1, que consistiam de várias doses de H₂O₂ irradiadas por 40 minutos com UV, sendo as remoções sempre maiores que 13% e alcançando até 22%. Para todos os ensaios do Experimento C2 e para dois pontos do Experimento C3 observou-se elevação do valor de COT. O Experimento C4, baseado apenas em radiação UV, apresentou eficiências pouco expressivas, de apenas 3%.

Para este mesmo Tratamento, o pré-tratamento implicou em maior quantidade de resultados positivos de remoção de COT. No entanto, as eficiências foram mais baixas em

média, sendo que a mais alta foi de aproximadamente 20% no Experimento C6, com dose (120;1,2) (min UV; g H₂O₂/L).

Não houve um padrão de alterações claro relativo à existência de pré-tratamento na eficiência de remoção de COT no Tratamento C - UV/H₂O₂. Por exemplo, comparando-se os pares de Experimentos C1-C5 e C4-C8, que são similares nas doses aplicadas, houve redução de eficiência para o lixiviado pré-tratado em relação ao lixiviado bruto. Já ao se comparar os pares de Experimentos C2-C6 e C3-C7, nota-se que a eficiência foi maior no lixiviado pré-tratado.

Ao se considerar a presença de UV para uma mesma dose de H_2O_2 , no caso, para a dose (40;0,8) (min UV; g H_2O_2/L), observa-se que a presença da radiação aumentou as eficiências, que passaram de 0 a 22% e de 1 para 12% em lixiviado bruto e pré-tratado, respectivamente. No entanto, pode-se afirmar que não necessariamente a presença de radiação contribui para a oxidação do COT.

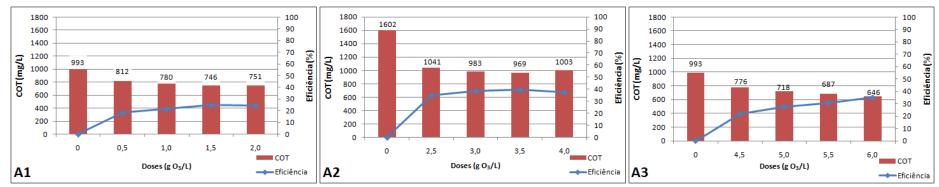


Figura 22 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

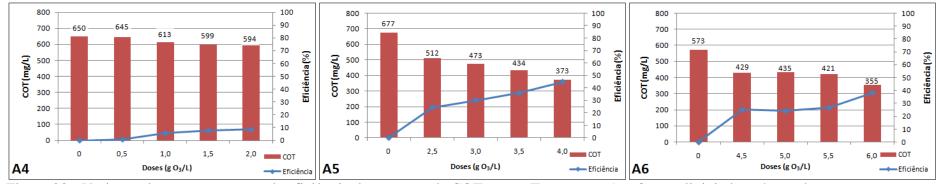


Figura 23 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento A - O₃, em lixiviado pré-tratado por air stripping.

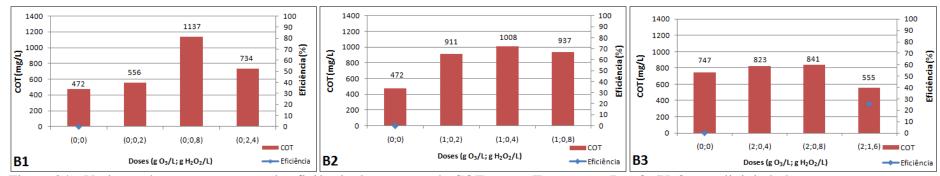


Figura 24 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

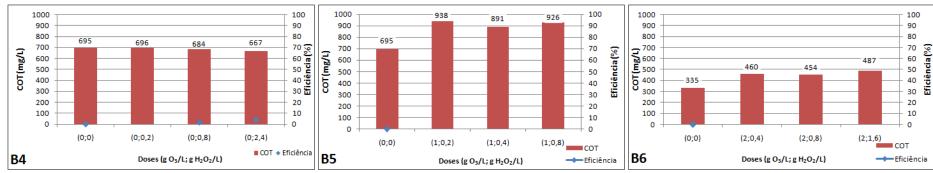


Figura 25 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $B - O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

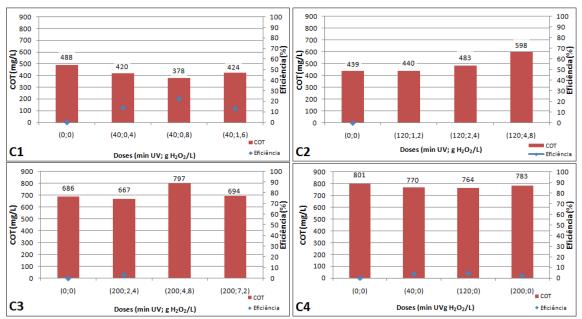


Figura 26 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

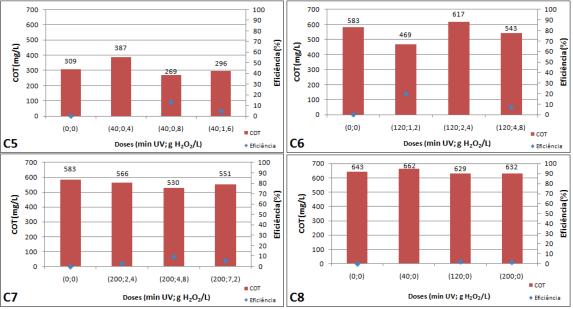


Figura 27 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de COT para o Tratamento $C - UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.6. Resultado das análises de cor verdadeira e de eficiências de remoção de cor referentes aos Tratamentos A – O₃, B – O₃/H₂O₂ e C – UV/H₂O₂

No Tratamento A - O₃, cujos gráficos contendo os valores e as eficiências de remoção para o parâmetro cor estão apresentados na Figuras 32 e 33, a remoção de cor foi muito alta, superando 90% de eficiência nas maiores doses. A maior eficiência observada foi para a dose de 6g O₃/L tanto em lixiviado bruto quanto em pré-tratado, que alcançou 91% e 98%, respectivamente. Há uma relação diretamente proporcional muito clara entre eficiência e dose neste Tratamento. Além de consideravelmente eficiente, o processo de remoção de cor na ozonização é bastante rápido. Por exemplo, no Experimento A1, para se obter 70% de remoção de cor, precisou-se de aproximadamente 45min de ozonização, e para redução maior que 90%, o tempo de reação foi de cerca de 3h e 30min e 1h e 30min, nos Experimentos A3 e A6, respectivamente. Uma rápida remoção de cor foi observada também por Tizaoui et al. (2007), que notaram que nos 12 minutos iniciais ocorria a maior taxa de reação. Depois desse tempo, a taxa decrescia.

A mudança na taxa de descoloração pode ser causada devido a alterações das reações do O₃, que com o tempo passa a reagir com os subprodutos das reações iniciais da ozonização. Estes subprodutos, por sua vez, podem ter taxas de reação com O₃ menores (TIZAOUI et al., 2007). O mecanismo de remoção de cor por O₃ deve-se ao ataque específico a ligações insaturadas e grupos funcionais que fornecem cor, tanto na via molecular quanto na via radicalar das reações do O₃ (WU et al., 2004).

Para os Experimentos A2 e A4, não houve análise do parâmetro cor.

Na Figura 28, são apresentadas fotografias do aspecto do lixiviado bruto após ozonização, para os Experimentos A1 e A2.



Figura 28 – Variação de cor no Tratamento A – O₃ - Experimentos A1 e A2.

Na Figura 29, apresenta-se o aspecto do lixiviado pré-tratado por *air stripping* e ozonizado, resultante do Tratamento A - O₃ (Experimentos A4, A5 e A6):



Figura 29 – Variação de cor no Tratamento A – O₃ - Experimentos A4, A5 e A6

No Tratamento A - O₃, a presença do pré-tratamento proporcionou maiores eficiências de remoção de cor, sendo que diferenças pouco mais elevadas foram observadas nas doses iniciais – de 0,5 a 2,0g O₃/L – em comparação ao lixiviado bruto.

A remoção elevada de cor usando-se apenas O_3 é recorrente em vários trabalhos, como Wu et al. (2004), Tizaoui et al. (2006) e Wang, Smith e El-Din (2006).

Para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, com resultados apresentados nas Figuras 34 e 35, da mesma forma que no Tratamento A - O₃, observou-se elevada remoção de cor, especialmente para os Experimentos que envolveram tanto O₃ quanto H₂O₂ (Experimentos B2, B3, B5 e B6). No lixiviado bruto, pode-se perceber que a presença de 1g O₃/L incrementou a remoção de cor em 73% comparando-se a dose de 0,2g H₂O₂/L entre os Experimentos B1 e B2. Com a presença de 2g O₃/L em uma dose de 0,8g H₂O₂/L, que é o caso da diferença entre Experimentos A3 e A1, observou-se que a remoção de cor aumentou de 6% para 89%. No lixiviado pré-tratado, com doses análogas às supracitadas, a eficiência majorou em 58% e 87%, para doses de 1g O₃/L e 2g O₃/L, respectivamente. Outros autores também obtiveram

elevadas remoções de cor para o tratamento com O₃/H₂O₂, como Tizaoui et al. (2007); Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004) e Bila et al. (2005).

Em termos de presença ou ausência de H₂O₂ na ozonização, ou seja, diferença entre Tratamentos A – O₃ e B – O₃/H₂O₂, nota-se que as doses de H₂O₂ contribuíram, porém não muito, para o efeito de remoção de cor. A título de exemplo, na dose de 1g O₃/L, o H₂O₂ fez aumentar em média 8%, e na dose de 2g O₃/L, 6%, no lixiviado bruto. Para a condição similar de doses no lixiviado pré-tratado, não houve aumento para 1g O₃/L e houve de 2% para 2g O₃/L. Um resultado semelhante foi encontrado por Tizaoui et al. (2007), que atribuíram um consumo de O₃ devido a presença de H₂O₂ e de subprodutos sem cor, o que não alteraria o valor de leitura de cor mesmo havendo consumo de O₃. Sendo assim, para este Tratamento, verifica-se que o oxidante mais importante para o decréscimo da cor é o ozônio.

No Tratamento C - UV/H₂O₂, Figuras 36 e 37, para os Experimentos que envolviam os dois oxidantes, houve clara tendência de aumento de eficiência conforme aumentava a dose de H₂O₂. As maiores eficiências foram obtidas na maior dose tanto de UV quanto de H₂O₂, que era (200;7,2) (min UV; g H₂O₂/L) alcançando 57% e 79% em lixiviado bruto e prétratado, respectivamente. Na maior parte dos ensaios, o pré-tratamento por *air-stripping*, onde se fazia alcalinização com cal, contribuiu para maior remoção de cor.

Nos Experimentos em que só se utilizou UV não houve remoção de cor em nenhum dos ensaios para os dois lixiviados.

A presença de H_2O_2 no Tratamento C - UV/H_2O_2 foi fundamental para a remoção da cor, mostrando que para esta combinação de oxidantes, o peróxido de hidrogênio é mais atuante na redução da cor. Todavia, comparando-se o Tratamento C - UV/H_2O_2 ao B, percebe-se que para uma mesma dose de H_2O_2 , a presença de UV contribuiu para um melhor desempenho de eficiências. Dado esse comportamento, pode-se afirmar que ambos os oxidantes do Tratamento C - UV/H_2O_2 têm participação na remoção de cor.

Apresenta-se nas Figuras 30 e 31 o aspecto dos lixiviados bruto e pré-tratado por *air stripping* para o Tratamento C - UV/H₂O₂.

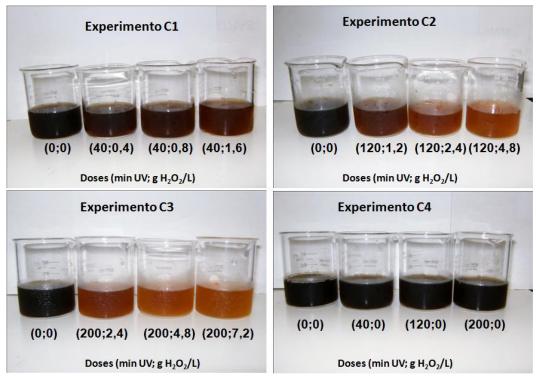


Figura 30 - Variação de cor no Tratamento C - UV/H₂O₂ em lixiviado bruto

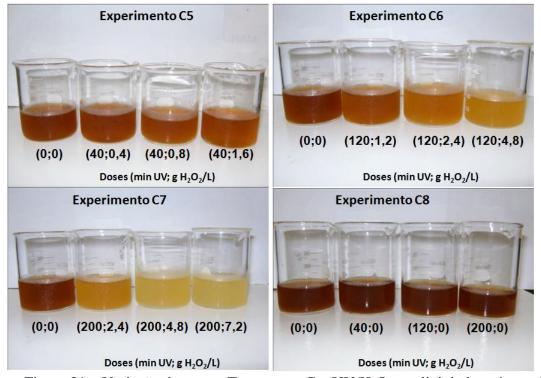


Figura 31 – Variação de cor no Tratamento C – UV/H_2O_2 em lixiviado pré-tratado por *air-stripping*

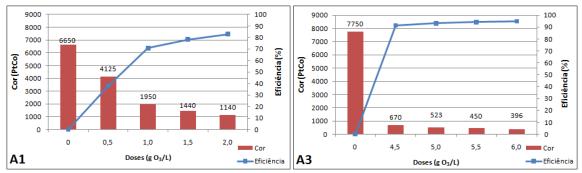


Figura 32 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

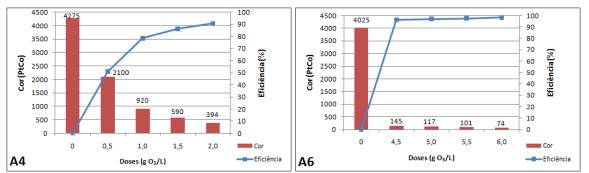


Figura 33 - Variação concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

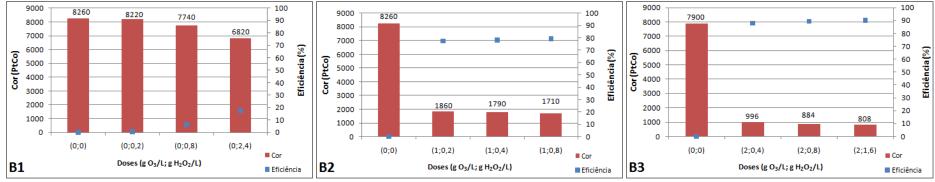


Figura 34 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

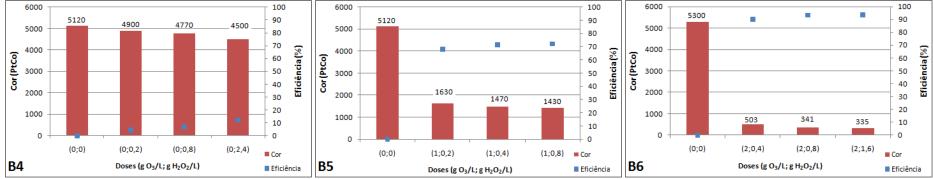


Figura 35 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento $B - O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

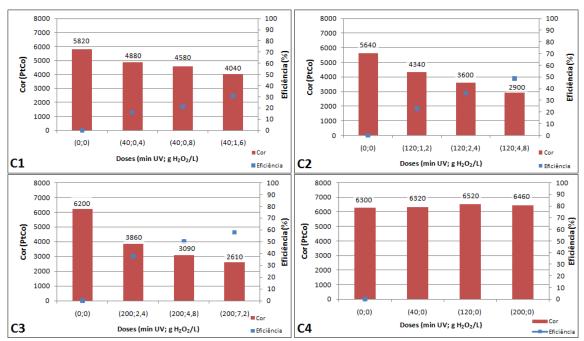


Figura 36 - Variação de concentrações e de eficiência de remoção de cor para o Tratamento C - UV/ H_2O_2 , em lixiviado bruto.

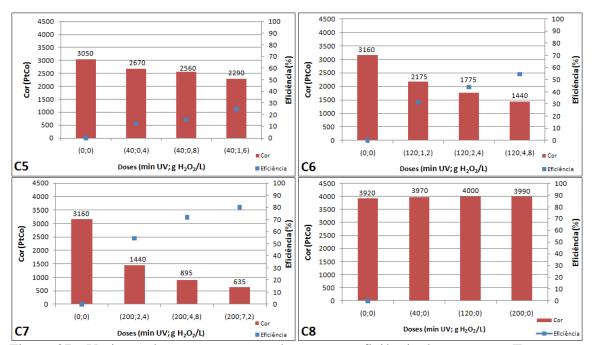


Figura 37 - Variação de concentrações e de remoção eficiência de cor para o Tratamento C – UV/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.7. Valores de pH e de condutividade referentes aos Tratamentos $A - O_3$, $B - O_3/H_2O_2$ e $C - UV/H_2O_2$

Os valores de pH e condutividade medidos no decorrer do Tratamento A - O_3 são apresentados na Figura 38 e 39.

Para este Tratamento, observou-se que o pH do lixiviado bruto elevava-se conforme se aumentava a dose de O₃. O pH médio inicial do lixiviado bruto era 7,9, e os resultantes dos Experimentos A1, A2 e A3 foram, na seqüência, 8,7, 8,9 e 9,0. Isto provavelmente é devido ao arraste de CO₂ no processo de borbulhamento de O₃ na coluna de ozonização, o que faz com que o pH aumente. Tal mecanismo foi explicado no item 5.2 que apresentou as equações 5.2 a 5.5.

Para o lixiviado pré-tratado, que possuía um pH inicial mais elevado devido ao prétratamento efetuado, percebe-se que inicialmente o pH decrescia, e depois se estabilizava, acompanhando razoavelmente os valores do lixiviado bruto para os experimentos com maior tempo de ozonização (Experimentos A5 e A6).

A condutividade no Tratamento A - O_3 do lixiviado bruto não apresentou variações expressivas durante os ensaios. Não obstante, apresentou uma tendência à redução conforme se aumentava a dose do O_3 . Para o lixiviado pré-tratado, nos Experimentos A4 e A6, houve um pequeno aumento da condutividade em relação ao valor inicial. Já no Experimento A5, manteve-se estável.

No Tratamento B - O_3/H_2O_2 (Figuras 40 e 41), o pH do lixiviado bruto também aumentou nos Experimentos que envolviam O_3 (B2 e B3). Isto se deve, provavelmente, ao arraste de dióxido de carbono decorrente do borbulhamento, que aumenta o pH. O Experimento B1, que não era borbulhado, apenas mistura por meio de agitador magnético, apresentou pouca variação de pH em relação ao valor inicial. Este último comportamento repetiu-se para o lixiviado pré-tratado quando condições similares no tratamento do (Experimento B4).

Em relação ao lixiviado pré-tratado, o pH decresceu para os pontos onde houve ozonização, sempre do valor inicial para uma média de 8,6, independente da dose de O₃.

A condutividade teve tendência de aumento em todos os Experimentos com lixiviado pré-tratado, e foi mais intensa no Experimento B5.

No Tratamento C - UV/H₂O₂ (Figuras 42 e 43), o pH do lixiviado bruto apresentou pouca variação, exceto no Experimento C2. No caso do pré-tratado, variações maiores ocorreram nos Experimentos C7 e C8. A pequena variação do pH em experimentos sem borbulhamento por ser devida à ação de tamponamento provocada pela elevada alcalinidade (TIZAOUI et al., 2007). Em termos de condutividade, esta sempre aumentou conforme era maior a dose de H₂O₂, tanto para lixiviado bruto quanto para pré-tratado. Nos Experimentos sem H₂O₂ (C4 e C8), também houve aumento de condutividade conforme se aumentava o tempo de exposição a UV.

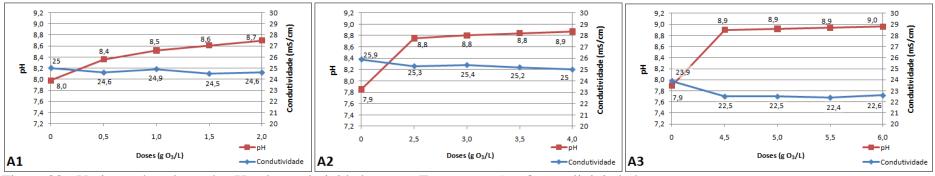


Figura 38 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

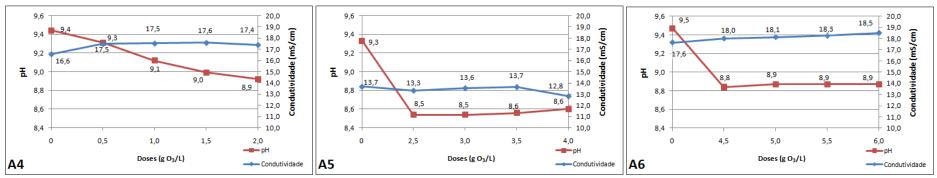


Figura 39 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

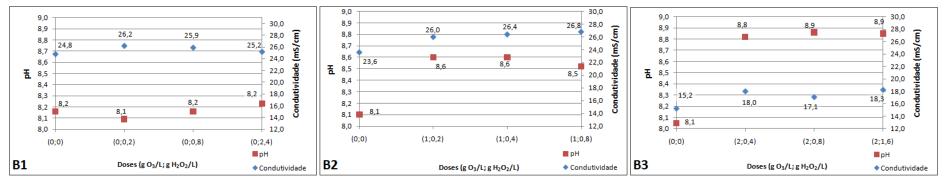


Figura 40 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

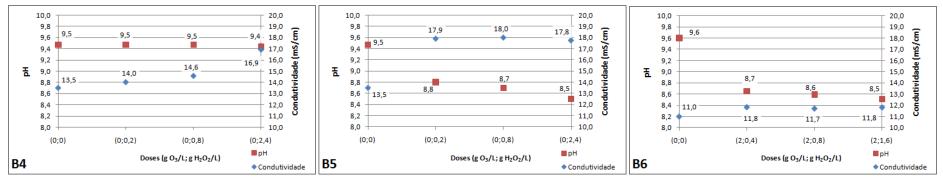


Figura 41 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

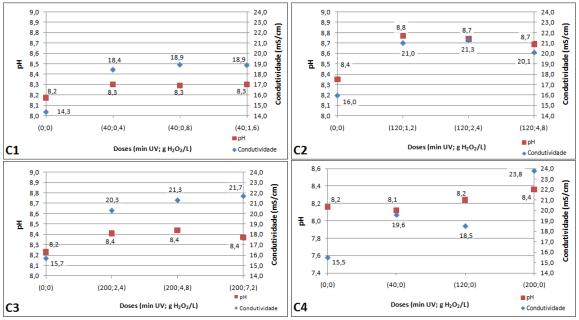


Figura 42 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

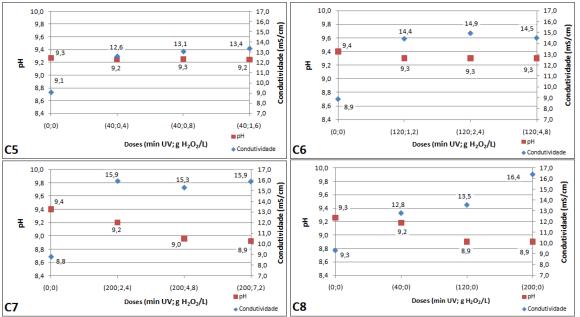


Figura 43 - Variação de valores de pH e de condutividade para o Tratamento $C - UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.8. Valores de concentrações e de eficiências de remoção de alcalinidade referentes aos Tratamentos $A-O_3$, $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$

No Tratamento A - O₃, tanto a alcalinidade do lixiviado bruto quanto a do pré-tratado decresceram com o aumento da dose, como apresentado nas Figuras 44 e 45. A causa é provavelmente a mesma que fazia o pH do efluente subir, ou seja, arraste de CO₂, que remove alcalinidade referente a carbonatos.

No Tratamento B - O₃/H₂O₂, houve pequeno aumento da alcalinidade do lixiviado bruto conforme se aumentava a dose. No lixiviado pré-tratado, a tendência de comportamento deste parâmetro não foi tão clara. No entanto, pode-se perceber que nos Experimentos que envolviam O₃ (Experimentos B2, B3, B4 e B5), os valores de alcalinidade após a oxidação do lixiviado bruto e do lixiviado pré-tratado foram muito semelhantes entre si para as doses iguais de O₃. Nos Experimentos B1 e B4, onde o oxidante usado era apenas o H₂O₂, observou-se pouca variação em B1, enquanto em B4 foi mais intensa Os gráficos de variação de concentração de alcalinidade no Tratamento B - O₃/H₂O₂ estão apresentados nas Figuras 46 e 47.

No Tratamento C - UV/H_2O_2 , para todos os Experimentos feitos com efluente bruto ou pré-tratado, a alcalinidade apresentou-se constante em relação ao valor inicial de cada Experimento (Figuras 48 e 49). Esse comportamento estável dos valores de alcalinidade no Tratamento C - UV/H_2O_2 , que não era borbulhado, corrobora que houve arraste de CO_2 que, por sua vez, reduziu a alcalinidade nos Tratamento A - O_3 e B – O_3/H_2O_2 , como observado.

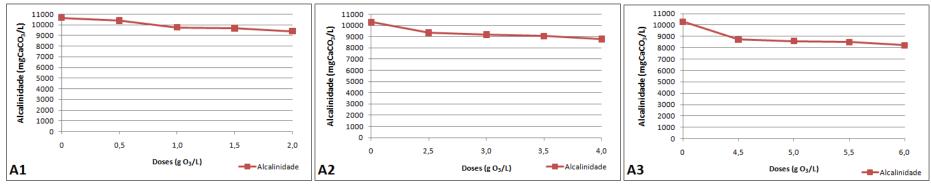


Figura 44 - Variação da alcalinidade para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

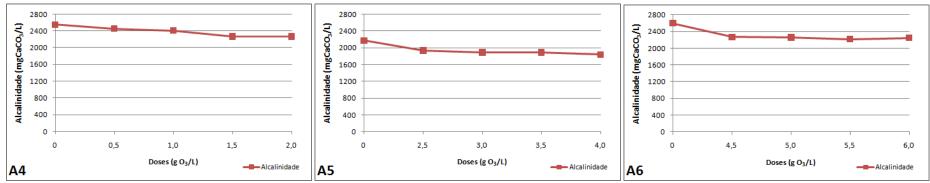


Figura 45 - Variação da alcalinidade para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

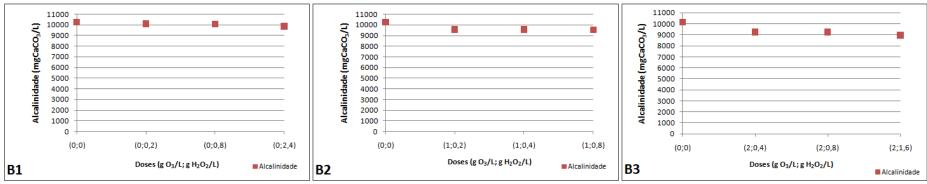


Figura 46 - Variação da alcalinidade para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

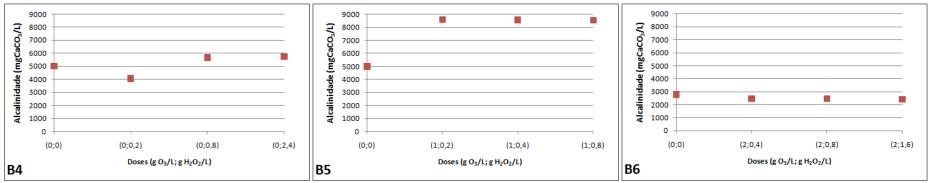


Figura 47 - Variação da alcalinidade para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

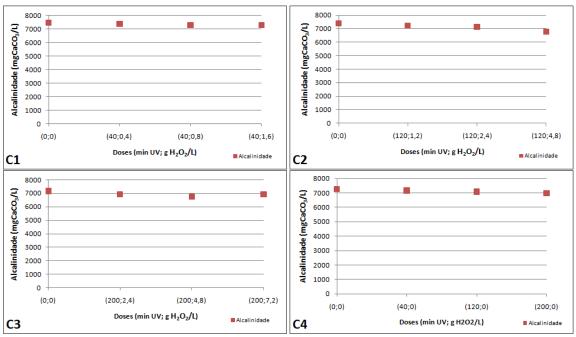


Figura 48 - Variação da alcalinidade para o Tratamento C – UV/H₂O₂, em lixiviado bruto.

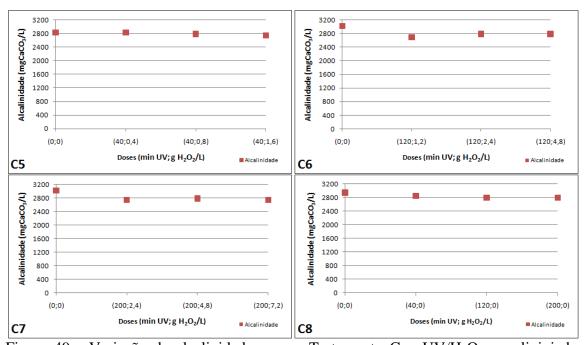


Figura 49 - Variação da alcalinidade para o Tratamento C – UV/H₂O₂, em lixiviado prétratado por *air stripping*.

5.9. Valores de potencial redox referentes aos Tratamentos $A-O_3,\,B-O_3/H_2O_2\,e\,C-UV/H_2O_2$

No Tratamento A - O₃ efetuado em lixiviado bruto (Figura 50), o potencial redox teve seu valor alterado para uma condição menos reduzida de maneira bem acentuada. O valor inicial, que era em média de -430mV, passou para valores entre -203mV e -167mV com as várias doses de O₃. A alteração do potencial redox do meio sugere que houve, de fato, oxidação das substâncias presentes no líquido.

No lixiviado pré-tratado por *air stripping*, o Tratamento A - O₃ também resultou em uma condição de meio menos reduzida, porém em intensidade bem menor do que no lixiviado bruto (Figura 51). A maior variação de potencial redox para estas condições foi observada na dose de 6g O₃/L, que alterou o potencial redox de -182mV para -111mV.

No Tratamento B - O₃/H₂O₂, para lixiviado bruto (Figura 52), tanto os Tratamentos feitos com O₃/H₂O₂ quanto o que só oxidava com H₂O₂ apresentaram uma variação considerável de mudança de potencial redox, de um valor próximo a -420mV para um valor médio de -170mV. Tal magnitude de alteração não foi observada no lixiviado pré-tratado (Figura 53), que teve variação máxima de aproximadamente 70mV, não obstante apresentou tendência de aumento no potencial redox em todos os Experimentos.

Nos Tratamentos que envolviam O_3 , é razoável considerar que não necessariamente toda a alteração do potencial redox do meio foi devida à ação do O_3 , pois o simples ato de borbulhar com ar a amostra também é capaz de alterar este parâmetro por meio da oxidação pelo O_2 presente no ar.

Para o Tratamento C - UV/H_2O_2 , os resultados de potencial redox em lixiviado bruto tiveram tendência de aumento em todos os Experimentos, exceto naquele em que se utilizou somente radiação UV, que apresentou valor constante (Figura 54). O valor menos reduzido de potencial redox foi igual a -92mV, obtido na dose de (40;1,6) (min UV; g H_2O_2/L).

Em lixiviado pré-tratado, a variação dos valores de potencial redox foi bem menor em todos os Tratamentos, não passando de 36mV de diferença (Figura 55). Em alguns pontos, observou-se inclusive diminuição do potencial redox. Como as reduções foram pequenas, acredita-se que elas possam ter sido causadas pela imprecisão inerente à mediação com o eletrodo de potencial redox, que tinha difícil estabilização.

Em todos os Tratamentos, contudo, não se chegou a um valor positivo de potencial redox.

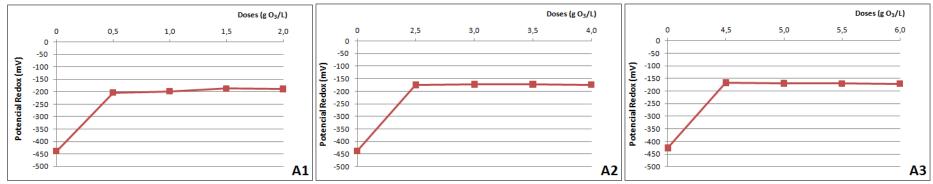


Figura 50 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

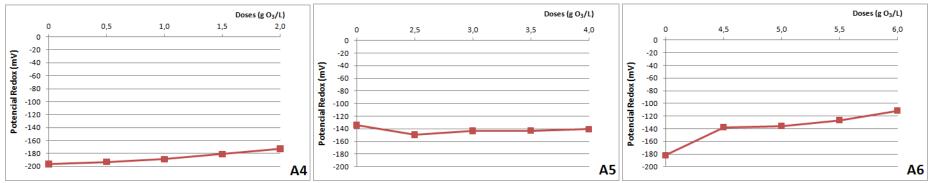


Figura 51 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

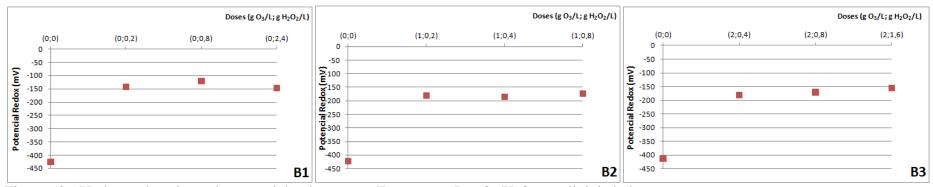


Figura 52 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento B - O₃/H₂O₂, em lixiviado bruto.

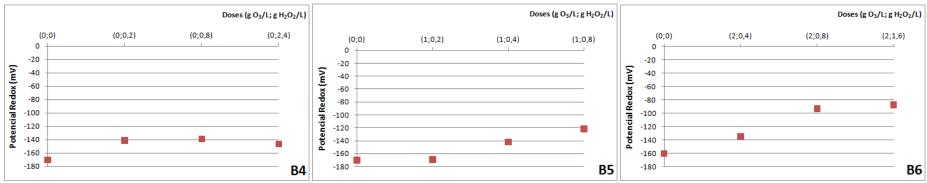


Figura 53 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

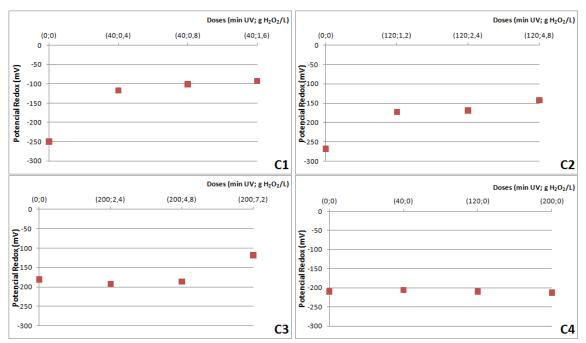


Figura 54 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

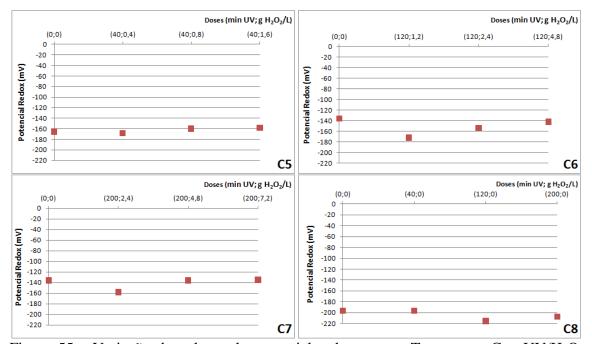


Figura 55 - Variação de valores de potencial redox para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.10. Valores de absorbância 254nm referentes aos Tratamentos $A - O_3$, $B - O_3/H_2O_2$ e $C - UV/H_2O_2$

Para todos os Experimentos do Tratamento A - O_3 , houve redução na absorbância 254nm (Figuras 56 e 57). Este parâmetro é um indicador de matéria orgânica. Portanto, sua redução é um indicativo da capacidade que o O_3 apenas tem de oxidar a matéria orgânica presente no lixiviado.

No lixiviado bruto, a maior redução se deu com a maior dose do Experimento A3, cuja leitura passou de 1,184 para 0,384, em amostras diluídas em 1:25. É importante ressaltar que a medida de absorbância 254nm não permite a multiplicação do valor de leitura pela diluição, sendo necessárias diluições iguais para a comparação. No lixiviado pré-tratado, a maior redução foi para a mesma condição de dose supracitada, ou seja, no Experimento A6, onde a leitura passou de 2,070 para 0,374. Tizaoui et al. (2007) também constataram redução na absorbância de vários comprimentos de onda para o tratamento com O₃ apenas.

No Tratamento B - O₃/H₂O₂, tanto para lixiviado bruto quanto para pré-tratado, observou-se que a presença do ozônio foi fundamental para o decréscimo de leitura de absorbância 254nm, de modo que as menores leituras foram notadas para a maior dose dos dois oxidantes, que era (2;1,6) (g O₃; g H₂O₂)/L (Figuras 58 e 59). Nos Experimentos com H₂O₂ apenas, praticamente não houve variação na absorbância 254nm. Esse comportamento apresentou-se tanto para lixiviado bruto quanto para pré-tratado.

No Tratamento C - UV/H_2O_2 , os Experimentos feitos em lixiviado bruto apresentaram variação com tendência à redução de leitura de absorbância 254nm (Figura 60). Observou-se que quanto maior a dose de H_2O_2 , maior a redução. O Experimento C4, sem adição de H_2O_2 apresentou variação muito pequena de leitura. Comportamento semelhante e mais acentuado se deu nos Experimentos com lixiviado pré-tratado (figura 61). Mais uma vez, nos ensaios que envolviam H_2O_2 , a maior redução da leitura acompanhou o aumento das doses. No Experimento C8, radiação UV apenas, a variação foi desprezível.

Portanto, dado que no Experimento $B-O_3/H_2O_2$, nos ensaios em que só se usava H_2O_2 não houve alteração do parâmetro absorbância 254nm, e no Tratamento $C-UV/H_2O_2$, os ensaios com UV apenas não apresentaram eficiência, porém os ensaios que tinha os dois oxidantes apresentaram, é provável, pois, que H_2O_2 e UV atuem com sinergismo na redução de absorbância 254nm.

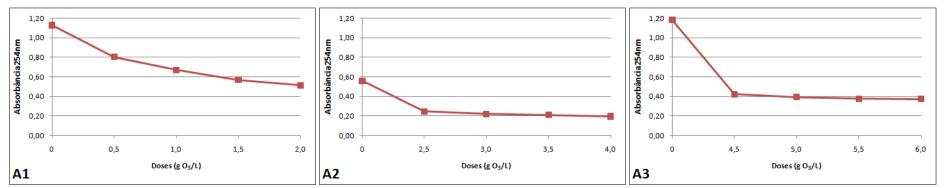


Figura 56 - Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto. Observação: Experimentos A1, A2 e A3 tiveram diluição de 1:25.

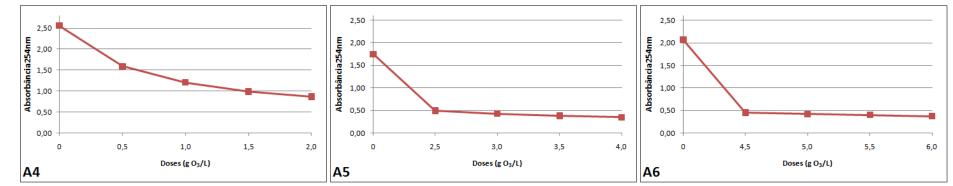


Figura 57 - Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*. Observação: A4, A5e A6 tiveram diluição de 1:10.

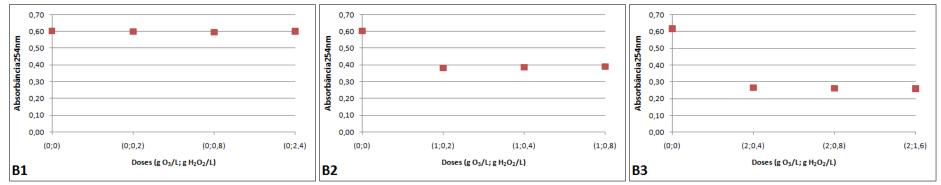


Figura 58 - Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto. Observação: B1, B2 e B3 tiveram diluição de 1:50.

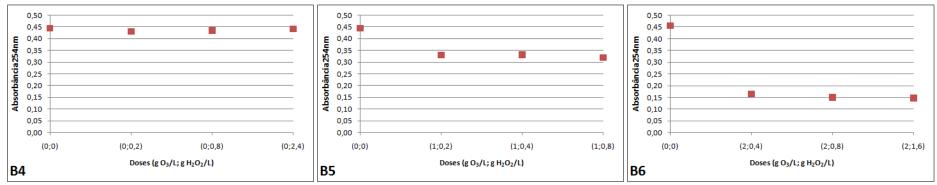


Figura 59 - Variação de valores de absorbância 254nm para o Tratamento B – O₃/H₂O₂, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*. Observação: B4, B5 e B6 tiveram diluição de 1:50.

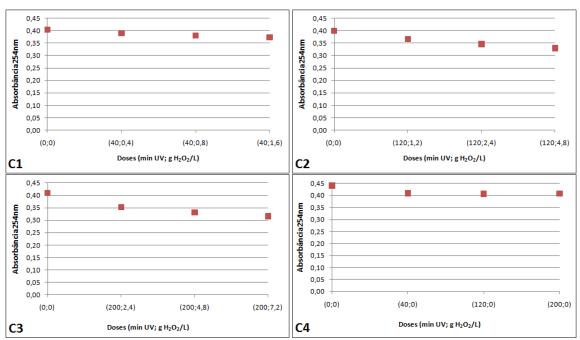


Figura 60 - Variação de valores absorbância 254nm para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto. Observação: C1, C2, C3 e C4 tiveram diluição de 1:50.

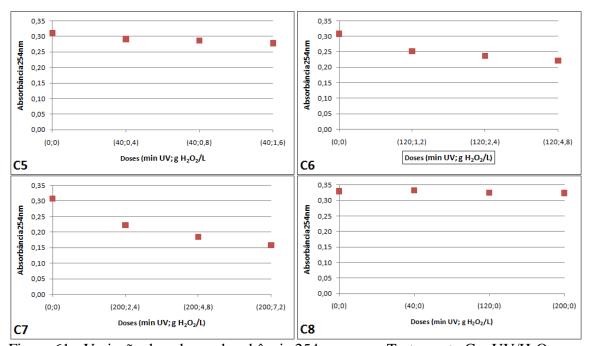


Figura 61 - Variação de valores absorbância $\overline{254}$ nm para o Tratamento C – UV/H_2O_2 , em lixiviado pré-tratado por *air stripping*. Observação: C5, C6, C7 e C8 tiveram diluição de 1:50.

5.11. Valores de concentrações de sólidos totais, fixos e voláteis referentes aos Tratamentos $A-O_3$, $B-O_3/H_2O_2$ e $C-UV/H_2O_2$

O Tratamento A - O₃ realizado em lixiviado bruto resultou em baixíssima variação de quantidade de sólidos totais no lixiviado, como pode ser observado na Figura 62. Nessa pequena alteração, as mudanças mais significativas foram em relação aos sólidos voláteis, enquanto os fixos praticamente não se alteraram. Quanto ao lixiviado pré-tratado, mais uma vez os sólidos fixos não se alteraram com a ozonização, e as principais divergências no valor de sólidos totais foram decorrentes da remoção de sólidos voláteis (Figura 63).

Os Experimentos do Tratamento B - O₃/H₂O₂ com lixiviado bruto (Figura 64) apresentaram resultados bem semelhantes ao Tratamento A - O₃ no sentido de pouca alteração de sólidos fixos. Novamente neste caso, quando ocorria alteração no valor de sólidos totais, esta era devida à redução em sólidos voláteis. No lixiviado pré-tratado por *air stripping* (Figura 65), os resultados não foram tão constantes, exceto no Experimento B5, que também teve pequena alteração em sólidos totais. Os Experimentos B4 e B6 apresentaram oscilação maior de valores.

Tanto no Tratamento A - O_3 quanto no $B - O_3/H_2O_2$, a pequena variação nos sólidos totais pode ter sido causada pelo arraste de sólidos com a espuma gerada durante a ozonização do efluente, especialmente nos Experimentos com lixiviado bruto.

No Tratamento C - UV/H_2O_2 , tanto em lixiviado bruto quanto em pré-tratado, repetiu-se a mesma tendência observada nos demais tratamentos em relação à pequena variação de sólidos totais, e menor variação ainda em termos de sólidos fixos (Figuras 66 e 67).

Em termos de sólidos sedimentáveis, observou-se que a configuração do reator de ozônio não permitia a coleta de uma amostra significativa dos mesmos, pois grande parte dos sólidos sedimentava no registro de esfera na extremidade de descarga do reator, de modo a não estarem presentes quando a coleta era feita na saída mais próxima à base da coluna. Ao se coletar diretamente da descarga do reator, todo o lixiviado acumulado na mangueira não havia sofrido oxidação, não sendo, portanto, uma amostra significativa da batelada. Por esses motivos, acredita-se que as análises de sólidos sedimentáveis realizadas não são significativas e, portanto, não foram apresentadas neste trabalho. Da mesma maneira, a configuração do

reator de UV dificultava a homogeneização do efluente no momento de sua coleta, por conseguinte, os resultados também não foram aqui apresentados.

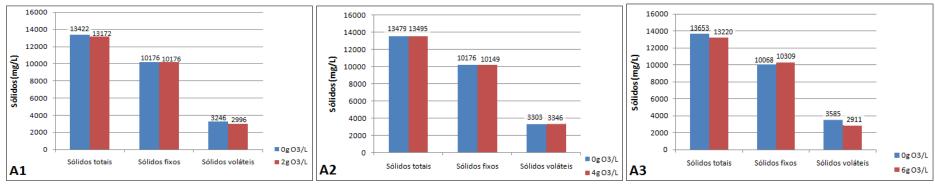


Figura 62 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento A – O₃, em lixiviado bruto.

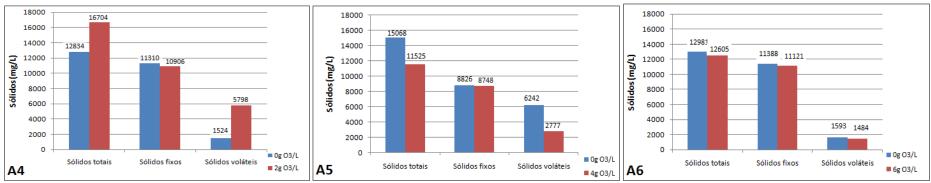


Figura 63 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento A – O₃, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

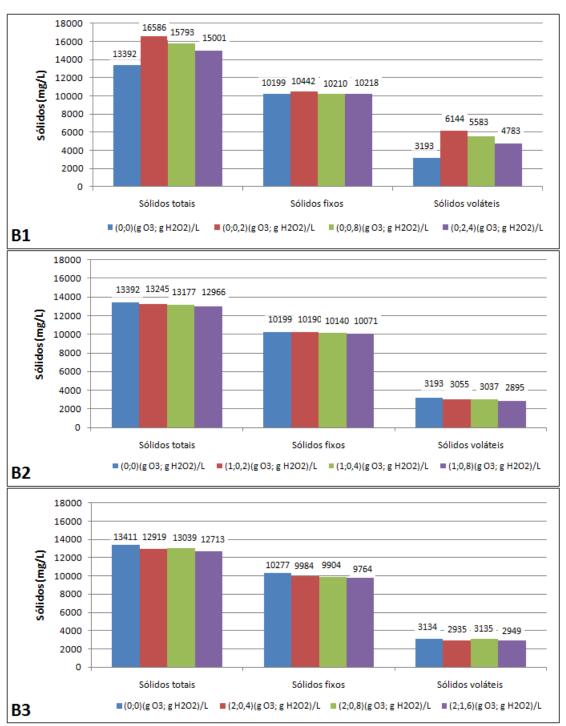


Figura 64 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $B-O_3/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

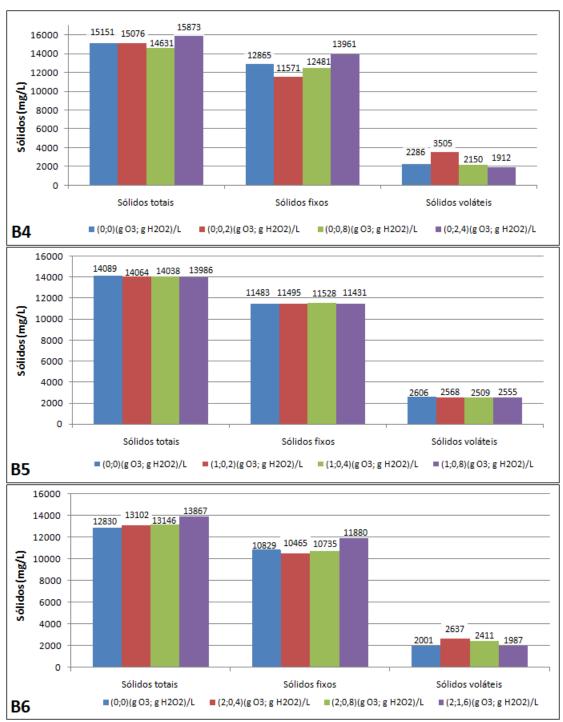


Figura 65 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $B - O_3/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*

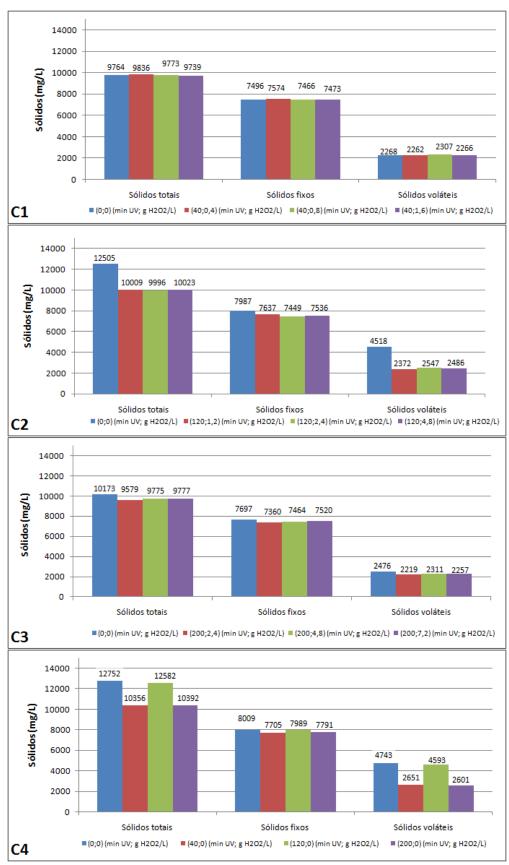


Figura 66 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $C-UV/H_2O_2$, em lixiviado bruto.

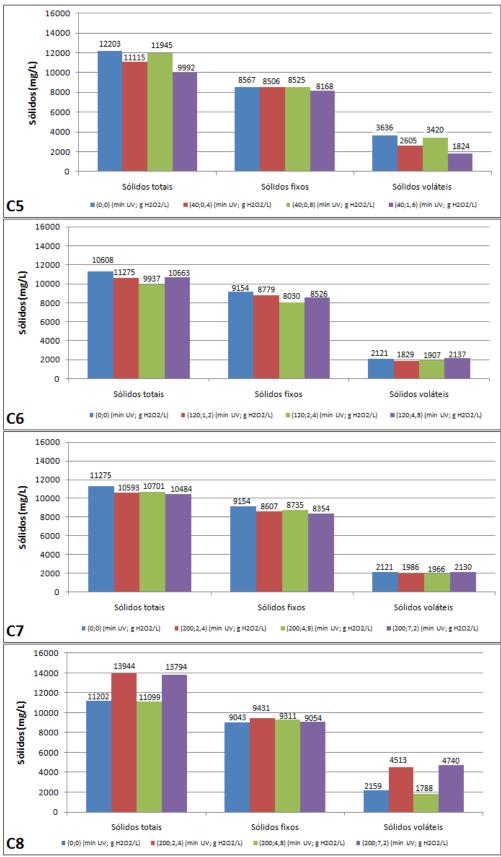


Figura 67 - Série de sólidos totais, fixos e voláteis para o Tratamento $C - UV/H_2O_2$, em lixiviado pré-tratado por *air stripping*.

5.12. Balanço de massa dos oxidantes utilizados nos Tratamentos $A - O_3$, $B - O_3/H_2O_2$ e $C - UV/H_2O_2$

Nas Figuras 68 e 69 são apresentadas as transferências de massa do O₃ no Tratamento A - O₃ para lixiviado bruto e pré-tratado por *air stripping*, respectivamente.

Pela observação da Figura 68, observa-se que o consumo de O₃ foi elevado para todas as doses aplicadas, nunca sendo menor que 89% em relação ao O₃ aplicado. A tendência de menor consumo de O₃ conforme a dose é maior pode ser explicada devido à menor demanda de O₃ com o maior tempo de reação, uma vez que reações subsequentes consomem menos oxidante.

Em relação ao lixiviado pré-tratado, Figura 69, percebe-se que a transferência de massa de O₃ foi menor, mas com valores sempre acima de 71% em relação à dose aplicada. Novamente, a queda nos valores relativos de O₃ consumido pode ser explicada pela menor demanda de oxidante com o maior tempo de reação. Neste caso, sendo que o lixiviado pré-tratado tinha carga orgânica menor, a redução da relação entre massa consumida e massa aplicada é ainda mais intensa.

Nas Figura 68 e Figura 69 são apresentadas as equações de relação entre dose aplicada e dose transferida. Esta relação pode ser de grande valia no projeto de estações de tratamento.

O consumo de O_3 no Tratamento B - O_3/H_2O_2 é apresentada nas Figuras 70 e 71, para lixiviado bruto e pré-tratado, respectivamente. A presença de H_2O_2 não alterou a transferência de massa de O_3 em lixiviado bruto, mas aumentou esta no lixiviado pré-tratado.

A transferência de massa de H₂O₂ não sofreu grandes alterações pela presença de O₃ no Tratamento B - O₃/H₂O₂ (Figuras 72 e 73) nem sofreu divergências entre lixiviado bruto e pré-tratado, exceto para as duas maiores doses, ou seja, 1,6 e 2,4g H₂O₂/L. Nestes casos, uma pequena parcela da dose de H₂O₂ não reagiu.

No Tratamento C - UV/H_2O_2 (Figuras 74 e 75), o consumo de H_2O_2 para lixiviado bruto e pré-tratado é apresentada respectivamente nas Figuras 72 e 73. No lixiviado bruto, praticamente toda a massa de H_2O_2 foi consumida, já no lixiviado pré-tratado, os valores foram um pouco menores.

O maior consumo de H_2O_2 quando da aplicação em lixiviado bruto pode ser explicado pela maior demanda tanto de matéria orgânica, quanto de alcalinidade.

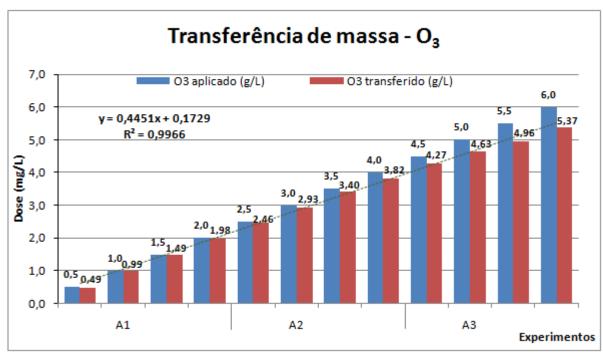


Figura 68 – Consumo de oxidante (O₃) para o Tratamento A - O₃ em lixiviado bruto

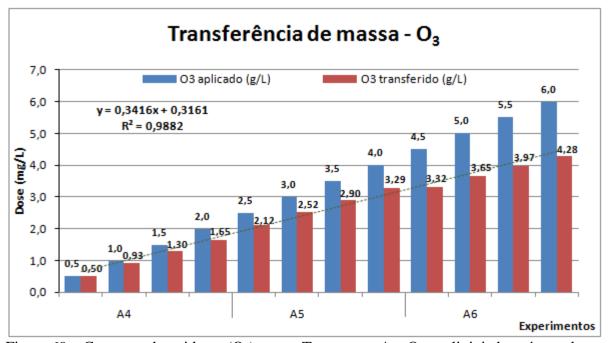


Figura 69 – Consumo de oxidante (O_3) para o Tratamento A – O_3 em lixiviado pré-tratado por air-stripping

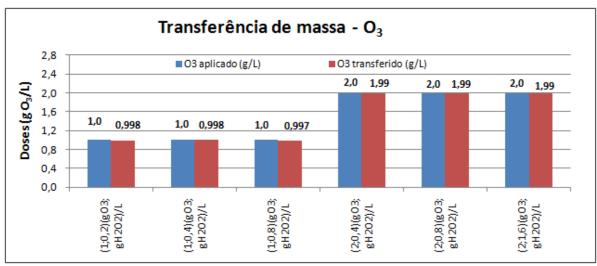


Figura 70 – Consumo de oxidante (O₃) para o Tratamento B - O₃/H₂O₂ em lixiviado bruto

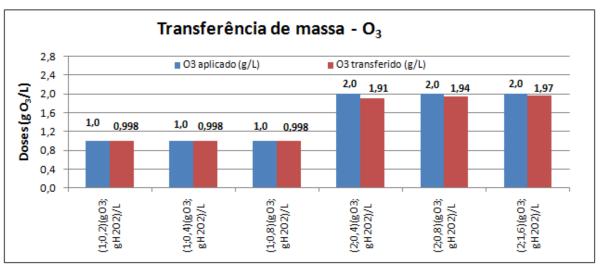


Figura 71 – Consumo de oxidante (O_3) para o Tratamento B - O_3/H_2O_2 em lixiviado prétratado por *air stripping*

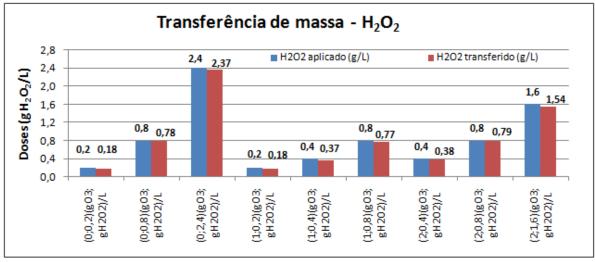


Figura 72 – Consumo de oxidante (H₂O₂) para o Tratamento B - O₃/H₂O₂ em lixiviado bruto

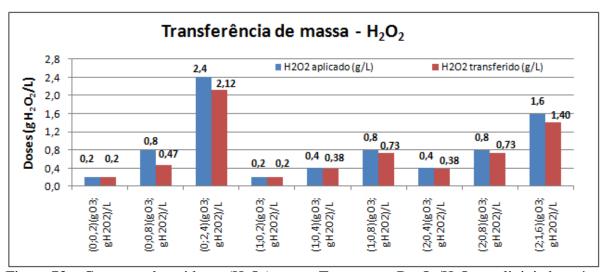


Figura 73 – Consumo de oxidante (H_2O_2) para o Tratamento B - O_3/H_2O_2 em lixiviado prétratado por $air\ stripping$

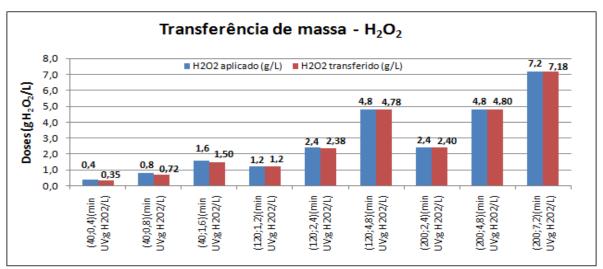


Figura 74 – Consumo de oxidante (H₂O₂) para o Tratamento C - UV/H₂O₂ em lixiviado bruto

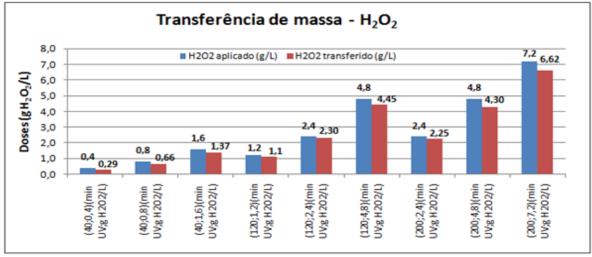


Figura 75 – Consumo de oxidante (H_2O_2) para o Tratamento C - UV/H_2O_2 em lixiviado prétratado por *air stripping*

5.13. Consumo de oxidante por compostos não orgânicos

5.13.1. Consumo de oxidante pelo nitrogênio amoniacal

Em lixiviado de aterro sanitário, o nitrogênio amoniacal total (NAT) é inicialmente formado pela decomposição da matéria orgânica nitrogenada na fase anaeróbia ácida. A principal fonte de matéria orgânica nitrogenada são as proteínas.

Em meio aquoso, o NAT ioniza-se, de acordo com a reação 5.6, de maneira a haver equilíbrio entre amônia livre (NH₃) e íon amônio (NH₄⁺):

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (5.6)

O NAT é a soma das duas formas de amônia, ou seja, amônia livre mais íon amônio. Nitrogênio amoniacal total não foi analisado nesta pesquisa. No entanto, Ferraz (2010), que utilizava o mesmo lixiviado em questão, encontrou valores em torno de 1880mg NAT/L nas amostras brutas do lixiviado.

Durante a ozonização do lixiviado bruto, o NAT é oxidado a nitrato pelo O₃, como está demonstrado na reação 5.7, que foi sugerida por Singer e Zilli (1975):

$$NH_4^+ + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$
 (5.7)

Dessa maneira, percebe-se que o alto teor de NAT presente no lixiviado bruto é uma importante demanda de oxidante. Portanto, a remoção de DQO dos Tratamentos $A - O_3$ e $B - O_3/H_2O_2$, fundamentados em O_3 , pode ter sido prejudicada pela presença de NAT.

No entanto, este raciocíno leva a crer que a eficiência de remoção de DQO fosse razoavelmente maior em lixiviado pré-tratado, já que este apresentava valores de NAT em torno de 16mg NAT/L (FERRAZ, 2010), e tal resultado não foi observado. Isto provavelmente se deve a outros interferentes nos POA, como alcalinidade e sólidos, que serão discutidos nos itens 5.13.2 e 5.13.3.

5.13.2. Consumo de oxidante pela alcalinidade

A alcalinidade de um efluente refere-se à soma das bases tituláveis deste, compreendidas principalmente por hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos (APHA; AWWA; WEF, 1998) e também por boratos, silicatos e fosfatos. Hidróxidos podem existir quando o pH apresentado é maior que 8,3. O lixiviado bruto apresenta valores elevados de alcalinidade, causados pelo processo de decomposição dos resíduos, ou também pela codisposição a resíduos de construção e demolição.

Durante a oxidação por meio de radicais hidroxila, a alcalinidade age como sequestradora desses radicais através de reação de transferência de elétrons, reduzindo a eficiência do processo. É isso que as reações 5.8 e 5.9 apresentam (HOFFMAN; ANDREWS, 2006):

$$CO_3^{2-} + \dot{O}H \rightarrow OH^- + CO_3^-$$
 (5.8)

$$HCO_3^- + \dot{O}H \rightarrow H_2O + CO_3^-$$
 (5.9)

No lixiviado bruto os valores de alcalinidade eram extremamente elevados, da ordem de 10000mg/L, o que pode ter causado a baixa redução das cargas orgânicas em termos de DQO e COT.

Acreditava-se que o pré-tratamento por arraste com ar melhoraria consideravelmente as remoções de DQO e COT devido à redução de alcalinidade ocasionada por este tratamento. No entanto, pôde-se observar que o acréscimo de eficiências em relação parâmetros indicativos de matéria orgânica foi muito baixo. É provável que isso tenha acontecido porque apesar de ocorrer a redução de grande parte da alcalinidade, esta ainda continua bem elevada, na ordem de 3000mg/L, o que ainda interfere bastante na atuação dos radicais hidroxila.

Diversos autores, como Siddiqui (1996); Cho, Hong; Hong (2002); Wu et al. (2004) e Tizaoui et al. (2006) citam a interferência dos elevados valores de alcalinidade, típicos de lixiviado de aterro sanitário, como inibidores da ação do radical hidroxila na remoção de matéria orgânica durante os processos oxidativos avançados.

5.13.3. Consumo de oxidante por sólidos fixos

Através da análise da série de sólidos apresentada nas Figuras 62 a 67, percebe-se que os valores deste parâmetro pouco se alteraram, especialmente em se tratando de sólidos fixos.

Sólidos fixos representam a fração não orgânica de sólidos presentes em um efluente, e são um indicativo da presença de sais. Segundo Contrera (2008), que utilizou lixiviado do mesmo aterro sanitário desta pequisa, a concentração média de cloretos no lixiviado era de cerca de 2620mg Cl⁻/L, mostrando que o Cl⁻ é um importante grupo de sal presente neste efluente.

A presença de cloretos representa uma demanda de significativa importância no consumo de O_3 (reações 5.11 e 5.12), como pode ser visto nas reações 5.10, 5.11 e 5.12 (TIZAOUI et al., 2006):

$$\dot{O}H + Cl^{-} \rightarrow Cl\dot{O}H^{-} \tag{5.10}$$

$$O_3 + Cl^- \to O_2 + OCl^-$$
 (5.11)

$$O_3 + OCl^- \rightarrow 2O_2 + Cl^-$$
 (5.12)

Na equação 5.10, o cloreto é capaz de reagir com os radicais hidroxila. Nas equações 5.11 e 5.12, o cloreto consome O₃ e se regenera. As três reações representam uma expressiva demanda de oxidante. Dessa maneira, a elevada presença de cloretos pode ter interferido consideravelmente na oxidação da matéria orgânica do tratamentos aqui propostos.

Para avaliar a existência de compostos oxidáveis nos sólidos fixos, realizou-se a medida de DQO dos mesmos, por meio da DQO dos sólidos fixos, cuja metodologia foi apresentada no item 4.6.5. A análise da DQO dos sólidos fixos foi realizada em uma batelada com condições experimentais iguais às dos Experimentos C2 e C6, para lixiviado bruto e prétratado, respectivamente, e para a dose de (120; 2,4)(min UV; gH₂O₂/L). Na Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos.

we that is it to build on the transfer of it is to be a control of the control of								
Experimento	Dose (min UV; gH ₂ O ₂ /L)	DQO de sólidos fixos (g de DQO/kg de sólidos)	DQO total da amostra (mg/L)	DQO dos sólidos fixos da amostra (mg/L)	DQO sem sólidos (mg/L)			
C2	0	36,25	4450	289	4161			
C2	(120;2,4)	17,00	4120	126	3994			
C6	0	20,25	3190	185	3005			
C6	(120;2,4)	26,25	2960	210	2750			

Tabela 15 – Resultados obtidos na análise de DQO dos sólidos

A quinta coluna da Tabela 15 apresenta o valor da DQO referente aos sólidos fixos da amostra, ou seja, considerou-se a quatidade de sólidos fixos medida na série de sólidos, e calculou-se a quantidade de DQO referente a essa quantia. Na última coluna da Tabela 13, apresenta-se o valor da DQO sem o valor referente aos sólidos fixos, que foi obtida pela subtração entre a DQO total medida e o valor de DQO de sólidos calculada para a amostra.

Os resultados da análise da DQO dos sólidos demonstram que, uma vez que os sólidos fixos presentes no lixiviado são passíveis de oxidação, ou seja, apresentam DQO, eles representam, portanto, uma demanda de oxidante.

5.14. Número médio de oxidação do carbono (NMOC)

Segundo Vogel et al. (2000), tanto a medida de COT quanto a medida de DQO podem ter diversas interferências. Como exemplo, a análise de COT pode ser subestimada caso haja algum composto orgânico passível de arraste durante a etapa de borbulhamento da amostra. No caso da DQO, esta pode ser superestimada quando há a presença de compostos inorgânicos passíveis de oxidação nas condições da análise, ou subestimada quando compostos orgânicos volatilizam devido à elevada temperatura e não participam da oxidação, ou ainda, quando a amostra apresenta compostos não oxidáveis nas condições do método.

Dados esses erros potenciais inerentes às análises de DQO e COT, Vogel et al. (2000) sugeriram uma relação entre esses parâmetros que permite avaliar a variação do número médio de oxidação do carbono constituinte dos compostos de um efluente. Dessa maneira, pode-se averiguar se de fato ocorreu oxidação dos compostos presentes em um tratamento. Wu et al. (2004) utilizaram o conceito de NMOC para avaliar a oxidação de

lixiviado por O_3 , O_3/UV e O_3/H_2O_2 e observaram tendência de aumento dos valores no decorrer da oxidação.

A equação empírica para estimativa do NMOC, onde DQO e COT estão em mg/L, é:

$$NMOC = 4 - 1.5 \frac{DQO}{COT}$$
 (5.13)

Para o presente trabalho, realizou-se o cálculo do NMOC dos lixiviados bruto e prétratado para os três Tratamentos realizados, e são apresentados nas Figuras 76, 77 e 78.

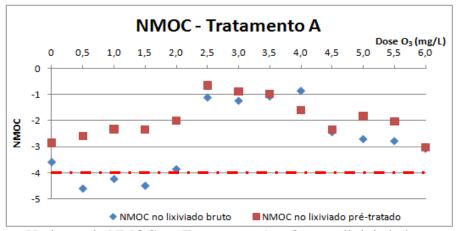


Figura 76 – Variação de NMOC no Tratamento $A - O_3$ para lixiviado bruto e pré-tratado por *air stripping*.

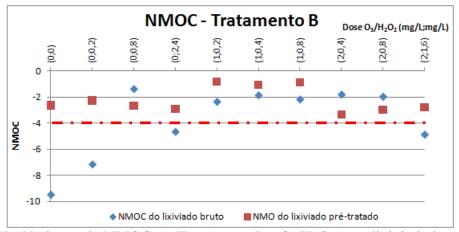


Figura 77– Variação de NMOC no Tratamento B - O₃/H₂O₂ para lixiviado bruto e pré-tratado por *air stripping*.

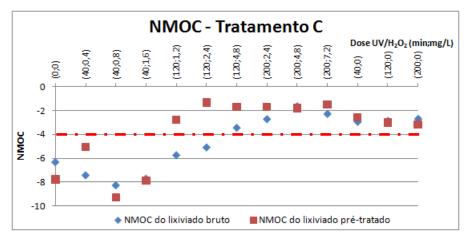


Figura 78 – Variação de NMOC no Tratamento C - UV/H_2O_2 para lixiviado bruto e prétratado por *air stripping*.

A grande incoerência observada nos resultados obtidos foram os valores de NMOC menores que -4 (pontos abaixo da linha vermelha tracejada). Isso porque o número de oxidação do elemento carbono varia entre -4 e +4, portanto valores menores que -4 são quimicamente impossíveis e indicam problemas durante as determinações analíticas de DQO e COT específicas para esta análise e propostas por Vogel et al. (2000).

No presente caso, são prováveis causas dos valores impróprios encontrados:

- A DQO a ser utilizada na equação 5.13 deve ser a DQO referente exclusivamente a compostos orgânicos (VOGEL et al., 2000), e observa-se que existe no lixiviado uma parcela de DQO referente a sólidos fixos (inorgânicos), como apresentado no item 5.13.3.
- Influência de compostos nitrogenados: segundo Vogel et al. (2000), compostos nitrogenados que apresentam ligações orgânicas e cujo átomo de nitrogênio sofre variação de número de oxidação durante a análise de DQO, interferem no valor de DQO medido, e conseqüentemente no NMOC. O lixiviado é um efluente rico em compostos nitrogenados, especialmente amônia, o que pode ter levado a valores discrepantes especialmente em se tratando de lixiviado bruto.
- Presença de compostos clorados: analogamente a compostos nitrogenados, os compostos com cloro apresentam variação do número de oxidação durante a análise de DQO, e portanto também interferem no valor do NMOC (VOGEL et al., 2000). O lixiviado possui elevadas concentrações de cloretos, como já mencionado no item 5.13.3. A interferência de cloretos na medida da DQO do lixiviado foi também observada por Souto (2009).

5.15. Efeito sinérgico na atuação dos oxidantes

Efeito sinérgico de oxidantes é quando a eficiência obtida no uso de dois ou mais oxidantes concomitantemente é maior do que as eficiências individuais somadas.

Para os tratamentos propostos neste trabalho, avaliou-se o efeito sinérgico na remoção de DQO, COT e cor. A análise foi feita comparando-se os valores de eficiência de remoção destes parâmetros. Os valores foram confrontados usando-se as doses comuns em bateladas de um só oxidante e de dois oxidantes. Na Tabela 16 são apresentadas as doses e o Experimento utilizado para a avaliação de efeito sinérgico.

Tabela 16 - Dados usados para análise de efeito sinérgico dos oxidantes O₃, H₂O₂ e UV

O_3/H_2O_2						
O_3 apenas (dose em H_2O_2 apenas		O ₃ /H ₂ O ₂ (dose em				
mg/L)	(dose em mg/L)	$(mgO_3; mgH_2O_2/L))$				
1,0 [A1] ou [A4]	0,2 [B1] ou [B4]	(1,0;0,2) [B2] ou [B5]	Condição 1			
1,0 [A1] ou [A4]	0,8 [B1] ou [B4]	(1,0;0,8) [B2] ou [B5]	Condição 2			
2,0 [A1] ou [A4]	0,8 [B1] ou [B4]	(2,0;0,8) [B3] ou [B6]	Condição 3			
	UV/H_2O_2					
UV apenas (dose	H ₂ O ₂ apenas	UV/H_2O_2				
em min)	(dose em mg/L)	(dose em min;mgH ₂ O ₂ /L)				
40 [C4] ou [C8]	0,8 [B1] ou [B4]	(40 ; 0 , 8) [C1] ou [C5]	Condição 4			
120 [C4] ou [C8]	2,4 [B1] ou [B4]	(120;2,4) [C2] ou [C6]	Condição 5			
200 [C4] ou [C8]	2,4 [B1] ou [B4]	(200;2,4) [C3] ou [C7]	Condição 6			

^{*[] -} entre colchetes apresenta-se o Experimento de onde se observou os resultados, sendo o primeiro referente ao lixiviado bruto e o segundo referente ao lixiviado pré-tratado.

A Tabela 17 apresenta as ocorrências de efeito sinérgico:

Tabela 17 – Ocorrências de efeito sinérgico nos Tratamento A – O_3 , B – O_3/H_2O_2 e C – UV/H_2O_2

Tipo de combinação de oxidantes	Tipo de lixiviado	Ocorrência de efeito sinérgico		
		DQO	COT	Cor
Condição 1	Bruto	Não	Não	Sim
	Pré-tratado	Não	Não	Não
Candiaza	Bruto	Não	Não	Sim
Condição 2	Pré-tratado	Não	Não	Não
Condição 3	Bruto	Não	Não	Sim
	Pré-tratado	Sim	Não	Não
Candia a 4	Bruto	Sim	Sim	Sim
Condição 4	Pré-tratado	Não	Sim	Sim
Condição 5	Bruto	Sim	Não	Sim
Condição 5	Pré-tratado	Sim	Não	Sim
Condição 6	Bruto	Não	Não	Sim
	Pré-tratado	Sim	Não	Sim

Depreende-se da análise da Tabela 17 que o efeito sinérgico não é dominante, sendo que foi observado em apenas 44% das condições analisadas. De uma maneira geral, percebese que este efeito é mais recorrente na remoção de cor, e pode ser considerado importante na remoção de DQO quando o tratamento é a combinação de UV/H₂O₂. Em relação ao prétratamento, o efluente deste não se mostrou passível de maior efeito sinérgico.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados no capítulo anterior, pode-se concluir que:

- Em relação à oxidação de matéria orgânica, levando-se em conta os parâmetros DQO e COT, a eficiência dos POAs foi baixa, alcançando o máximo de 44% tanto de remoção de DQO quanto do parâmetro COT. Esses resultados podem ter decorrido da interferência na reação de oxidação da matéria orgânica pela presença de componentes como alcalinidade e cloretos, e por demandas de oxidante devido a substâncias inorgânicas, como NAT e compostos presentes nos sólidos fixos totais;
- Para a remoção da concentração de matéria orgânica, avaliada por meio dos parâmetros DQO e COT, o tratamento com melhores resultados foi o Tratamento A – O₃. Em relação à remoção do parâmetro cor, o tratamento com melhores resultados foi o Tratamento B – O₃/H₂O₂;
- A redução de cor foi elevada e compatível com os resultados esperados da atuação dos POAs e observados na literatura, exceto para os experimentos cuja oxidação era realizada com H₂O₂ apenas e UV apenas;
- O pré-tratamento por air stripping não alterou significativamente a oxidação da matéria orgânica medida por meio dos parâmetros DQO e COT pelos POAs propostos nesta pesquisa;
- São prováveis interferentes na oxidação da matéria orgânica por meio de POAs
 a alcalinidade, o NAT e os sólidos fixos, todos componentes com
 concentrações elevadas no lixiviado;
- Os sólidos fixos presentes no lixiviado bruto e no pré-tratado por air-stripping são fonte de DQO, muito provavelmente devido à elevada presença de cloretos, que causa interferência na análise deste parâmetro;

- O uso do conceito de NMOC para o lixiviado bruto e para o lixiviado prétratado por air stripping desta pesquisa não foi adequado para indicação da reação de oxidação. As limitações do uso do conceito de NMOC estão relacionadas, provavelmente, à presença de DQO referente a substâncias inorgânicas, a presença de compostos nitrogenados e de compostos clorados;
- O efeito sinérgico do uso combinado de oxidantes não é dominante para a remoção da concentração dos parâmetros DQO e COT, e ocorre com mais freqüência quando da remoção de cor.

7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMAS PESQUISAS

- Analisar componentes da espuma gerada durante o processo de ozonização, um vez que há grande formação de espuma e possivelmente há arraste de materiais na mesma;
- 2) Realizar análise de DQO e COT de amostra filtrada. Dessa maneira, pode-se avaliar melhor o NMOC, já que serão considerados os mesmos componentes presentes na amostra. Isso porque para a análise de DQO estão presentes sólidos sedimentáveis e para a análise de COT não;
- Realizar análise de DQO dos sólidos para todos os processos oxidativos aplicados em um tratamento proposto, com a intenção de avaliar a demanda de oxidante causada pelos mesmos;
- 4) Realizar análise de cloretos no efluente, uma vez que este causa interferência no processo de ozonização;
- 5) Analisar nitrito e nitrato após oxidação, com a finalidade de avaliar a oxidação do NAT presente nas amostras;
- 6) Realizar medida de DQO sem interferentes, como proposto por Vogel et al. (2000), com o objetivo de utilizar o conceito de NMOC para avaliar o processo de oxidação.
- 7) Realizar mais repetições de cada experimento, para posterior análise estatística.

8. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992). **NBR 8419**: Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro.

APHA, AWWA, WEF (2005). Standard methods for examination of water and wastewater. 21 ed., New York, WPCF.

BILA, D. M. et al. (2005). Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, B117, p.235-242.

CASTILHOS JUNIOR, A. B., et al. (2003). Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa.

CHEN, P.H. (1996). Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v. 22, n. 2, p. 225-237.

CHO, S. P., HONG, S. C., HONG, S. –I. (2002). **Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds.** Applied Catalysis B: Environmental. 39, p. 125-133.

CONTRERA, R. C. (2008). **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário em sistemas de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial.** 731p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CORTEZ, S., et al. (2010). Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, 182, p. 730-734.

DANIEL, L. A. (Coord.) (2001). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. PROSAB. 1 ed. São Carlos, 139p.

- EHRIG, H. -J. (1983). Quality and quantity of sanitary lanfill leachate. Waste Management & Research, v. 1, n. 1, p. 53-68.
- FAVA, F., NINNI, K. (2010). O nosso lixo de cada dia. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 19 mai. 2010. Caderno Notícias. Disponível em: http://www.estadao.com.br/estadaodehoje/20100519/not_imp553709,0.php. Acesso em: 25 ago. 2010.
- FERRAZ, F. M. (2010). Recuperação da amônia liberada no processo de "air stripping" aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários. 128p. . Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- FRÉSCA, F. R. C. (2007). Estudo da geração de resíduos sólidos domiciliares no município de São Carlos, SP, a partir de caracterização física. 133p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- GOMES, L. P. (1989). **Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- HOFMANN, R., ANDREWS, R. C. (2006). Impact of H₂O₂ and (bi)carbonate alkalinity on the ammonia's inhibition of bromated formation. Water Reseach, 40, p. 3343-3348.
- HOIGNÉ J., H. BADER. (1977). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**. 10, p. 377-386.
- HUANG, C. –R. SHU, H. –Y. (1995). The reaction kinetics, decompositions pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O3 and UV/H2O2 processes. **Journal of Hazardous Materials**, 41, p. 47-64.
- HUANG, C. P., DONG, C., TANG, T. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, V. 13, p. 361-377.
- IBGE (2000). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB). Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>. Acesso em: 20 jan 2009.

KOH, I. –O. et al. (2004). Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. A: Chemistry. 162, p. 261-271.

LANGLAIS, B. RECKHOW, D. A., BINK, D. R. (1991). **Ozone in water treatment: Application and engineering**. Lewis Publisher.

LEMA, J. M., MENDEZ, R., BLAZQUEZ, R.(1988). Chatacteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water, Air and Soil Pollution**, 40 (3-4). P.223-250

McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.

METCALF & EDDY, INC. (2003). **Wastewater Engineering: treatment and reuse.** 4^a ed. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. New York: McGraw-Hill.

MORAIS, J. L., PERALTA-ZAMORA, P. (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, B123, p.181-186.

PACHECO, J. R., PERALTA-ZAMORA, P. G. (2004). Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, V. 9, n.4, p. 306-311.

RENOU, S. et al. (2008). Landfill leachate treatment: review and opportunity. Journal of Hazardous Materials, 150, p 468-493.

ROCHA, E. M. R. et al. (2010). Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂O₂ como opção de pós-tratamento de lixiviado. **DAE**, São Paulo, n. 182, p.3-11.

SANTOS, A. S. P. (2010). **Aspectos técnicos e econômicos do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico em lagoas de estabilização**. 210 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) — COOPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SIDDIQUI, M. S. (1996). **Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate**. Water Research. V. 30, n. 9, p. 2160-2170.

- SILVA, A. C., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JUNIOR, G.L. (2004). Treatment and detoxification of sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, 55, p. 207-214.
- SILVA, F. M. S. (2008). **Avaliação do método de precipitação química associado ao stripping de amônia no tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca-PE**. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- SINGER, P. C., ZILLI, W. B. (1975). **Ozonation of ammonia in wastewater**. Water Research, 9, p. 127-134.
- SOUTO, G. D. B. (2005). Efeito da variação gradual da taxa de recirculação do lixiviado em reatores anaeróbios híbridos na digestão da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. 91p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SOUTO, G. D. B. (2009). Lixiviados de aterros sanitários brasileiros estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping"). 371 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. (2004). **Processos Oxidativos Avançados Conceitos teóricos.** Caderno Temático Volume 3. Campinas.
- TIZAOUI, C. BOUSELMI, L., MANSOURI, L., GHRABI, A. (2006). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, 140, p. 316-324.
- USEPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). **Alternative disinfectants and oxidants EPA Guidance manual**. EPA, April.
- US PEROXIDE (2010). Hydrogen Peroxide (H₂O₂). Disponível em: http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=112&name=Hydrogen-Peroxide>. Acesso em: 23 jun. 2010
- VOGEL, F. et al. (2000). The mean oxidation number of carbon (MOC) A useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, 34 (10). p. 2689-2702.
- WANG, F., SMITH, D. W., EL-DIN, M. G. (2006). Aged raw landfill leachate: membrane fractionation, O_3 only, and O_3/H_2O_2 oxidation, and molecular size distribution analysis. **Water Research**, 40, p. 463-474.

WISZNIOWSKI, J. et al. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. **Environment Chemical Letters**, 4, p. 51-61.

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

ZANTA, V. M., FERREIRA, C. F. A. (2003). Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa.