

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC**

LUCIANO DO VALLE MONTEIRO

**Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário
pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e
ozônio combinado com peróxido de hidrogênio**

SÃO CARLOS – SP

2012

Página intencionalmente deixada em branco

LUCIANO DO VALLE MONTEIRO

**Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário
pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e
ozônio combinado com peróxido de hidrogênio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento)

Orientador: Prof. Tit. Jurandy Povinelli.

SÃO CARLOS – SP

2012

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

Monteiro, Luciano do Valle

M775e Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio / Luciano do Valle Monteiro ; orientador Jurandy Povinelli. -- São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Lixiviado de aterro sanitário. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Ozônio. 4. Peróxido de hidrogênio. 5. Foto-Fenton. 6. *Air-Stripping*. I. Título.

Página intencionalmente deixada em branco

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Luzia Célia do Valle Monteiro e Sebastião Lúcio Monteiro de Almeida por todo o amor, esforço e apoio em mais esta conquista.

Página intencionalmente deixada em branco

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Luzia Célia do Valle Monteiro e Sebastião Lúcio Monteiro de Almeida, cujo exemplo de vida nunca será por mim esquecido e a quem devo todas as minhas conquistas;

A minha querida irmã Lucélia do Valle Monteiro pelo eterno amor, carinho e ombro amigo;

A minha querida avó Jandira Ferreira do Valle, as minhas madrinhas Denise do Valle Castro e Valéria do Valle, a minha tia Eliane do Valle, a minha prima Bruna A. F. Castro e demais familiares por todo o carinho sempre presente;

Ao Leonardo Becker pelo apoio, amizade e ajuda sempre prestado a mim, a quem tenho como irmão;

A Professora Luisa Fernanda Ribeiro Reis por toda a paciência, conselhos e compreensão prestados a mim quando orientado, sobretudo ao permitir a troca de orientação.

Ao Professor Tit. Jurandyr Povinelli por ter me aceitado como orientado, pela transmissão dos conhecimentos e ensinamentos durante a realização deste trabalho e, sobretudo pela grande pessoa e profissional que é;

Ao professor Luis Antônio Daniel por ter aceitado me orientar na realização deste trabalho e como seu estagiário PAE, pelo conhecimento e ensinamentos concedidos a mim na realização desta pesquisa e, sobretudo pela grande pessoa e profissional que é;

Ao professor Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza por ter aceitado o convite de compor a banca examinadora da qualificação e defesa, pelas dicas e conhecimento prestados a mim e, sobretudo pela gentileza em ceder o seu laboratório e pessoal nos momentos em que precisei;

Ao Guilherme V. Sarro por ter me aceito em seu apartamento nos primeiros meses em São Carlos, ao Antonio D. N. F. Junior e Edilcon M. Albuquerque pela agradável companhia e amizade durante o 1º ano de mestrado;

A todos os amigos do SHS em especial a Adriana G. Ferreira, Aline G. Zaffani, Amanara P. S. D. Vieira, Davi A. Loio, Flávia G. Martins, Filipe V. Ferreira, Gabriela L. Oliveira, Irene M. F. Souza, Livia S. Botta, Mara R. L. Silva, Natália C. B. Benatto, Sarah R. Vargas, Tereza Sasaki, Adis Y. T. Brown, Aurélia O. Almeida, Débora F. Fonseca, Lucas R. C. Marcon, Marcos S. T. de Souza, Marjolly P. Shinzato, Narumi Abe, Rodrigo E. Córdoba e Tatiana Corrêa;

Ao amigo Gabriel Dibbern Sacchi pela amizade, ajuda e observações pertinentes a diversos assuntos, sem os quais a parte laboratorial não teria sido tão agradável;

Aos professores, técnicos e colegas do Departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial a Rose, Sá, Pavi, Lucas, Flávia e Valdez por toda ajuda prestada;

Aos técnicos Roberto C. Bérnago e Alcino de Paula por toda a ajuda prestada na construção e manutenção dos reatores utilizados nesta pesquisa;

A técnica do Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de águas (LATAR) Maria Teresa Hoffmann pela grande ajuda prestada, conhecimentos transmitidos e pela grande amizade que tornaram a parte laboratorial mais agradável, a Damiana, pela limpeza impecável do laboratório e companhia nas manhãs de bateladas;

Aos técnicos do laboratório de Saneamento Júlio C. Trofino, Paulo Fragiácomo, Natália, Maria A. P. Viudes (Cidinha) e Sabrina pela ajuda preciosa e amizade;

Aos técnicos do laboratório do professor Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza Robson e Guto por toda a ajuda valiosa concedida e a Renata Colombo que me auxiliou na análise de cromatografia líquida, pela ajuda preciosa sem a qual não seria possível realizar esta análise;

Ao Samuel Aquino e Heloisy Barbosa pela ajuda preciosa com o software Origin;

As técnicas do Biotace Adriana Cristina Poli Miwa e Luci Aparecida Queiroz pela amizade e ajuda preciosa;

A amiga e colega de orientação Ludimila Turetta pela amizade, ajuda e apoio sempre cedidos desde a graduação e por ter me apresentado a EESC-USP;

A grande amiga e colega de orientação Natália S. Pelinson pela ajuda essencial na realização desta pesquisa, especialmente pela companhia agradável nas manhãs, noites e madrugadas de bateladas e análises;

Aos colegas de orientação Fernanda M. Ferraz, Edilincon M. Albuquerque e Rafaella Campos pela ajuda prestada durante a realização desta pesquisa;

A amiga de graduação Liana N. Pasqualini, pela enorme paciência e gentileza em esclarecer minhas dúvidas e perguntas sobre a sua pesquisa, que foi de grande valia para mim;

Aos amigos Elaine Schornobay, Raphael C. Medeiros e Mariana F. Carosia pela companhia e ajuda na realização do estágio PAE;

Aos amigos de São Carlos Antônio Bergamaschi, Jean Rodrigues, Aline Vítor, Chrystiane Mayer, Gustavo Faccin, Paulo Hipólito e Luciano Rodrigues pela companhia agradável durante o 1º ano de mestrado;

A Prefeitura Municipal de São Carlos e VEGA Engenharia por permitir acesso ao aterro sanitário municipal;

A CAPES e CNPq pela concessão da bolsa de estudos;

A Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro (Processo N° 2010/51955-2).

Página intencionalmente deixada em branco

*“Neste trabalho,
alguns colaboraram o tempo todo,
outros em algum intervalo de tempo,
também houve aqueles que em um breve momento
me brindaram com uma ideia, uma pergunta
ou simplesmente um sorriso.*

Agradeço a todos.”

Josmaria Morais

Página intencionalmente deixada em branco

RESUMO

MONTEIRO, L. V. **Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio.** 2012. 210 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

O lixiviado de aterro sanitário possui constituição complexa e é altamente poluente. Neste contexto, os processos oxidativos avançados se destacam como pré-tratamento, objetivando a remoção ou diminuição da recalcitrância do lixiviado. Neste trabalho foram utilizados os Processos Oxidativos Avançados (POA_s) foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. Avaliou-se a influência do pré-tratamento por “*air-stripping*”, a variação na produção de ozônio em 80 e 100%, a melhor dose de peróxido de hidrogênio correspondente a 20, 40 e 80% da dose de 6g O₃/L empregada nos tratamentos com ozônio, a remoção de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal total (NAT), alcalinidade, sólidos dissolvidos totais (SDT) (cloretos), produção de nitrito e nitrato, melhor razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] para o tempo de contato de 80 min no foto-Fenton, uso do número médio de oxidação do carbono (NMOC) e a quantificação do ácido oxálico formado após a aplicação dos POA_s. O tratamento por O₃/H₂O₂ (1,2 g H₂O₂/L e produção de O₃ em 80%) obteve a maior remoção de matéria orgânica, 0,14 g massa removida de Carbono Orgânico Total (COT) / massa consumida de O₃ e 0,43 g/g para a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Quanto ao foto-Fenton, averiguou-se o máximo de 74% remoção de COT e 65% remoção DQO para a razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] igual a 2. Também se notou formação de sólidos sedimentáveis neste processo aplicado ao lixiviado bruto. O pré-tratamento por “*air-stripping*” não promoveu incremento na remoção de matéria orgânica. As concentrações de NAT, alcalinidade, SDT (cloretos) se mantiveram elevadas após a aplicação dos POA. Ocorreu formação de nitrato em todos os tratamentos. O uso do NMOC foi adequado e demonstrou ocorrência de oxidação nos processos. A quantificação do ácido oxálico formado após a aplicação dos POA_s não foi apropriada nesta pesquisa.

Palavras chave: lixiviado de aterro sanitário, processo oxidativo avançado, ozônio, peróxido de hidrogênio, Foto-Fenton, “*air-stripping*”.

ABSTRACT

MONTEIRO, L. V. **Study of the treatability of landfill leachate by advanced oxidation processes photo-Fenton, ozone and ozone combined with hydrogen peroxide.** 2012. 210 p. Dissertation (master) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2012.

The landfill leachate is a major waste produced by the landfill and its constitution complex and highly polluting motivate research in order to adapt their disposal on the environment. In this context, the advanced oxidation processes stand out as a pretreatment, in order to remove or decrease the recalcitrance of the leachate. In this work we used the photo-Fenton AOP_s, ozone and ozone combined with hydrogen peroxide. We evaluated the effect of pretreatment for air-stripping, the variation in the production of ozone 80 and 100%, the best dose of hydrogen peroxide equal to 20, 40 and 80% of the dose of 6g O₃/ L used in the treatments with ozone, the removal of organic matter, total ammonia nitrogen, alkalinity, dissolved solids (chlorides), production of nitrite and nitrate, best molar ratio [H₂O₂]/[Fe²⁺] to the contact time of 80 min in the photo-Fenton, average number of carbon oxidation use and the measurement of oxalic acid formed after application of the AOP_s. The AOP O₃/H₂O₂ (1.2g H₂O₂/L and O₃ production by 80%) had the highest removal of organic matter, 0.14 g of TOC removed mass/mass consumed O₃ and 0.43 g/g for COD. As for the photo-Fenton, it was found a maximum of 74% removal of TOC and 65% for COD removal molar ratio [H₂O₂]/[Fe²⁺] equal to 2. It was also noted the formation of settle able solids in the process applied to the raw leachate. Pretreatment by air-stripping did not promote an increase in organic matter removal. Total ammonia nitrogen concentrations, alkalinity, dissolved solids (chlorides) remained high after application of the AOP, indicating possible oxidant demand. For nitrate formation occurred in all treatments, while only the photo-Fenton was no formation of nitrite. The use of average number of carbon oxidation was adequate and showed occurrence of oxidation processes. The quantification of oxalic acid formed after the application of AOPs was not appropriate in this research.

Keywords: sanitary landfill leachate, advanced oxidation process, ozone, hydrogen peroxide, photo-Fenton, "air-stripping.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– índice de qualidade dos aterros de resíduos no estado de São Paulo.....	43
Figura 2 – Fases de preparo e formação de um aterro sanitário. Fonte: Santos (2010).	45
Figura 3 – Relação DQO/DBO.....	50
Figura 4 - Mecanismo de reações do O ₃ e dos radicais ·OH com compostos (M) em meio aquoso.....	54
Figura 5– Esquema do tratamento por “ <i>air-stripping</i> ”.....	69
Figura 6– Esquema da instalação utilizada para ensaios com ozônio e ozônio e peróxido de hidrogênio.....	73
Figura 7– Processo “ <i>Corona Discharge</i> ”.....	74

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Fluxograma das instalações do aterro sanitário de São Carlos. 67

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Aterro sanitário municipal de São Carlos – SP.....	66
Fotografia 2 – caixas de passagem (a) 1, (b) 2 e (c) 3. (1) Cano de chegada do lixiviado do aterro antigo; (2) cano de saída do lixiviado da caixa de passagem 1; (3) cano de chegada do lixiviado da 1ª ampliação; (4) cano de chegada do lixiviado da 2ª ampliação; (5) cano de chegada do lixiviado da 3ª ampliação; (6) cano de saída do lixiviado da caixa de passagem 2; (7) cano de chegada do lixiviado da caixa de passagem 1; (8) cano de chegada do lixiviado da caixa de passagem 2 e (9) cano de saída de lixiviado da caixa de passagem 3 que desemboca na lagoa 1. Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).....	67
Fotografia 3 – Lixiviado bruto.....	68
Fotografia 4 – Agitador mecânico. (1) Tambor de 100 L; (2) registro de saída do sobrenadante; (3) registro de saída do lodo.	69
Fotografia 5– (1) Torre recheada aerada utilizada no pré-tratamento por “ <i>air-stripping</i> ”. (1) torre recheada aerada; (2) parte superior da torre; (3) parte inferior da torre; (4) mangueira injetora de ar; (5) mangueira injetora de lixiviado; (6) saída lateral do gás efluente; (7) mangueira ejetora do gás efluente.	70
Fotografia 6 – detalhes da torre de “ <i>air-stripping</i> ”. (1) parte interna da torre com os anéis de “ <i>Raschig</i> ”; (2) parte inferior da torre; (3) fundo falso da torre; (4) topo da torre com saída lateral do gás efluente; (5) distribuidor de lixiviado.....	71
Fotografia 7– (1) Compressor de ar; (2) recipiente plástico de 100 L com o lixiviado; (3) mangueira de retorno do lixiviado da torre para o recipiente; (4) saída de lixiviado da torre; (5) bomba injetora de lixiviado.	71
Fotografia 8– Lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	72
Fotografia 9– Unidade utilizada para os ensaios com ozônio. (1) ozonizador; (2) gerador de O ₂ ; (3) mangueira injetora de O ₂ ; (4) mangueira injetora de O ₃ ; (5) coletor de amostras; (6) inserção com seringa do H ₂ O ₂ ; (7) coluna de ozonização; (8) inserção de lixiviado; (9) mangueira espiralada; (10) Erlenmeyer coletor de espuma; (11) frascos lavadores de gás com KI 2% m/v.	73
Fotografia 10– Gerador de ozônio PXZ 3507 – (1) ozonizador; (2) gerador de oxigênio; (3) mangueira injetora de O ₂ ; (4) mangueira injetora de O ₃ ; (5) visor de pressão; (6) visor de vazão do gás; (7) válvula de regulagem de pressão; (8) válvula de regulagem de vazão do gás; (9) chave de produção de O ₃	75
Fotografia 11– (a) coluna de ozonização; (b) parte superior da coluna; (c) parte inferior interna da coluna; (d) parte inferior externa da coluna; (1) registro de entrada de lixiviado; (2)	

orifício saída espuma; (3) registro de coleta de amostras; (4) seringa injetora H ₂ O ₂ ; (5) registro de entrada de O ₃ na coluna; (6) pedra porosa.	76
Fotografia 12 – (1) Mangueira espiralada; (2) Erlenmeyer coletor de espuma com detalhe da espuma condensada no fundo dele; (3) conector de silicone; (4) mangueira com “ <i>off-gas</i> ”..	78
Fotografia 13– (1) estrutura de metal com registros agulha; (2) “ <i>off-gas</i> ”; (3) frascos lavadores; (4) pedra porosa; (5) gás de escape; (6) frasco lavador preventivo.	79
Fotografia 14– (1) tampa frasco lavador de gás; (2) septo silicone; (3) entrada “ <i>off-gas</i> ”; (4) saída gás de escape.	79
Fotografia 15– Frascos lavadores com KI 2% m/v; (1) KI 2% m/v sem contato com O ₃ ; (2), (3), (4), (5) e (6) KI 2% m/v em ordem crescente de saturação após contato com O ₃	80
Fotografia 16– (a) visão frontal do reator UV; (b) visão lateral do reator UV; (c) visão frontal do reator UV aberto; (d) visão do refletor com lâmpadas UV acesas; (1) agitadores magnéticos; (2) lâmpadas UV.	81
Fotografia 17– (a) KI 2% m/v acidificado antes da titulação; (b) KI 2% m/v titulado até a coloração amarelo palha; (c) KI 2% m/v titulado, indicando o fim da análise.	87
Fotografia 18– Pontos equidistantes do reator UV utilizados para calibração com radiômetro.	88
Fotografia 19 – (a) solução de substâncias húmicas afluente; (b) solução substâncias húmicas efluente.	104
Fotografia 20– Tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. (LB) lixiviado bruto; (LE) lixiviado Erlenmeyer e (LC) lixiviado coluna.	132
Fotografia 21– Tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. (LPT) lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ” acidificado; (LC) lixiviado coluna.	132
Fotografia 22– Tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. (LB) lixiviado bruto; (LE) lixiviado Erlenmeyer e (LC) lixiviado coluna.	133
Fotografia 23– Tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. (LPT) lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ” acidificado; (LC) lixiviado coluna.	133
Fotografia 24– Tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. (LA) lixiviado afluente ao tratamento 3; (LE) lixiviado efluente ao tratamento 3.	134
Fotografia 25– Tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. (LA) lixiviado afluente ao tratamento 3; (LE) lixiviado efluente ao tratamento 3.	134

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Ensaio preliminar do tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	95
Gráfico 2– Balanço de massa do O ₃ obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	96
Gráfico 3 - Balanço de massa do O ₃ nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	97
Gráfico 4 – Distribuição do volume de lixiviado bruto obtido nos tratamentos 1 e 2.....	98
Gráfico 5 – Distribuição do volume de lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ” obtido nos tratamentos 1 e 2.....	98
Gráfico 6 – Balanço de massa do H ₂ O ₂ obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.....	100
Gráfico 7 – Balanço de massa do H ₂ O ₂ obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	100
Gráfico 8 – Massa de COT removida por massa de O ₃ consumida obtida no POA aplicado a solução 1g/L de SH.	102
Gráfico 9 – Massa de DQO removida por massa de O ₃ consumida obtida no POA aplicado a solução 1g/L de SH.	102
Gráfico 10 – Relação entre COT e DQO afluente e efluente ao POA aplicado a solução 1g/L de substâncias húmicas.....	103
Gráfico 11 – Balanço de massa do O ₃ e H ₂ O ₂ obtido no POA aplicado a substâncias húmicas.	103
Gráfico 12 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	110
Gráfico 13 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	110
Gráfico 14 Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.....	111
Gráfico 15 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	111

Gráfico 16 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.....	112
Gráfico 17 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	112
Gráfico 18 – Alcalinidade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	114
Gráfico 19 – Alcalinidade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	114
Gráfico 20 – Alcalinidade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.....	115
Gráfico 21 – Alcalinidade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	115
Gráfico 22 – Remoção de alcalinidade obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	116
Gráfico 23 – Remoção de alcalinidade obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	116
Gráfico 24 – Alcalinidade removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	117
Gráfico 25 – Alcalinidade removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	117
Gráfico 26 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	119
Gráfico 27 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	119
Gráfico 28 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	120
Gráfico 29 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	120
Gráfico 30 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 8.....	121
Gráfico 31 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	121
Gráfico 32 – Eficiência de remoção de cloretos obtida nos tratamentos 1,2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.....	122

Gráfico 33 – Eficiência de remoção de cloretos obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	122
Gráfico 34 – Condutividade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	124
Gráfico 35 – Condutividade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air- stripping</i> ”.	124
Gráfico 36 – Condutividade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	125
Gráfico 37 – Condutividade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air- stripping</i> ”.	125
Gráfico 38 – Condutividade obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	126
Gráfico 39 – Condutividade obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air- stripping</i> ”.	126
Gráfico 40 – Cor obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	128
Gráfico 41 – Cor obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	128
Gráfico 42 – Cor obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	129
Gráfico 43 – Cor obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	129
Gráfico 44 – Cor obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	130
Gráfico 45 – Cor obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	130
Gráfico 46 – Eficiência de remoção de cor obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	131
Gráfico 47 – Eficiência de remoção de cor obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	131
Gráfico 48 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	138
Gráfico 49 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air- stripping</i> ”.	138
Gráfico 50 – COT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	139
Gráfico 51 – COT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air- stripping</i> ”.	139

Gráfico 52 – COT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	140
Gráfico 53 – COT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	140
Gráfico 54 – Eficiência de remoção de COT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	141
Gráfico 55 – Eficiência de remoção de COT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	141
Gráfico 56 – Massa de COT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.....	142
Gráfico 57 – Massa de COT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	142
Gráfico 58 – DQO obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	146
Gráfico 59 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	146
Gráfico 60 – DQO obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.....	147
Gráfico 61 – DQO obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	147
Gráfico 62 – DQO obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.....	148
Gráfico 63 – DQO obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	148
Gráfico 64 – Eficiência de remoção de DQO obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	149
Gráfico 65 – Eficiência de remoção de DQO obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	149
Gráfico 66 – Massa de DQO removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.....	150
Gráfico 67 – Massa de DQO removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	150
Gráfico 68 – NAT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	153
Gráfico 69 – NAT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	153

Gráfico 70 – NAT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	154
Gráfico 71 – NAT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	154
Gráfico 72 – NAT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	155
Gráfico 73 – NAT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	155
Gráfico 74 – Eficiência de remoção de NAT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	156
Gráfico 75 – Eficiência de remoção de NAT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	156
Gráfico 76 – Massa de NAT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	157
Gráfico 77 – Massa de NAT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	157
Gráfico 78 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	158
Gráfico 79 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	158
Gráfico 80 – Nitrito obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	159
Gráfico 81 – Nitrito obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	159
Gráfico 82 – Nitrito obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 9.	160
Gráfico 83 – Eficiência de produção de nitrito obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	160
Gráfico 84 – Eficiência de produção de nitrito obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	161
Gráfico 85 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 4.	161
Gráfico 86 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 5.	162

Gráfico 87 – Nitrato obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 6.	162
Gráfico 88 – Nitrato obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 7.	163
Gráfico 89 – Nitrato obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 9.	163
Gráfico 90 – Eficiência de produção de nitrato obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	164
Gráfico 91 – Eficiência de produção de nitrato obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	164
Gráfico 92 – Massa de nitrato produzida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	165
Gráfico 93 – Massa de nitrato produzida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.	165
Gráfico 94 – NMOC de amostras brutas obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	167
Gráfico 95 – NMOC de amostras brutas obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	167
Gráfico 96 – NMOC de amostras solúveis obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.	168
Gráfico 97 – NMOC de amostras solúveis obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	168
Gráfico 98 – pH obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 4.	170
Gráfico 99 – pH obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 5.	170
Gráfico 100 – pH obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 6.	171
Gráfico 101 – pH obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 7.	171
Gráfico 102 – pH obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 8.	172

Gráfico 103 – pH obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”. Maiores informações, consultar tabela 9.	172
Gráfico 104 – Potencial Redox obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	174
Gráfico 105 – Potencial Redox obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	174
Gráfico 106 – Potencial Redox obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	175
Gráfico 107 – Potencial Redox obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	175
Gráfico 108 – ST, STF e STV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	178
Gráfico 109 – ST, STF e STV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	178
Gráfico 110 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	179
Gráfico 111 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	180
Gráfico 112 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	181
Gráfico 113 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	182
Gráfico 114 – Massa de ST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.	183
Gráfico 115 – Massa de ST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	183
Gráfico 116 – SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.	184
Gráfico 117 – SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	184
Gráfico 118 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.	185
Gráfico 119 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	186
Gráfico 120 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.	187
Gráfico 121 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	188

Gráfico 122 – Massa de SST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.....	189
Gráfico 123 – Massa de SST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	189
Gráfico 124 – SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	190
Gráfico 125 – SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	190
Gráfico 126 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.....	191
Gráfico 127 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	192
Gráfico 128 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.....	193
Gráfico 129 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	194
Gráfico 130 – Massa de SDT removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.....	195
Gráfico 131 – Massa de SDT removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	195
Gráfico 132 – Sólidos sedimentáveis obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto..	196
Gráfico 133 – Sólidos sedimentáveis obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”.....	196
Gráfico 134 – Concentrações de ácido oxálico utilizadas para construção da curva padrão na análise HPLC-UV.....	198
Gráfico 135 – Amostras 1B e 1B’ após análise HPLC-UV.....	199
Gráfico 136 – Amostras 2C e 2C’ após análise HPLC-UV.....	200
Gráfico 137 – Amostras 3B e 3B’ após análise HPLC-UV.....	201
Gráfico 138 – Amostras 3H e 3H’ após análise HPLC-UV.....	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Destino final em porcentagem dos resíduos sólidos por unidade de disposição.....	43
Tabela 2 – Características típicas do lixiviado de aterros brasileiros.....	47
Tabela 3 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados	52
Tabela 4 – Tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.....	82
Tabela 5 – Tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	82
Tabela 6 - Tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.....	83
Tabela 7 - Tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	83
Tabela 8 - Tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.....	85
Tabela 9 - Tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	85
Tabela 10 -Parâmetros, métodos e frequências a serem realizados.....	92
Tabela 11 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio	93
Tabela 13 – Produções de O ₃ obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto	94
Tabela 14 – Produções de O ₃ obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ”	94
Tabela 15 – Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ” afluentes aos POA _s	105
Tabela 16 – Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “ <i>air-stripping</i> ” afluentes aos POA _s após acidificação para aplicação do tratamento 3.	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COT	Carbono Orgânico Total
CT	Coliformes Termotolerantes
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
IQR	Índice de qualidade de aterro de resíduos
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas
NAT	Nitrogênio Amoniacal Total
nd	Abaixo do limite de detecção
NMOC	Número Médio de Oxidação do Carbono
N-NO ₂ ⁻	Nitrito
N-NO ₃ ⁻	Nitrato
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
POA _s	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PSA	<i>“Pressure Swing Adsorption”</i>
PVC	Policloreto de vinila ou policloreteno
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
USEPA	U. S. Environmental Protection Agency
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

a_n	Área de influência do ponto de medição n (cm^2)
C_{aplicada}	Concentração de H_2O_2 aplicada (mg/L)
$C_{\text{consumida}}$	Concentração de H_2O_2 consumida (mg/L)
C_{residual}	Concentração de H_2O_2 residual (mg/L)
I_0	Intensidade de radiação UV na superfície do reator (mW/cm^2)
I_n	Intensidade de radiação UV no ponto de medição n (mW/cm^2)
M_{aplicada}	Massa aplicada de ozônio no experimento (mg)
$M_{\text{consumida}}$	Massa consumida de O_3 (mg)
M_{efluente}	Massa de ozônio presente no efluente (mg).
$M_{\text{frasco lavador}}$	Massa de ozônio presente no frasco lavador de gás (mg)
n	Pontos de medição
$N_{\text{tiosulfato}}$	Normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N)
P	Produção de ozônio na coluna ($\text{g O}_3/\text{L}$)
t	Tempo de contato (min)
V_{amostra}	Volume de amostra titulada (ml)
V_{branco}	Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco (ml)
$V_{\text{frasco lavador}}$	Volume do frasco lavador de gás (L)
V_{KI}	Volume de KI 2% m/v adicionado na coluna ou no frasco lavador de gás (L)
$V_{\text{tiosulfato}}$	Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação das amostras (ml)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	39
2. OBJETIVOS	41
2.1 OBJETIVO GERAL	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	42
3.1 O ATERRO SANITÁRIO.....	42
3.2 O LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	46
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS.....	49
3.3.1 Processos Oxidativos Avançados	50
3.3.1.1 Ozônio	53
3.3.1.1 Ozônio e peróxido de hidrogênio.....	55
3.3.1.1 foto-Fenton.....	57
3.4 TRATAMENTOS DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	58
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	66
4.1 AFLUENTES UTILIZADOS	66
4.1.1 Lixiviado bruto.....	66
4.1.2 Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”	68
4.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS	72
4.2.1 Descrição da unidade utilizada para ensaios com ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio	72
4.2.1.1 Gerador de ozônio	74
4.2.1.2 Coluna de ozonização	75
4.2.1.2 Mangueira espiralada e Erlenmeyer coletor de espuma	77
4.2.1.2 Frascos lavadores de gás	78
4.2.2 Descrição da unidade utilizada para ensaios com Foto-Fenton.....	80
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	81
4.3.1 Tratamento 1 ou por ozônio apenas	81
4.3.2 Tratamento 2 ou por ozônio e peróxido de hidrogênio.....	82
4.3.3 Tratamento 3 ou por foto-Fenton	84
4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA	86
4.4.1 Calibração dos componentes dos reatores	86
4.4.1.1 Gerador de ozônio	86

4.4.1.2 Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas UV e dose UV	88
4.4.2 Determinação do peróxido de hidrogênio.....	89
4.4.3 Balanço de massa dos oxidantes	89
4.4.3.1 Ozônio	90
4.4.3.2 Peróxido de hidrogênio	91
4.4.4 Ensaio com substâncias húmicas	91
4.4.5 Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” afluente e efluente aos POAs	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
5.1 CALIBRAÇÃO DOS COMPONENTES DOS REATORES.....	93
5.1.1 Gerador de ozônio.....	93
5.1.2 Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas UV e dose UV	95
5.2 BALANÇO DE MASSA DOS OXIDANTES	96
5.2.1 Ozônio	96
5.2.2 Peróxido de hidrogênio	99
5.3 ENSAIO COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	101
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO BRUTO E PRÉ-TRATADO POR “AIR-STRIPPING”	104
5.4.1 Caracterização afluente aos POAs _s	104
5.4.2 Caracterização efluente dos POAs _s	108
5.4.2.1 Absorbância 254 nm.....	108
5.4.2.2 Alcalinidade Total	113
5.4.2.3 Cloretos	118
5.4.2.4 Condutividade	123
5.4.2.5 Cor	127
5.4.2.6 Carbono Orgânico Total (COT)	135
5.4.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	143
5.4.2.8 Nitrogênio Amoniacal Total (NAT), nitrito e nitrato.....	151
5.4.2.9 Número Médio de Oxidação do Carbono (NMOC).....	166
5.4.2.10 Potencial Hidrogeniônico (pH)	169
5.4.2.11 Potencial Redox.....	173
5.4.2.12 Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e Sólidos Sedimentáveis.....	176
5.4.2.13 Quantificação do ácido oxálico formado após os POAs	197
6. CONCLUSÕES	202
7. PERSPECTIVAS PARA PESQUISAS FUTURAS	204

Página intencionalmente deixada em branco

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da civilização, a atividade humana gera resíduos sólidos, e a questão de onde dispô-los é um dilema. Inicialmente, os resíduos eram apenas excretados. Porém, o crescimento populacional e o conseqüente aumento das cidades contribuíram significativamente para o aumento da geração de resíduos sólidos, coadjuvando para o estudo e desenvolvimento de alternativas de disposição final (BIDONE e POVINELLI, 1999).

Atualmente, no Brasil, a média de produção de lixo per capita é de 1 kg/dia, e na cidade de São Paulo, 1,5 kg/dia (FAVA; NINNI, 2010).

Os aterros sanitários são a forma mais utilizada de disposição final de resíduos sólidos nos municípios brasileiros de médio e grande porte, quando comparado a outras tecnologias, visto que é a maneira mais adequada e viável do ponto de vista técnico – econômico (GOMES, 2009; IBAM, 2001).

Entretanto, em alguns países europeus, esta forma de disposição final já foi banida, atualmente sendo proibida. A quantidade de resíduos sólidos urbanos dispostos em aterros sanitários no Brasil é de 27,7%, segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, disponibilizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Houve um aumento de 10,4 % em relação à pesquisa realizada em 2000. Ressalta-se que a coleta dos dados não é feita com o rigor necessário (MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO, 2008).

Os aterros sanitários produzem gases, uma mistura do biogás resultante da degradação anaeróbia dos resíduos sólidos e de compostos voláteis liberados por eles, e lixiviado, formado a partir da interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica dos resíduos sólidos e da infiltração da água da chuva que solubiliza componentes orgânicos e inorgânicos (GOMES, 2009).

O lixiviado é um líquido problemático do ponto de vista ambiental, posto que é um problema relativamente novo para a engenharia sanitária nacional. Seu caráter poluidor motiva várias pesquisas no sentido de se desenvolver uma tecnologia de tratamento eficiente e viável economicamente, a exemplo do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB). Em 2009, o PROSAB divulgou resultados de várias pesquisas com relação ao

tratamento do lixiviado de aterro sanitário, com destaque para o tratamento físico-químico e biológico (GOMES, 2009).

O caráter predominantemente recalcitrante do lixiviado de aterro sanitário é uma barreira aos processos biológicos, o que instiga pesquisas no sentido de pré-tratá-lo, especialmente para remoção e/ou diminuição de compostos recalcitrantes e tóxicos a microbiota. Os processos físico-químicos são os mais indicados neste caso, especialmente os processos oxidativos avançados (POA_s) por promoverem a oxidação e mineralização da matéria orgânica, diminuição da demanda química de oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e remoção de cor (KURNIAWAN, LO e CHAN, 2006).

Os POA_s apresentam uma boa eficiência no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, assim como são viáveis financeiramente (CORTEZ, TEIXEIRA, OLIVEIRA e MOTA, 2010).

Pasqualini (2010) utilizou os processos oxidativos avançados ozônio (O₃), ozônio com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂) e radiação ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) para estudar a oxidação da matéria orgânica em lixiviado de aterro sanitário. Em seu trabalho, a autora investigou a melhor dose de ozônio para a remoção de matéria orgânica no lixiviado, sendo a dose de 6 g/L a que obteve maior sucesso.

Entretanto, de uma maneira geral, a autora concluiu que ocorreu uma baixa eficiência de remoção da DQO e carbono orgânico total COT nos experimentos realizados, o que ela atribuiu a interferências causadas pela alcalinidade, nitrogênio amoniacal total (NAT) e sólidos dissolvidos totais (SDT), especialmente cloretos (PASQUALINI, 2010).

O presente trabalho estudou os POA_s, O₃, O₃/H₂O₂ e foto-Fenton (Fe²⁺/ H₂O₂/UV) no sentido de avaliar a degradação da matéria orgânica e a remoção de cor do lixiviado de aterro sanitário, assim como analisar as interferências causadas pela alcalinidade, NAT e SDT no lixiviado de aterro sanitário.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a ação dos processos oxidativos avançados na degradação da matéria orgânica recalcitrante e na remoção de cor do lixiviado de aterro sanitário bruto e pré-tratado por “air stripping”.

2.2 Objetivos específicos

- a) Verificar qual dos agentes oxidantes utilizados se mostrou mais eficiente;
- b) Avaliar a influência do pré-tratamento por “air stripping”;
- c) Verificar a influência da produção de ozônio;
- d) Caracterizar a espuma gerada no tratamento por ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio;
- e) Avaliar a melhor dosagem de íon ferroso e peróxido de hidrogênio no tratamento por foto-Fenton;
- f) Avaliar o Número Médio de Oxidação do Carbono (NMOC) conforme metodologia descrita por Voguel et al (2000);
- g) Avaliar a formação de ácido oxálico após a ação dos POA_s.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O aterro sanitário

A NBR 10.004 (2004) define os resíduos sólidos como resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que derivam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Inserem-se 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 de água, ou que requerem soluções técnica e economicamente inviável em face à melhor tecnologia disponível.

Dentre as formas de disposição final, existem o aterro controlado e o aterro sanitário. O aterro controlado constitui-se em uma forma de disposição final, entretanto, não é inteiramente adequada. Ele é indicado para municípios de pequeno porte, onde uma das grandes dificuldades é a disponibilidade de equipamentos compactadores. Não é largamente utilizado (BIDONE e POVINELLI, 1999).

A NBR 8.419 (1992) define aterro sanitário como sendo a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem ocasionar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. É um método que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, sendo recobertos com uma camada de solo na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário.

Bidone e Povinelli (1999) definiram o aterro sanitário como uma forma de disposição final de resíduos sólidos urbanos no solo, baseada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, que proporcionam o confinamento seguro dos resíduos, evitando-se danos ou riscos à saúde públicas, assim como a minimização de impactos ambientais.

O Índice de Qualidade de Aterro de Resíduos no Estado de São Paulo (IQR) é apresentado na figura 1. Observa-se que no ano de 1997 a grande maioria dos aterros são inadequados e a minoria é adequado ou controlado. Em 2010 esta situação se inverte. Quanto

aos aterros controlados, há um aumento de 1997 para 2010, mas não tão expressivo quanto o aterro adequado.

IQR - Índice de Qualidade de Aterro de Resíduos no Estado de São Paulo

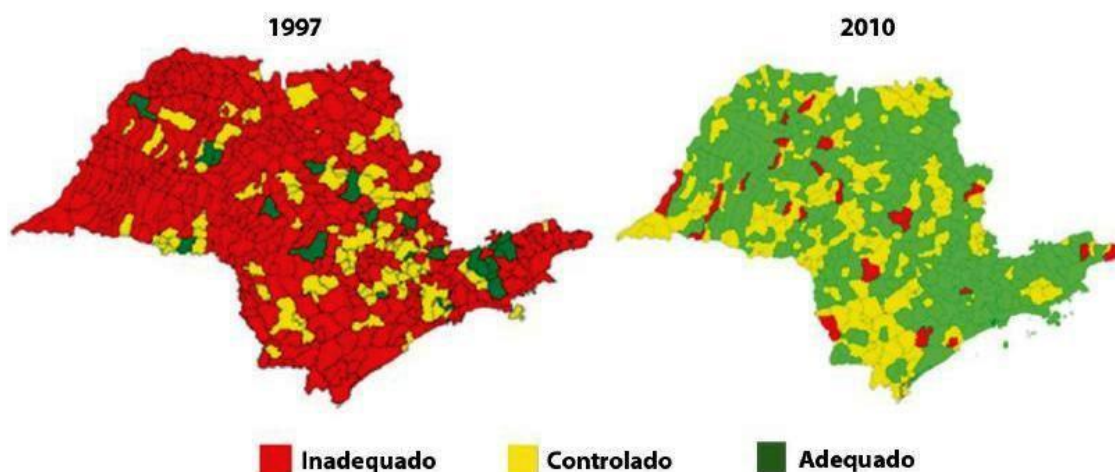


Figura 1– índice de qualidade dos aterros de resíduos no estado de São Paulo.

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2011).

De acordo com a tabela 1, no período compreendido entre 1989 e 2008, houve uma redução da disposição em lixões e um aumento na destinação final em aterro sanitário. A utilização de aterros controlados, principalmente em pequenos municípios, aumentou no período de 1989 a 2000, mantendo-se constante até o presente (MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO, 2008).

Tabela 1 - Destino final em porcentagem dos resíduos sólidos por unidade de disposição

Ano	Lixões	Aterro controlado	Aterro sanitário
1989	88,2	9,6	1,1
200	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,3

Fonte: MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO (2008).

Segundo Bidone e Povinelli, (1999); Mcbean, Rovers e Farquhar, (1995), o desempenho dos aterros sanitários é influenciado pelo nível de

compactação/impermeabilização concedido à massa de resíduos, da precipitação pluviométrica na área do aterro, da variação sazonal de temperatura na região de implantação do aterro, dentre outros aspectos externos. Os fatores internos estão associados às características físico-químicas e microbiológicas dos resíduos sólidos urbanos. Os processos físico-químicos influenciam a disponibilidade de nutrientes essenciais para a ação biológica.

O processo biológico de estabilização do material orgânico bruto pelo processo anaeróbico no aterro sanitário é composto por cinco fases.

Na fase I ou ajustamento inicial tipicamente ocorre a disposição dos resíduos, o acúmulo de umidade, a cobertura da área e o início do processo de estabilização. A degradação aeróbia ocorre em função do oxigênio disponível após a compactação, que diminui rapidamente no processo (BIDONE e POVINELLI, 1999; McBEAN, ROVERS e FARQUHAR, 1995).

A fase II ou de transição é marcada pela formação do lixiviado, havendo a transição da fase aeróbia para a anaeróbia, acompanhada do surgimento de ácidos voláteis. Destacam-se os microorganismos facultativos (BIDONE e POVINELLI, 1999; McBEAN, ROVERS e FARQUHAR, 1995).

A fase III ou de formação de ácidos há o predomínio de ácidos orgânicos voláteis de cadeia longa, decremento do pH seguido da mobilização e possivelmente complexação de metais. Conjuntamente, nutrientes são liberados como nitrogênio e fósforo, importantes no crescimento da biomassa. Ocorre a formação de hidrogênio que influencia a natureza e o tipo de intermediários formados. A condutividade do lixiviado se eleva (BIDONE e POVINELLI, 1999; McBEAN, ROVERS e FARQUHAR, 1995).

Na fase IV ou de fermentação metânica, os produtos intermediários formados na fase III são convertidos em metano e gás carbônico. O potencial redox se mantém em valores baixos e ocorre precipitação e complexação de metais. O lixiviado se torna alcalino. O hidrogênio formado na fase III é consumido (BIDONE e POVINELLI, 1999; McBEAN, ROVERS e FARQUHAR, 1995).

Finalmente, a fase V, ou de maturação final, se dá pela estabilização da atividade biológica com baixa atividade. Há predomínio de escassez de nutrientes e paralisação da produção de gás. Em conjunto, condições naturais favoráveis predominam e compostos oxidados e gás oxigênio surgem em função do aumento do potencial redox. Há uma lenta conversão dos materiais orgânicos resistentes à microbiota em substâncias húmicas complexadas com metais (BIDONE e POVINELLI, 1999; McBEAN, ROVERS e FARQUHAR, 1995).

Santos (2010) representou em quatro etapas o preparo e avanço de um aterro sanitário (figura 2). Sua adequação corresponde a medidas corretas de coleta e tratamento dos gases e líquidos produzidos, assim como de planos de monitoramento geotécnico e ambiental.

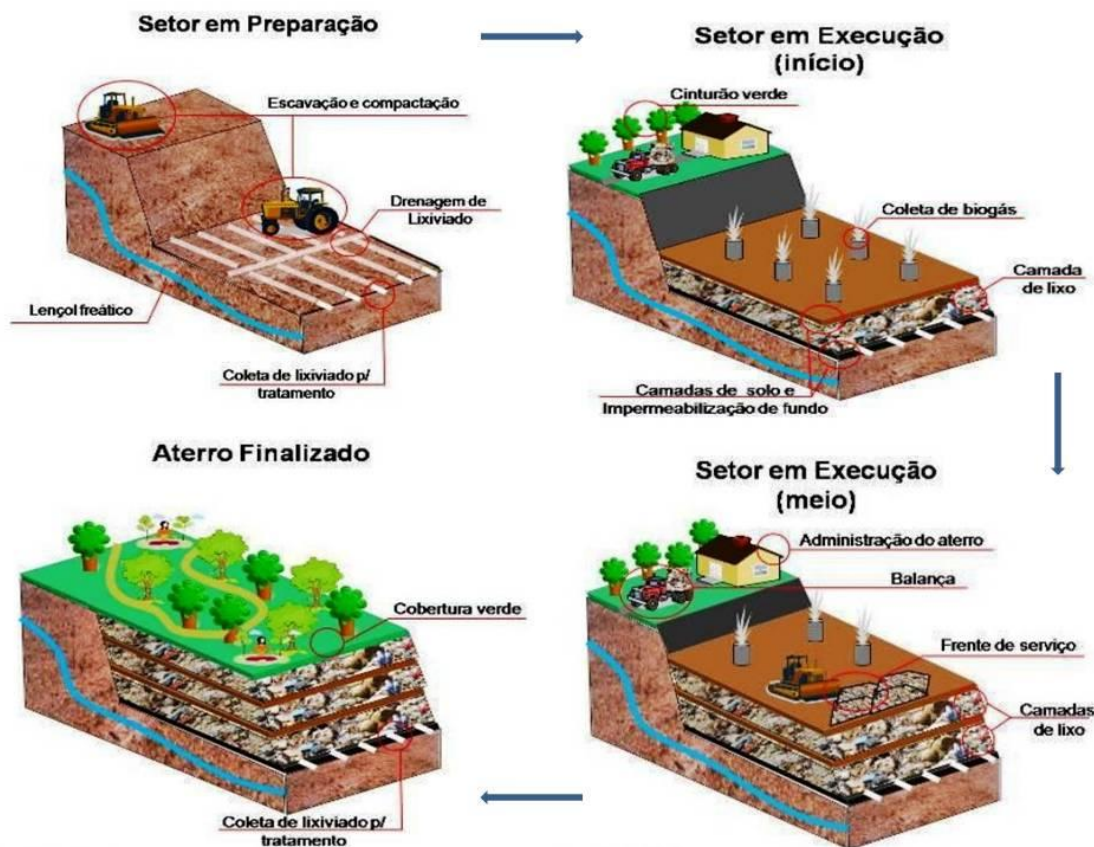


Figura 2 – Fases de preparo e formação de um aterro sanitário. Fonte: Santos (2010).

Dentre as principais características de aterros sanitários novos, pode-se citar o tempo de operação inferior a cinco anos, alta biodegradabilidade nas células do aterro e carbono orgânico total (COT) superior a 10.000 mg/L no lixiviado gerado pelo aterro. Já os aterros estabilizados ou velhos têm como principais características o tempo de operação superior a 10 anos, baixa biodegradabilidade nas células e lixiviado com COT inferior a 4.000 mg/L (CHIAN e DEWALLE, 1976).

As fases de degradação da matéria orgânica nas células dos aterros não são bem delimitadas na prática, devido as células estarem constantemente recebendo resíduos, o que causa variabilidade no cálculo da idade dos resíduos dispostos. Não é raro encontrar as cinco fases ocorrendo simultaneamente. Logo, o lixiviado formado no aterro sanitário possuirá composição média e suas características tenderão para a fase que está ocorrendo na maior parte das células do aterro (MORAIS, 2005).

3.2 O lixiviado de aterro sanitário

O volume de lixiviado de aterro sanitário varia em função do clima e do sistema de drenagem local. Ele também é influenciado pela temperatura, precipitação, evapotranspiração, material de cobertura, permeabilidade das células e a cobertura vegetal. No entanto, ao se projetar uma estação de tratamento, a estimativa do volume de lixiviado produzido se constitui um problema (IBAM, 2001; GOMES 2009).

Segundo Bidone e Povinelli (1999), a presença de matéria orgânica biodegradável e refratária (lignina e substâncias húmicas), cloretos, metais pesados e nitrogênio amoniacal, entre outras, são responsáveis pelo caráter poluidor do lixiviado de aterro sanitário.

A complexidade da composição do lixiviado e a variação no tempo de operação dos aterros sanitários são fatores que arrelham o emprego de diferentes tecnologias para adequar o lançamento do lixiviado no meio ambiente. Portanto, antes de se adotar um processo de tratamento, os componentes do lixiviado devem ser avaliados e o tratamento deve ocorrer de acordo com a realidade de cada situação. O esperado é obter um efluente que atenda a legislação em vigor no país para lançamento no meio ambiente (CHRISTENSEN et al, 1992; CAMPOS, 2011).

Souto (2009) realizou uma extensa pesquisa bibliográfica sobre a caracterização do lixiviado de aterro sanitário durante a fase ácida e metanogênica da degradação da matéria orgânica nas células dos aterros sanitários (tabela 2). Ao todo foram estudados 40 aterros sanitários das cinco regiões brasileiras. Além dos valores extremos, também foi analisada a faixa de variação dos parâmetros.

Na caracterização do lixiviado, cada parâmetro fornece subsídios específicos para a avaliação do sistema de tratamento do lixiviado. A caracterização por parâmetros convencionais fornece indícios do que deverá ser removido durante o processo (GOMES, 2009; CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

Dentre os tratamentos convencionais do lixiviado, os classificam em biológicos, físico-químicos e a recirculação (CAMPOS, 2011).

A recirculação se baseia na transferência de fase do lixiviado. Este método reduz de maneira significativa o volume do meio contaminado, todavia os poluentes não são degradados, ocorrendo apenas a sua transferência de fase. Há a formação de duas fases: uma composta pela fase aquosa descontaminada e outra pelo resíduo concentrado (CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

Tabela 2 – Características típicas do lixiviado de aterros brasileiros

Variável	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	170	32000	125	20200
Turbidez (UNT)	100	540	0,02	620
Condutividade (µS/cm)	230	25000	100	45000
DBO (mg/l de O ₂)	1	55000	3	17200
DQO (mg/l de O ₂)	90	100000	20	35000
NTK (mg/l de N)	1,7	3000	0,6	5000
NAT(mg/l de N)	0,07	2000	0,03	3000
N-NO ₂ ⁻ (mg/l de N)	-	-	nd	70
N-NO ₃ ⁻ (mg/l de N)	nd	45	nd	270
P-total (mg/l de P)	nd	260	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 (mg/L)	nd	0,8	nd	2,9
Cr (mg/L)	nd	1,2	nd	1,0
Mn (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
CT (NMP/100ml)	200	5 x 10 ⁷	nd	2 x 10 ⁸

OBS: nd = abaixo do limite de detecção; CT = coliformes termotolerantes. Fonte: Souto (2009).

O tratamento biológico se caracteriza pela biodegradação através de processos aeróbios e anaeróbios. No entanto, em função da elevada recalcitrância do lixiviado de aterro sanitário, o tratamento biológico não é suficiente para produzir um efluente apto a ser lançado em corpos receptores, sendo necessário um pré-tratamento adicional, como o físico-químico (CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

As limitações do tratamento biológico aplicado ao lixiviado de aterro sanitário ocorrem pela inibição da nitrificação devido a presença de metais pesados e deficiência de fósforo no lixiviado. A geração de espuma na aeração artificial pode provocar a precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3), comprometendo assim o equipamento de aeração, além do alto custo demandado por ele (CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

Contrera (2008) utilizou um sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial e verificou que o tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário apenas não é suficiente.

Por fim, há os processos físico-químicos, a exemplo dos POAs, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação, flotação e “*air-stripping*” (CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

Dentre os processos físico-químicos analisados por Gomes (2009), o que utilizou o POA reagente de Fenton foi o que obteve maior sucesso, alcançando 90% de remoção de cor e 80% da de DQO. Logo, este processo se destaca no tocante a atenção dos pesquisadores em estudos futuros. (CHRISTENSEN et al, 1992; RENOUE et al, 2008; SILVA, 2002).

A amônia formada na fase metanogênica no processo de degradação da matéria orgânica nas células dos aterros sanitários é problemática quando se objetiva removê-la do lixiviado. A amônia está demasiadamente presente no lixiviado e sua remoção é obtida através da elevação do pH do meio, seguido pelo método de arraste por ar ou “*air-stripping*”, que se baseia na volatilização e conseqüentemente, remoção das substâncias voláteis do efluente proporcionando a transformação do íon amônio em amônia livre. (MORAIS, 2005).

Souto (2009) e Ferraz (2010) realizaram a remoção de amônia em torres por arraste com ar (“*air stripping*”) e a recuperação da amônia liberada no processo e obtiveram resultados bastante satisfatórios com relação à remoção de amônia e cor, além de um decréscimo na concentração de matéria orgânica após o tratamento.

De maneira geral, o tratamento biológico apresenta melhores resultados quando aplicado ao lixiviado estabilizado ou velho, ao passo que os processos físico-químicos se apresentam mais eficientes no tratamento do lixiviado novo. Variantes de combinações entre

ambos os processos são bastante promissoras (GOMES, 2009; CHRISTENSEN et al, 1992; RENOU et al, 2008; SILVA, 2002).

3.3 Processos Oxidativos

O processo oxidativo ocorre quando uma substância é oxidada (perda de e^-) e outra reduzida (ganho de e^-). Portanto, o potencial de oxidação está ligado ao potencial de redução. Quanto maior o potencial de oxidação, mais favorável é a reação. (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008; HUANG, DONG e TANG, 1993).

Segundo Canela e Jardim (2004), o processo oxidativo objetiva a transformação de moléculas ambientalmente indesejáveis em moléculas com grau de toxicidade reduzido, que podem ser assimiladas nos ciclos naturais. Se a oxidação química gera produtos nem sempre menos tóxicos que o inicial, ela é dita parcial. Se o produto formado for dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos a oxidação é dita completa ou também chamada de mineralização. Em tratamento de lixiviado o objetivo é a mineralização.

De acordo com Canela e Jardim (2004), o termo recalcitrância relaciona-se a relutância ou inviabilidade de degradação de compostos químicos na natureza. Os microrganismos são os principais elementos na degradação e ciclagem de nutrientes, e quando incapazes de degradar ou transformar substâncias químicas evidencia-se o caráter recalcitrante ou persistente delas no ambiente.

Dentre os principais fatores que dificultam a biodegradação de substâncias recalcitrantes, reporta-se a estrutura química complexa desguarnecida de grupos funcionais reativos, inativação do metabolismo dos microrganismos promotores da biodegradação devido à toxicidade das substâncias químicas e reações químicas cujo produto não é biodegradável (CANELA e JARDIM, 2004).

A oxidação química intermediada por microrganismos nem sempre é possível de se utilizar, pois algumas moléculas não podem ser assimiladas biologicamente, ao passo que um efluente pode conter substâncias tóxicas aos microrganismos. O grau de tratabilidade de um efluente pode ser medido pela DBO. A recalcitrância da carga orgânica em um efluente é avaliada pela DQO, que é obtida após a oxidação enérgica da matéria orgânica. Logo, a relação DQO/DBO é um fator decisivo na escolha do tipo de oxidação a ser empregada no efluente (CANELA e JARDIM, 2004).

Na figura 3, se a relação DQO/DBO < 2,5, a fração orgânica é prontamente biodegradável. Se ela se situa entre 2,5 < DQO/DBO < 5,0, há compostos biodegradáveis e recalcitrantes e a escolha do tratamento deve ser criteriosa. Finalmente, se fração DQO/DBO > 5, há predominância de compostos recalcitrantes (CANELA e JARDIM, 2004).

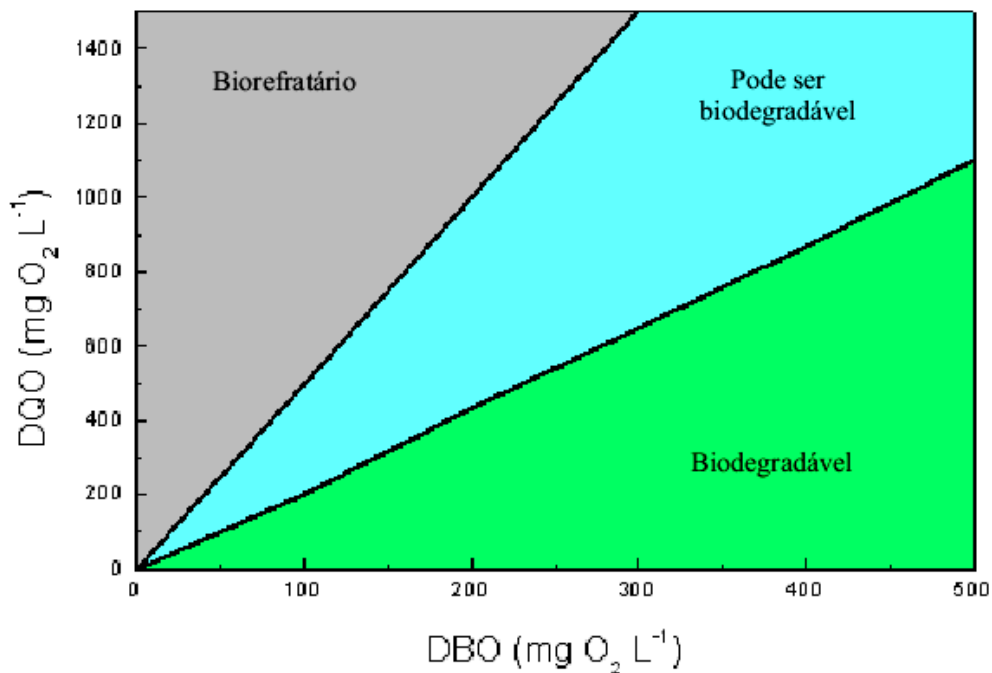


Figura 3 – Relação DQO/DBO.

Fonte: Canela e Jardim (2005).

A respeito do processo de oxidação do nitrogênio amoniacal total (NAT), Santiago et al (1997) cita que o nitrogênio amoniacal pode ser inicialmente oxidado a nitrito (equação 1) e posteriormente a nitrato (equação 2) ou oxidado diretamente a nitrato (equação 3).



3.3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os POA_s são utilizados para oxidar componentes orgânicos complexos a moléculas simples que não são facilmente degradados em processos biológicos. Sua utilização não

implica necessariamente na oxidação completa de um grupo ou composto orgânico. Em muitos casos, a oxidação parcial destes compostos já é suficiente para facilitar o tratamento biológico subsequente ou reduzir a toxicidade do composto (METCALF e EDDY, 2003).

Os POA_s tipicamente envolvem a geração e uso de radicais hidroxilas (HO[•]), que têm alto poder de oxidação, em torno de 2,80 V. Os radicais hidroxilas são um poderoso oxidante na destruição de componentes que não podem ser oxidados por oxidantes como oxigênio e cloro. A eficiência do processo se baseia nas altas constantes de velocidade entre os radicais hidroxila e as substâncias orgânicas. Com isto, pode-se deduzir que a eficiência do sistema depende da geração dos radicais [•]OH (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO 2008; HUANG, DONG e TANG, 1993; METCALF e EDDY, 2003).

Sobre o modo de ação dos radicais hidroxila, SES¹ (1994 apud METCALF e EDDY, 2003) cita que uma vez gerados, eles podem reagir com moléculas orgânicas por adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e combinação de radicais.

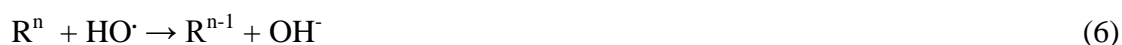
A equação 4 representa o processo de adição radicalar, onde a adição do radical hidroxila a um composto alifático insaturado ou orgânico aromático resulta na produção de um composto orgânico que pode ser oxidado posteriormente por compostos como oxigênio ou íon ferroso para produzir produtos finais estáveis. Nas reações seguintes, a abreviação R é usada para representar o composto orgânico.



Na equação 5, o radical hidroxila pode ser usado para remover um átomo de hidrogênio de um composto orgânico, processo conhecido como abstração de hidrogênio. Esta remoção resulta na formação de um radical do composto orgânico, que inicia uma reação em cadeia, na qual este reage com o oxigênio, produzindo um radical peroxila, que pode reagir com outro composto orgânico, sucessivamente.



A transferência de elétrons está representada na equação 6. Ela resulta na formação de íons de alta valência. A oxidação de um íon monovalente negativo resultará na formação de um átomo ou radical livre.



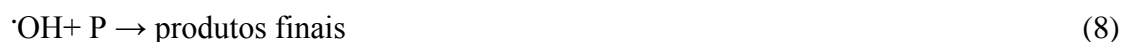
Dois radicais podem se combinar para formar um produto estável, processo conhecido como combinação de radicais e expresso pela equação 7.



¹ SES (1994). **The UV/Oxidation Handbook**. Solarchem Environmental Systems. Ontario.

Em geral, conclui-se que a reação do radical hidroxila com compostos orgânicos produzirá água, dióxido de carbono e sais, processo conhecido como mineralização.

A oxidação pela formação de radicais hidroxilas é limitada pela presença de compostos resistentes ao ozônio ou compostos sequestradores de $\cdot\text{OH}$. Em meio alcalino, com pH superior a 9, íons bicarbonato ou carbonato se comportam como eliminadores de radicais hidroxilas (equações 8, 9 e 10), diminuindo, por conseguinte, a velocidade do processo oxidativo (METCALF e EDDY, 2003; KURNIAWAN et al, 2006).



Onde P representam os sequestradores de radicais hidroxilas como HCO_3^- e CO_3^{2-}



Os POAs podem ser divididos de acordo com o tipo de reação em homogêneos e não homogêneos (heterogêneos), conforme apresentado na Tabela 3. Dentre elas, somente ozônio combinado com radiação ultravioleta (O_3/UV), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ozônio combinado com radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são utilizadas em escala comercial. Os POAs são tecnologias limpas e não seletivas, que podem degradar inúmeras substâncias independente da presença de outras. São efetivos na mineralização de compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou mesmo sólida. (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO 2008; METCALF e EDDY, 2003; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 3 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	Fotocatálise heterogênea
	foto-Fenton	($\text{TiO}_2 / \text{O}_2 / \text{UV}$)
	O_3 / UV	
	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	
Não Fotoquímico	$\text{O}_3 / \cdot\text{OH}$	$\text{O}_3 / \text{Catalisador}$
	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	Eletroquímico
	Reativo de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	EletroFenton
	$\text{O}_3 / \text{Catalisador}$	

Fonte: Dezotti, Bila e Azevedo (2008).

Segundo Morais (2005), a integração entre processos oxidativos avançados e processos biológicos, respectivamente, está fundamentada na proposição que estas novas tecnologias facilitam a destruição ou conversão de compostos não biodegradáveis em produtos com maior potencial de biodegradação.

Os POAs também podem ser empregados como tratamento final em um conjunto de tratamento, denominado polimento, onde eles devem ser capazes de proporcionar alterações nos parâmetros físico-químicos e biológicos do efluente, tornando-o compatível com os parâmetros estabelecidos em legislação para descarga no meio ambiente. Entretanto, para a aplicação destes processos há a necessidade de avaliação de condições mínimas, onde para cada matriz devem ser feitos estudos de caracterização físico-química e biológica (MORAIS, 2005).

3.3.1.1 Ozônio

Quando o objetivo é a remoção de orgânicos solúveis biorefratários, o ozônio é uma das alternativas mais empregadas. O ozônio é um gás instável composto por átomos de oxigênio. O ozônio pode ser produzido por eletrólise, reação foto-química ou reação radio-química na presença de descarga elétrica (METCALF e EDDY, 2003).

Metcalf e Eddy (2003) também citam que o ozônio pode se formar por luz ultravioleta e relâmpago durante uma tempestade. O método por descarga elétrica é usado para a geração de ozônio em muitos tratamentos de efluentes. O ozônio é um gás azul na temperatura ambiente. Ele pode ser detectado nas concentrações de $2 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ g/m³ (0,01 a 0,05 ppm). O ozônio é mais estável no ar em comparação com a água, além de ser explosivo quando sua concentração alcança aproximadamente 240g/m³ (20 % peso em ar)

Na ozonização é verificada a ação de dois oxidantes: o ozônio molecular (O₃) e os radicais livres (·OH). Na reação molecular, o ozônio atua diretamente por reações dipolo, através da adição em ligações carbono-carbono; como uma espécie eletrofílica, por oxidação de compostos aromáticos ativados e como um aceptor na transferência de elétrons, como uma espécie nucleofílica. Pode ocorrer uma diminuição das taxas de reação quando há grupos sequestradores de elétrons na estrutura das moléculas (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO 2008; HUANG, DONG e TANG, 1993; LANGRAIS, RECHHOW e BRINCK, 1991).

Quando há decomposição do ozônio em radicais $\cdot\text{OH}$, é dito que o ozônio atua indiretamente sobre o poluente e o modo de ação dos radicais hidroxila se dá por adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e combinação de radicais. A figura 4 demonstra estas reações (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO 2008; HUANG, DONG e TANG, 1993; LANGRAIS, RECHHOW e BRINCK, 1991).

As reações do ozônio e dos radicais $\cdot\text{OH}$ dependem das concentrações dos reagentes e das constantes cinéticas de reação. O ozônio é altamente seletivo e sua natureza é eletrofílica, enquanto os radicais hidroxila são pouco seletivos, mas altamente reativos. O pH, a temperatura e a composição química do meio influenciam as reações. Em meio ácido, as reações de ozonização são predominantemente via molecular, enquanto que em meio básico o ozônio se decompõe em radicais hidroxila. A constante de velocidade de reação do ozônio é cerca de $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto a do radical $\cdot\text{OH}$ é da ordem de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO 2008; HUANG, DONG e TANG, 1993; LANGRAIS, RECHHOW e BRINCK, 1991).

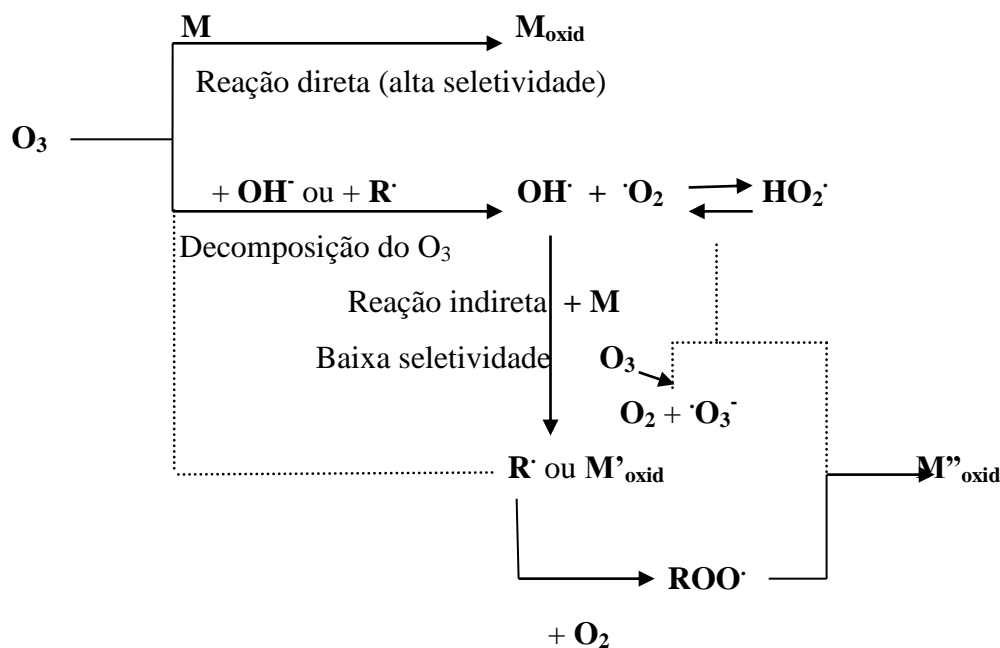


Figura 4 - Mecanismo de reações do O_3 e dos radicais $\cdot\text{OH}$ com compostos (M) em meio aquoso.

Fonte: Dezotti, Bila e Azevedo (2008).

Metcalf & Eddy (2003) apresentam mais detalhadamente a reação de decomposição do ozônio (equações 11 a 14):



Os radicais livres formados neste processo, hidroperóxido (HO_2) e $\cdot\text{OH}$ possuem grande poder de oxidação e é, provavelmente, a forma ativa no processo de oxidação.

3.3.1.1 Ozônio e peróxido de hidrogênio

Dentre as vantagens do H_2O_2 , Teixeira e Jardim (2004) citam a capacidade de oxidação direta de alguns compostos, solubilidade elevada em água, cada molécula de H_2O_2 , após a fotocatalise, gera dois radicais hidroxilas, é estável termicamente, grande facilidade operacional e pode ser estocado no local de aplicação.

O tratamento que utiliza o POA ozônio e peróxido de hidrogênio tem como objetivo o aumento da geração de radicais hidroxilas e da eficiência de oxidação, através da conversão de moléculas de ozônio em radicais hidroxilas e pela transferência do ozônio gasoso para a fase líquida. O mecanismo de reação inicial se dá pela transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, formando o íon hidroperóxido (equações 15, 16 e 17). Na etapa seguinte, o íon hidroperóxido reage com o ozônio para produzir O_3^- e o radical hidroperóxido (equação 18, 19, 20, 21 e 22). Estes produtos podem gerar radicais hidroxilas que, por sua vez, geram outros radicais hidroxilas por mecanismo autocatalítico, que oxidam a matéria orgânica, promovendo a sua mineralização (equação 23). A reação global é apresentada na equação 24 (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; DANIEL, 2001).

A alcalinidade e o pH interferem no processo. Quando a alcalinidade é alta, bicarbonatos (HCO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) competem com o $\cdot\text{OH}$, ao passo que em pH elevado ocorre competição apenas com o CO_3^{2-} . Na Europa e nos Estados Unidos da América, o processo peroxônio, que é a combinação dos agentes oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio, é utilizado com maior frequência, em comparação ao Brasil (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; DANIEL, 2001).

O uso do ozônio combinado com peróxido de hidrogênio é utilizado para acrescer a geração de radicais hidroxilas. O mecanismo de decomposição do ozônio por reações em cadeia é apresentado a seguir (KURNIAWAN et al, 2006).

Reação inicial:



Propagação:



Terminação:



Onde R representa os compostos orgânicos.

Reação global:



No POA $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ o pH é um fator importante no processo. Em meio alcalino, ambas as espécies OH^- e HO_2^- iniciam a decomposição do ozônio mais rapidamente e mais efetivamente em $\cdot\text{OH}$ do que somente em OH^- (KURNIAWAN et al, 2006).

Teoricamente, a adição do H_2O_2 antes da oxidação do lixiviado deveria acelerar a decomposição do ozônio e conseqüentemente aumentar a geração de radicais hidroxilas.



Entretanto, o peróxido de hidrogênio não atua somente como gerador de $\cdot\text{OH}$, mas também como apreensor deles. Compostos sequestradores, quando estão em elevadas concentrações, podem diminuir a taxa de reação ou mesmo interromper as reações em cadeia (KURNIAWAN et al, 2006).



3.3.1.1 foto-Fenton

A faixa do espectro eletromagnético na qual a radiação ultravioleta (UV) ocorre situa-se entre 100 e 400 nm. A gama de radiação UV é caracterizada de acordo com o comprimento de onda longo (UV-A), médio (UV-B) e curto (UV-C) ou UV. A fração germicida, bactericida e virucida da radiação UV situa-se entre 220 e 320 nm, que compreende a faixa UV-C. A radiação UV é produzida por lâmpadas que contêm vapor de mercúrio. A energia gerada pela excitação do vapor de mercúrio contido na lâmpada resulta na emissão de luz UV (METCALF e EDDY, 2003).

O emprego de tecnologias fotoquímicas baseia-se na radiação UV como iniciadora da produção de radicais hidroxilas através da fotólise direta do H_2O_2 ou por processos foto induzidos como o processo foto-Fenton. A fotólise direta envolve a interação da luz UV com moléculas alvo que se dissociam em fragmentos menores (METCALF e EDDY, 2003; KURNIAWAN et al, 2006).

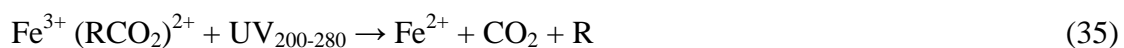
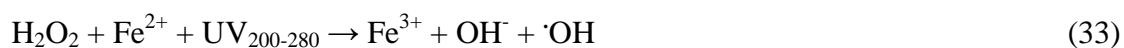


Os radicais hidroxilas formados no sistema de fotólise são altamente reativos e iniciam a oxidação dos compostos orgânicos (R) no lixiviado, promovendo a mineralização.



O radical orgânico (R \cdot) gerado na reação 31 reage imediatamente com o oxigênio dissolvido para produzir radicais peroxila (RO $_2\cdot$), que sequencialmente iniciam as reações em cadeia dos radicais que produzem outras reações de oxidação (KURNIAWAN et al, 2006).

O processo foto-Fenton se baseia na combinação das reações $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ com radiação UV. A mineralização dos compostos orgânicos pode ser explicada pela regeneração do Fe^{2+} na fotólise dos hidróxidos de Fe^{3+} presentes no meio reacional (equação 33 e 34), pela fotólise do H_2O_2 (equação 29), por reações fotoquímicas dos complexos formados com o Fe^{3+} e intermediários da degradação ou substratos orgânicos, especialmente ácidos orgânicos (equação 35) (DEZOTTI, BILA e AZEVEDO, 2008).



O lodo gerado no processo em função da precipitação do hidróxido de ferro necessita de uma disposição adequada (KURNIAWAN et al, 2006).

3.4 Tratamentos do lixiviado de aterro sanitário por Processos Oxidativos Avançados

Silva, Dezotti e Sant' Anna Jr. (2004) caracterizaram o lixiviado de aterro sanitário de Gramacho, estado do Rio de Janeiro e submeteram-no aos processos físico-químicos de coagulação e floculação seguidos pela ozonização. Foram coletados 100L no principal canal que circunda o aterro, no período seco e chuvoso.

No pré-tratamento físico-químico, sulfato de alumínio, na concentração de 700 mg/L, foi adicionado ao lixiviado bruto sobre agitação de 150 rpm por 5 min em “*Jar Test*” para promover a coagulação. Para promover a floculação, foi utilizado o polieletrólito catiônico Nalco 7128 que foi adicionado ao “*Jar Test*” na concentração de 3 mg/L sob agitação leve de 15 rpm por 15 min. O pH foi pré ajustado para os testes em 4,5 (SILVA, DEZOTTI e SANT' ANNA JR, 2004).

O reator utilizado nos ensaios com ozônio se constituía de um gerador e analizador de O₃, coluna de ozonização com um difusor poroso para o gás e unidade de destruição do *off-gas*. Os ensaios foram operados em bateladas e as doses utilizadas foram de 0,1; 0,5; 1,5 e 3,0 g/L de efluente. A temperatura de operação variou na faixa de 20 a 25° C e o pH inicial do lixiviado foi de 4,5 (SILVA, DEZOTTI e SANT' ANNA JR, 2004).

Os resultados obtidos pelos autores demonstram que o pré-tratamento removeu em torno de 23 a 27% da matéria orgânica. Quanto aos metais pesados, não ocorreu remoção, o que foi atribuído ao meio ácido. A remoção de cor foi de 70% após o pré-tratamento (SILVA, DEZOTTI e SANT' ANNA JR, 2004).

Quanto à ozonização, a dose de 3g/L foi a que obteve maior eficiência de DQO (48%) e 87 % de remoção de cor. Não ocorreu remoção de COT, o que os autores atribuíram as altas massas moleculares de moléculas originalmente encontradas no lixiviado que não são completamente oxidadas durante as análises no equipamento de COT. A remoção de cor foi atribuída à clivagem e oxidação dos compostos cromóforos. Consequentemente, quanto maior

a dose aplicada de ozônio, maior a remoção de cor (SILVA, DEZOTTI e SANT' ANNA JR, 2004).

Wu et al (2004) utilizaram os POA_s baseados no ozônio (O₃; O₃/H₂O₂ e O₃/UV) no tratamento do lixiviado de aterro sanitário municipal de Chen-Shi-Li, localizado na cidade de Tainan, sudeste de Taiwan. O efluente foi previamente coagulado pelo cloreto férrico (FeCl₃).

Foi utilizado um reator de vidro com um difusor para o O₃ gerado no ozonizador. A dose aplicada de O₃ foi de 1,2 g/L e o tempo de contato 30 min. A temperatura de operação foi de 25° C. O peróxido de hidrogênio foi inserido no reator por uma seringa na proporção de 1g H₂O₂/1 g O₃. Uma lâmpada UV de alta pressão mercúrio foi instalada na vertical no centro do reator (WU et al, 2004).

No pré-tratamento a dosagem ideal de FeCl₃ foi de 900 mg/L. Foi obtida remoção de DQO de 60%. Isto demonstra que uma boa parcela da matriz orgânica do lixiviado bruto pode ter sido efetivamente removida por coagulação. Foi verificado um aumento nos valores de pH em todos os processos baseados no ozônio, o que se relaciona ao “*stripping*” do gás carbônico e ácidos graxos. Com relação ao número médio de oxidação do carbono (NMOC), foi observado um aumento nos três processos (WU et al, 2004).

Na avaliação do COT com os POA_s, foi obtida uma maior eficiência de redução de COT em comparação ao O₃ apenas (15%). Isto se deve aos mecanismos de decomposição da molécula de ozônio que são conhecidos por reagir lentamente. A quantidade de ·OH produzida no processo por O₃ apenas é bem menor que nos POA_s baseados no ozônio. Com relação à remoção de cor, para a dosagem de 1,2 g/L foi observada uma remoção de 90 % para os 3 processos estudados (WU et al, 2004).

Morais e Zamora (2005) utilizaram o processo oxidativo avançado Fe⁺²/H₂O₂/UV para avaliar a biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário a valores compatíveis ao tratamento biológico.

O lixiviado foi coletado no aterro municipal de Curitiba, Paraná. Os POA_s foram aplicados no sistema de bateladas. Foi utilizado um reator com volume de 100 ml com agitador mecânico e a lâmpada UV se localizava no centro do reator. Gás oxigênio foi borbulhado pela base do reator num fluxo de 45 ml/min. O tempo de contato foi analisado de modo a evitar o residual de peróxido de hidrogênio (MORAIS e ZAMORA, 2005).

Os autores concluíram que a concentração de 2000 mg/L de H₂O₂, 10 mg/L de Fe²⁺ e o pH de 2,8 foram as condições experimentais nas quais se obteve a maior oxidação e remoção de matéria orgânica. Para o tempo de contato de 60 min, alcançou-se 57% remoção DQO e

90% de remoção de COT. A biodegradabilidade foi significativa e alcançou o valor de 0.4 em comparação ao valor inicial de 0,13, medidos pela razão DBO/DQO. Assim, demonstrou-se que o tratamento foto-químico pode transformar componentes orgânicos recalcitrantes em produtos com maior biodegradabilidade, aumentando a eficiência e diminuição dos custos do processo biológico posterior (MORAIS e ZAMORA, 2005).

Silva et al (2006), utilizaram os POA, Fenton e foto-Fenton para avaliar a oxidação da matéria orgânica no lixiviado coletado no aterro municipal de Belo Horizonte, MG. O sistema utilizado foi o de batelada, composto por um béquer sob agitação magnética com uma lâmpada emersa UV com protetor. A remoção de matéria orgânica foi avaliada em termos de remoção de DQO e análise de proteínas, lipídeos e carboidratos presentes no lixiviado.

Os autores verificaram a influência do pH 2 e 4 para as condições dos agentes oxidantes H_2O_2 de 1000 mg/L e Fe^{2+} de 50 mg/L e H_2O_2 de 3000 mg/L e Fe^{2+} de 150 mg/L. Foi realizado um teste com pH 3 e 2000 mg H_2O_2 /L e 100 mg Fe^{2+} /L no qual se obteve a maior porcentagem de remoção de matéria orgânica, sendo que no processo Foto-Fenton ela foi maior (79%). Dentre as frações orgânicas estudadas, constatou-se que no processo Foto-Fenton a remoção foi maior, sendo as proteínas a fração mais facilmente removida e os carboidratos apresentaram o menor índice de remoção (SILVA et al, 2006).

O autor concluiu que o processo foto-Fenton foi mais efetivo que o Fenton, a fração mais facilmente degradável da matéria orgânica é totalmente degradada e os compostos refratários podem ser totalmente ou parcialmente degradados, dependendo das características do lixiviado (SILVA et al, 2006).

Kurniawan et al (2006) realizaram levantamento bibliográfico sobre o tratamento de lixiviado de aterros sanitários por processos oxidativos avançados. Os autores concluíram que a ozonização e o processo foto-Fenton são as tecnologias mais utilizadas e aplicadas. Estes processos conseguem atingir uma remoção de 40 a 89% de DQO. Além disso, quando associados ao tratamento biológico (lodos ativados), há uma remoção quase que completa de DQO, em torno de 98%.

Tizaoui et al (2007) avaliaram a eficiência do O_3 e do $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para tratar o lixiviado do aterro sanitário de Jebel Charkir, Tunísia. Os autores utilizaram um reator de vidro com capacidade de 150 ml, dotado de um sistema de destruição do ozônio excedente e um agitador para homogeneização do lixiviado. O sistema de geração de ozônio utilizado é do tipo “*corona-discharge*”. O tempo de contato máximo foi de 60 min. A temperatura de operação foi em torno de 20 a 23° C. As concentrações de H_2O_2 utilizadas foram de 2; 6 e 12 g/L. O pH manteve-se em torno de 8,7 (TIZAOUI et al, 2007).

A elevada concentração de bicarbonatos e cloretos no lixiviado bruto pode prejudicar a eficiência dos POA_s pelo sequestro dos radicais hidroxilas. Entretanto, a elevada concentração de bicarbonatos é benéfica pelo fato de impedir a diminuição brusca do pH e assim manter o processo de decomposição do O₃ em OH⁻ (TIZAOUI et al, 2007).

Com relação à remoção de cor, os valores mais significativos foram para o POA O₃/H₂O₂ para a dose de 2g/L, pois ao se aumentar a dose de peróxido de hidrogênio, a eficiência de remoção de cor diminuiu provavelmente devido ao excesso de H₂O₂ que funciona como sequestradores de radicais hidroxilas, diminuindo o desempenho do processo de oxidação. Com relação à DQO e ao COT, também se observou maior remoção de matéria orgânica para o sistema O₃/H₂O₂ em comparação ao O₃ apenas para o tempo de 60 min. No entanto, esta remoção foi em torno de 50%. Com relação à concentração de cloretos, observou-se uma diminuição na sua concentração nos primeiros instantes do experimento, seguido do aumento até o valor de sua concentração inicial nos momentos seguintes (TIZAOUI et al, 2007).

Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) avaliaram o tratamento do lixiviado proveniente de aterro sanitário municipal de Madri, Espanha pelos POA_s Fenton e foto-Fenton. O volume do reator foi de 4L e as amostras foram agitadas com um agitador magnético.

Com relação ao efeito da temperatura sobre os processos, os autores constataram que não houve aumento significativo na remoção de DQO quando a temperatura aumentou de 25° para 45° C. Com relação à concentração dos reagentes, ela foi avaliada em termos de razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺]. O valor de 1,5 foi reportado como o mais eficiente para o processo por reagente de Fenton em relação à remoção de DQO. O excesso de íons ferroso aumentam a condutividade e a concentração de sólidos dissolvidos totais do efluente, o que exige tratamento para remoção dos sais de ferro após o POA para descarte do efluente. O residual de peróxido de hidrogênio promove formação de bolhas que prejudicam a sedimentação do lodo gerado e também necessita de tratamento para remoção do H₂O₂ residual, no caso de um pós-tratamento biológico (HERMOSILLA, CORTIJO e HUANG, 2009).

Com relação ao processo foto-Fenton, é notório que a radiação UV pode promover uma foto-descarboxilação dos carboxilatos de ferro formados durante o processo por reagente de Fenton, além de promover pela fotólise, a redução dos íons férricos a ferroso incrementando a geração de radicais hidroxilas. As condições ótimas verificadas pelos autores foram razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 1,5, pH de 2,5 e temperatura 25° C. A remoção de COT foi superior em comparação ao processo por Fenton apenas, o que provavelmente deve-se ao

rápido consumo de H_2O_2 minutos após o tempo de reação (HERMOSILLA, CORTIJO e HUANG, 2009).

Os autores utilizaram o mesmo procedimento experimental sem a utilização de sais de ferro e notaram que a remoção de DQO foi insignificante. Eles também observaram que durante os primeiros 10 min de reação nos processos Fenton e foto-Fenton houve uma abrupta remoção de DQO, atribuído ao limite da taxa de redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (HERMOSILLA, CORTIJO e HUANG, 2009).

Sobre a concentração de sais de ferro, os autores concluíram que no processo Foto-Fenton ela foi bem menor em comparação ao processo por Fenton apenas, o que resulta em um lodo com menor concentração de íons ferro. A quantidade de lodo gerado também foi menor no processo por Foto-Fenton (HERMOSILLA, CORTIJO e HUANG, 2009).

Cortez et al (2010) estudaram a aplicação dos POAs Fenton e O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ no lixiviado proveniente do aterro sanitário municipal do norte de Portugal, em operação desde 1998. Todos os experimentos foram realizados com diluição do lixiviado. O objetivo dos autores foi aumentar a biodegradabilidade do lixiviado de modo a facilitar o tratamento biológico posterior.

Os ensaios do POA Fenton foram realizados em um reator sob agitação em temperatura ambiente de 22°C utilizando os reagentes $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 . O tempo de contato total foi de 120 min, sendo que a cada intervalo de 20 min, amostras eram coletadas para análise. Os ensaios com ozônio foram feitos utilizando uma coluna de acrílico de 69,5 cm de altura e 8,2 cm de diâmetro. Um gerador de ozônio (fluxo de ar de 50 L/h e 0,112 g O_3/L), um difusor poroso para o gás com O_3 e uma unidade de destruição do “*off-gas*” também constituíam o reator. Foi utilizado 1L do lixiviado diluído pelo tempo de 60 min. Foram investigados os pH 7, 9 e 11. Nos ensaios com ozônio e peróxido de hidrogênio, o pH foi mantido em 7 e antes dos ensaios, o H_2O_2 foi injetado ao lixiviado no reator nas concentrações de 100, 200 e 400 mg/L (CORTEZ et al, 2010).

Nos estudos com Fenton, foi observado que a remoção de DQO atingiu o maior valor no pH 3. No pH 2 e no pH 4 e superior, a eficiência de remoção de DQO foi baixa. Os autores atribuíram a baixa reatividade do íon Fe^{2+} e H_2O_2 no pH 2 em função da inibição pelo íon H^+ , sequestrador de radicais hidroxila. E no pH 4 e superior, há aumento da decomposição do H_2O_2 e diminuição das espécies Fe^{2+} que se oxidam para Fe^{3+} , que não são regeneradas, além dos íons bicarbonato que funcionam como eliminadores do $\cdot\text{OH}$. Foi verificado o acúmulo de ácidos orgânicos como produto final. Dentre as razões molares investigadas, o valor 3 foi o

mais eficiente na remoção de DQO. O insucesso das demais razões foi associado às prováveis interferências ditas anteriormente (CORTEZ et al, 2010).

Na ozonização, no pH 11 foi constatada as maiores eficiências de remoção de DQO, o que atribui-se ao modo de ação via radicalar, que é predominante em meio alcalino. Nos ensaios com O_3/H_2O_2 , a remoção de DQO foi maior em comparação ao O_3 apenas, o que evidencia que o processo gera mais radicais $\cdot OH$, que aumentam a oxidação da matéria orgânica recalcitrante do que no ozônio apenas. As melhores dosagens de H_2O_2 foram reportadas como 200 e 400 mg/L (CORTEZ et al, 2010).

Wu et al (2010) estudaram o processo Fenton aplicado ao lixiviado do aterro sanitário municipal de Guangzhou, Sul da China, onde as substâncias húmicas (SH) foram quantificadas e analisadas. No processo de Fenton, o sulfato ferroso granular foi adicionado inicialmente ao reator, seguido pela adição do peróxido de hidrogênio sob agitação. O floculante poliacrilamida foi adicionado após o POA para o processo posterior de coagulação. As substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) foram separadas por processo de separação com resina específica. Na caracterização do lixiviado, 83,3% dos seus constituintes foram caracterizados como Substâncias Húmicas (SH).

No processo Fenton, o tempo total de experimento foi de 24 horas, sendo coletadas amostras de 2 em 2 horas. Nas primeiras 2 horas a remoção de COT, DQO e SH foram de 44,1%, 66,5% e 85,2%, respectivamente. Após o período de 2 h, a remoção dos parâmetros analisados não variou significativamente. Quanto à degradação das SH, foi verificado que ocorreu oxidação parcial. O processo de coagulação não forneceu remoção significativa de matéria orgânica e SH em comparação ao POA (WU et al, 2010).

Com relação ao efeito do pH, verificou-se que a maior remoção de COT, DQO e SH foi no pH 4. No processo por coagulação, a maior eficiência de remoção foi verificada para o pH 6. A dosagem de H_2O_2 ótima foi de 240 mM e a de Fe^{2+} foi de 80 mM, onde se obteve 66% de remoção de DQO. Os autores concluíram que a melhor razão molar foi a de valor 3 (WU et al, 2010).

GUO et al (2010) avaliaram o tratamento do lixiviado do aterro sanitário municipal de Chongqing, sudoeste da China pelos processos “air stripping” e Fenton. O processo de “air stripping” foi realizado com 10L de lixiviado e difusores de ar forneciam uma vazão de 15 L/min. Posteriormente, o processo Fenton foi utilizado e o volume de 400 ml de lixiviado foi adicionado em um béquer e o pH ajustado para o valor 3. Sulfato ferroso hepta-hidratado

(FeSO₄.7H₂O) foi adicionado ao lixiviado e o H₂O₂ na sequência. A amostra foi agitada a 200 rpm por 15 min.

Com relação ao pré-tratamento por “air stripping”, os autores notaram um aumento linear na remoção de amônia (NH₃) ao variar o pH do valor 8 a 11. Após este valor, a remoção de NH₃ manteve-se constante até o pH 13. Com relação ao tempo de contato, foi observado um aumento na remoção de NH₃ até o período de 18 h. Os autores atribuíram este comportamento ao aumento do pH devido a recarbonatação da cal no lixiviado pela absorção de CO₂ do ar ambiente (GUO et al, 2010).

No tratamento por Fenton, o pH foi avaliado para as concentrações de 10 g/L de FeSO₄.7H₂O e 40 mL/L de H₂O₂. Foi observado que a maior remoção de matéria orgânica se deu no pH 3. Valores inferiores a 3 aumentam o efeito sequestrador do íon H⁺ e valores superiores a 3 aumentam o efeito de hidrólise do Fe³⁺ na solução, reduzindo a taxa de produção de ·OH. Os autores verificaram que a dose de 20 g H₂O₂/L foi a que forneceu a maior remoção de matéria orgânica (60,8% remoção DQO) (GUO et al, 2010).

Pasqualini (2010) estudou o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados O₃, O₃/H₂O₂ e H₂O₂/UV. O experimento foi efetuado com lixiviado bruto e pré-tratado por *air-stripping*. A autora avaliou o O₃ na faixa de 0,5 a 6g/L O₃, com variação de 0,5 g/L O₃. O processo O₃/H₂O₂ foi investigado para as doses de 1 e 2 g/L O₃ na qual a dose de H₂O₂ aplicada correspondeu a 20, 40 e 80% da dose de ozônio aplicada. Nos ensaios com o POA H₂O₂/UV, o tempo de exposição de UV foi de 40, 120 e 200 minutos. As doses de peróxido de hidrogênio aplicadas neste tratamento foram baseadas em ensaios prévios.

Dentre os tratamentos utilizados, o mais eficiente na remoção de matéria orgânica (44 % avaliado pela DQO e COT) foi o que utilizou o POA O₃ apenas na dose de 6 g/L, enquanto a remoção de cor foi mais satisfatória no tratamento por O₃/H₂O₂. A autora verificou também que o pré-tratamento por “air-stripping” não alterou a oxidação da matéria orgânica de maneira expressiva (PASQUALINI, 2010).

De maneira geral, os trabalhos realizados mostraram-se bastante promissores para a remoção de DQO e cor, ao passo que o lixiviado de aterro sanitário possui elevada DQO, cor escura (devido às substâncias húmicas) e elevada concentração de compostos recalcitrantes. Todavia, os trabalhos e estudos de POA_s em lixiviado de aterro sanitário são realizados na sua maioria em pequena escala em laboratório. A comparação entre os trabalhos disponíveis na literatura representa um grande dilema, mesmo que seus objetivos sejam semelhantes. Isto

decorre da grande quantidade de parâmetros utilizados e da grande variabilidade de um trabalho para outro (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Afluentes utilizados

4.1.1 Lixiviado bruto

O lixiviado bruto utilizado neste estudo foi coletado no aterro sanitário municipal da cidade de São Carlos – SP, situado a noroeste da zona urbana, no domínio da Fazenda Guaporé. O acesso ao aterro ocorre primeiramente pela Rodovia Washington Luiz, km 243 (SP-310), seguido por uma estrada de terra. A área total do aterro é 10,63 hectares (FERREIRA, 2010). O aterro e as lagoas de lixiviado estão apresentados na fotografia 1.



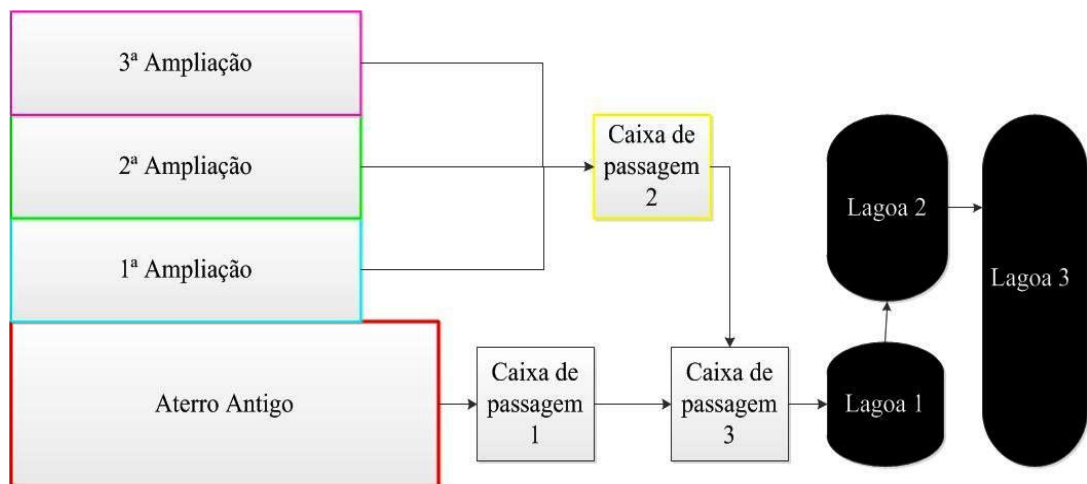
Fotografia 1 – Aterro sanitário municipal de São Carlos – SP.

Fonte: Adaptado de São Carlos Ambiental – Solví.

O aterro antigo iniciou sua operação em junho de 1989. Após o esgotamento desta célula, foi construída uma célula próxima, denominada 1ª ampliação que iniciou sua operação

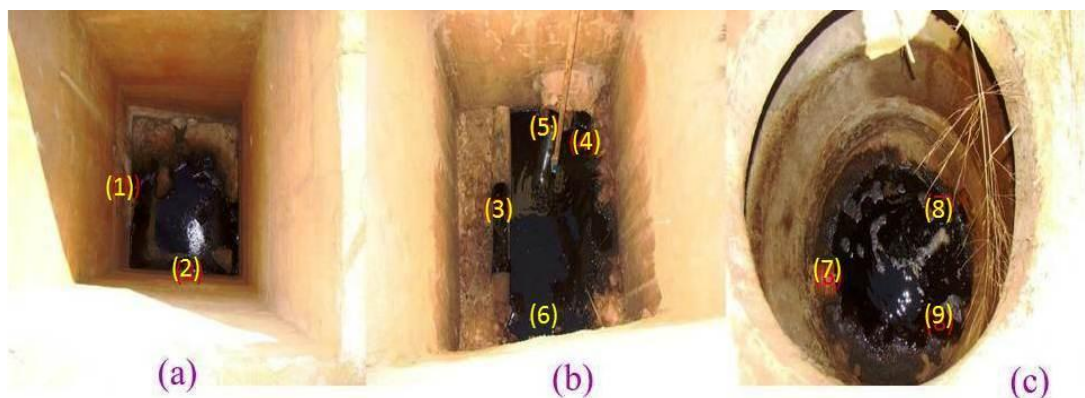
em 2002. Em 2004, iniciou-se a operação da 3ª célula do aterro, denominada de 2ª ampliação. Por fim, em 2008 a 4ª e última célula do aterro, nomeada 3ª ampliação, iniciou suas atividades, com previsão de vida útil de 25 meses (FERREIRA, 2010).

O lixiviado utilizado neste trabalho foi coletado na caixa de passagem 2, proveniente das ampliações das células dos aterros, especialmente da 3ª ampliação, que produz o maior volume de lixiviado dentre elas, conforme demonstra o fluxograma 1 e a fotografia 2.



Fluxograma 1 - Fluxograma das instalações do aterro sanitário de São Carlos.

Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).



Fotografia 2 – caixas de passagem (a) 1, (b) 2 e (c) 3. (1) Cano de chegada do lixiviado do aterro antigo; (2) cano de saída do lixiviado da caixa de passagem 1; (3) cano de chegada do lixiviado da 1ª ampliação; (4) cano de chegada do lixiviado da 2ª ampliação; (5) cano de chegada do lixiviado da 3ª ampliação; (6) cano de saída do lixiviado da caixa de passagem 2; (7) cano de chegada do lixiviado da caixa de passagem 1; (8) cano de chegada do lixiviado da caixa de passagem 2 e (9) cano de saída de lixiviado da caixa de passagem 3 que desemboca na lagoa 1. Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).

Foram coletados 80 L de lixiviado bruto no dia 6 de setembro de 2011 em 4 galões de plástico de 20 L. Após a coleta, os galões foram transportados para o Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP), onde foram mantidos em câmara fria sob refrigeração a 4° C. Na fotografia 3 é apresentada uma amostra do lixiviado bruto coletado.



Fotografia 3 – Lixiviado bruto.

4.1.2 Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”

O pré-tratamento por “air-stripping” foi utilizado objetivando-se remover o nitrogênio amoniacal e verificar sua influência nos tratamentos por POA_s (figura 4). A remoção da amônia se dá pela elevação do pH e através do deslocamento do equilíbrio químico provocado pelo contato do gás com o lixiviado (equação 36).



Foram coletados 80L de lixiviado bruto no dia 8 de Julho de 2012 no aterro municipal de São Carlos - SP, utilizando-se quatro galões de 20L. Após a coleta, os 80L de lixiviado foram colocados em um agitador mecânico (fotografia 4) onde se adicionou cal comercial para elevar o pH a 12. O sistema permaneceu sob agitação por sete horas. O monitoramento do pH e a adição de cal foram realizados em intervalos de uma hora.

De acordo com Souto (2009), em torno do pH 9,25, a adição de cal eleva rapidamente o pH a valores superiores a 11. Esta informação foi importante para a adição criteriosa de cal após o pH 9. Foram gastos 4.750 g de cal comercial para se alcançar o pH 12.

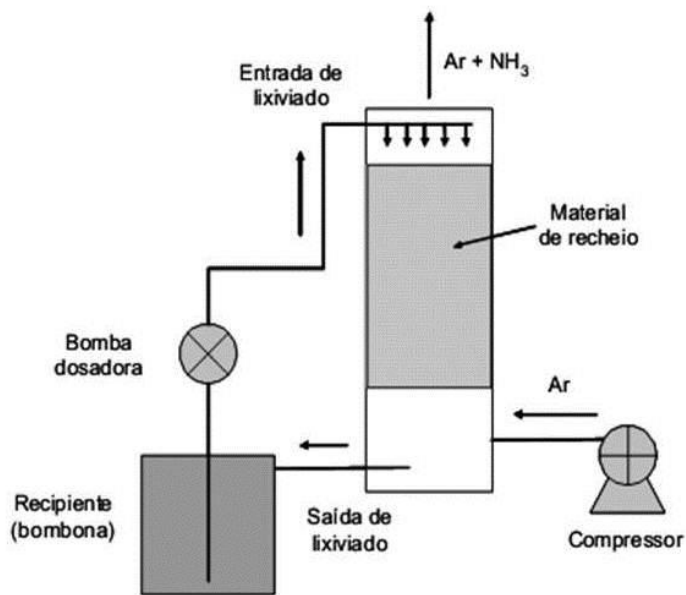


Figura 5– Esquema do tratamento por “*air-stripping*”.

Fonte: Souto (2009).



Fotografia 4 – Agitador mecânico. (1) Tambor de 100 L; (2) registro de saída do sobrenadante; (3) registro de saída do lodo.

Após a alcalinização prévia, restou 59 L do sobrenadante, que foram coletados e armazenados em um recipiente de plástico de 100 L. O processo de “*air-stripping*” foi realizado em uma torre recheada aerada (fotografia 5).



Fotografia 5– (1) Torre recheada aerada utilizada no pré-tratamento por “*air-stripping*”. (1) torre recheada aerada; (2) parte superior da torre; (3) parte inferior da torre; (4) mangueira injetora de ar; (5) mangueira injetora de lixiviado; (6) saída lateral do gás efluente; (7) mangueira ejetora do gás efluente.

Esta torre fundamenta-se de um tubo de PVC de 150 mm de diâmetro e 2,24 m de altura, assumindo que 1,85 m foram ocupados por anéis do tipo “*Raschig*” de polietileno corrugado e diâmetro de 15 mm apoiados sobre um fundo falso (fotografia 6) (FERRAZ 2010).

O processo de “*air-stripping*” foi realizado por um período de 12 horas com vazão média de ar em contra-corrente de 6.000 L/h fornecida por um compressor de ar e uma bomba dosadora de lixiviado com vazão 90 L/h que era conectada por uma mangueira ao reservatório, bombeando o lixiviado até a parte central do topo da torre (fotografia 7).



Fotografia 6 – detalhes da torre de “air-stripping”. (1) parte interna da torre com os anéis de “Raschig”; (2) parte inferior da torre; (3) fundo falso da torre; (4) topo da torre com saída lateral do gás efluente; (5) distribuidor de lixiviado.

Fonte: FERRAZ (2010).

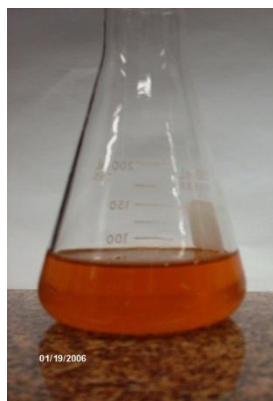


Fotografia 7– (1) Compressor de ar; (2) recipiente plástico de 100 L com o lixiviado; (3) mangueira de retorno do lixiviado da torre para o recipiente; (4) saída de lixiviado da torre; (5) bomba injetora de lixiviado.

Ao final do processo, a concentração de nitrogênio amoniacal total (NAT) média foi de 370 mg/L. O lixiviado pré-tratado por “air-stripping” foi acondicionado em galões de 20L

e conduzidos a câmara fria do LATAR sob refrigeração a 4° C até a realização das análises. A fotografia 8 apresenta uma amostra do lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

De acordo com Souto (2009) e Ferraz (2010) a remoção do NAT é acompanhada pelo decréscimo nos valores de alcalinidade. Os íons H^+ reagem com os íons CO_3^{-2} formando CO_2 . Assim, pelo arraste de CO_2 no sistema, a alcalinidade total é decrescida.



Fotografia 8– Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

4.2 Unidades experimentais

4.2.1 Descrição da unidade utilizada para ensaios com ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio

Na fotografia 9 está representada a unidade utilizada para os ensaios com ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio. Ela foi montada no Laboratório de Tratamento de Resíduos Orgânicos e Efluentes da EESC/USP. Um esquema da fotografia 9 é apresentado na figura 5. As partes constituintes da unidade serão discutidas detalhadamente a seguir. São

elas: gerador de ozônio, coluna de ozonização, mangueira e Erlenmeyer coletor de espuma e frascos lavadores de gás.



Fotografia 9– Unidade utilizada para os ensaios com ozônio. (1) ozonizador; (2) gerador de O_2 ; (3) mangueira injetora de O_2 ; (4) mangueira injetora de O_3 ; (5) coletor de amostras; (6) inserção com seringa do H_2O_2 ; (7) coluna de ozonização; (8) inserção de lixiviado; (9) mangueira espiralada; (10) Erlenmeyer coletor de espuma; (11) frascos lavadores de gás com KI 2% m/v.

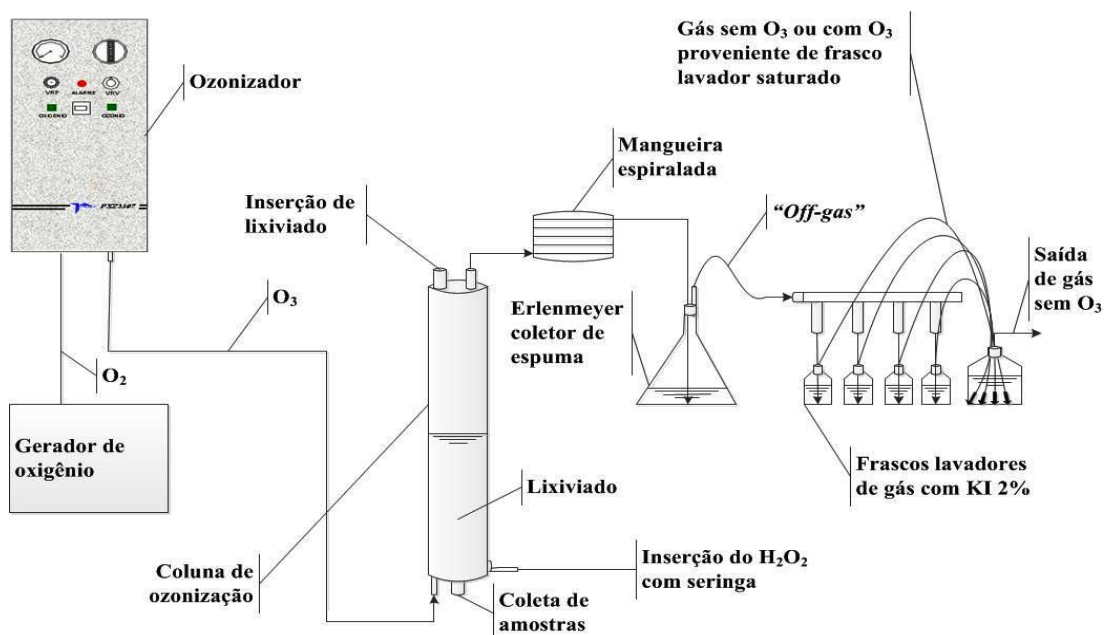


Figura 6– Esquema da instalação utilizada para ensaios com ozônio e ozônio e peróxido de hidrogênio.

4.2.1.1 Gerador de ozônio

O gerador de ozônio utilizado neste estudo é o PXZ 3507, que é composto por um gerador de oxigênio (O_2) e um ozonizador (O_3). O gerador de oxigênio possui dois recipientes cilíndricos que operam alternadamente. Quando ocorre passagem do ar pelo primeiro recipiente, as peneiras moleculares (materiais porosos que quando expostos a gases ou líquidos apresentam forte atração pelos mesmos) separam o nitrogênio (N_2) do ar pelo processo de adsorção chamado PSA (“*Pressure Swing Adsorption*”), deixando apenas o O_2 passar. Quando o primeiro recipiente satura-se de N_2 , o fluxo de ar é desviado para o segundo recipiente, enquanto que o primeiro é regenerado por descompressão. (EAGLESAT – TECNOLOGIA DE SISTEMAS, 2008).

O ozonizador é do tipo “*Corona Discharge*” (figura 15), que possui também um gerador de alta tensão e válvulas de controle de fluxo e pressão. O ozonizador está dimensionado para produzir $7,0 \pm 10\%$ g O_3 /h a partir do fluxo de oxigênio, produzido pelo gerador de oxigênio. A quantidade de O_3 produzida é inversamente proporcional à temperatura do gás de alimentação (correntemente a temperatura ambiente). Logo, quanto menor a temperatura maior a produção. O gerador de oxigênio possui produção máxima de 5 L/min de oxigênio com média de 92% de pureza. Entretanto, recomenda-se o uso da válvula de vazão de O_2 em 3 L/min e pressão em 5 PSI. (EAGLESAT – TECNOLOGIA DE SISTEMAS, 2008).

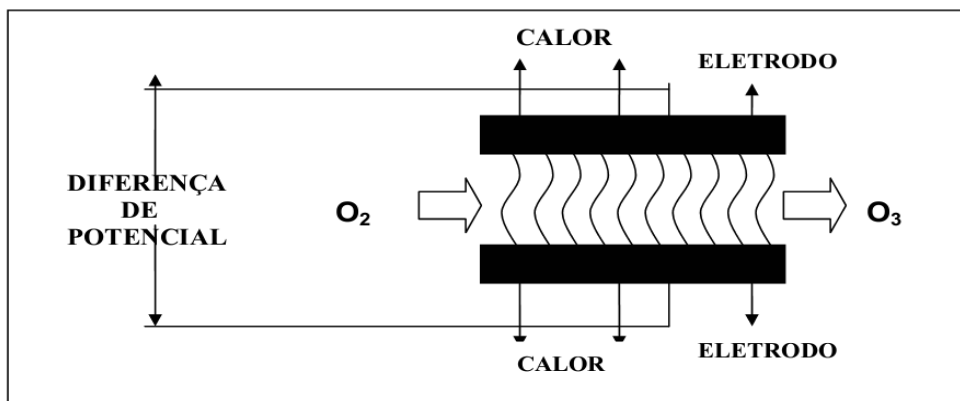
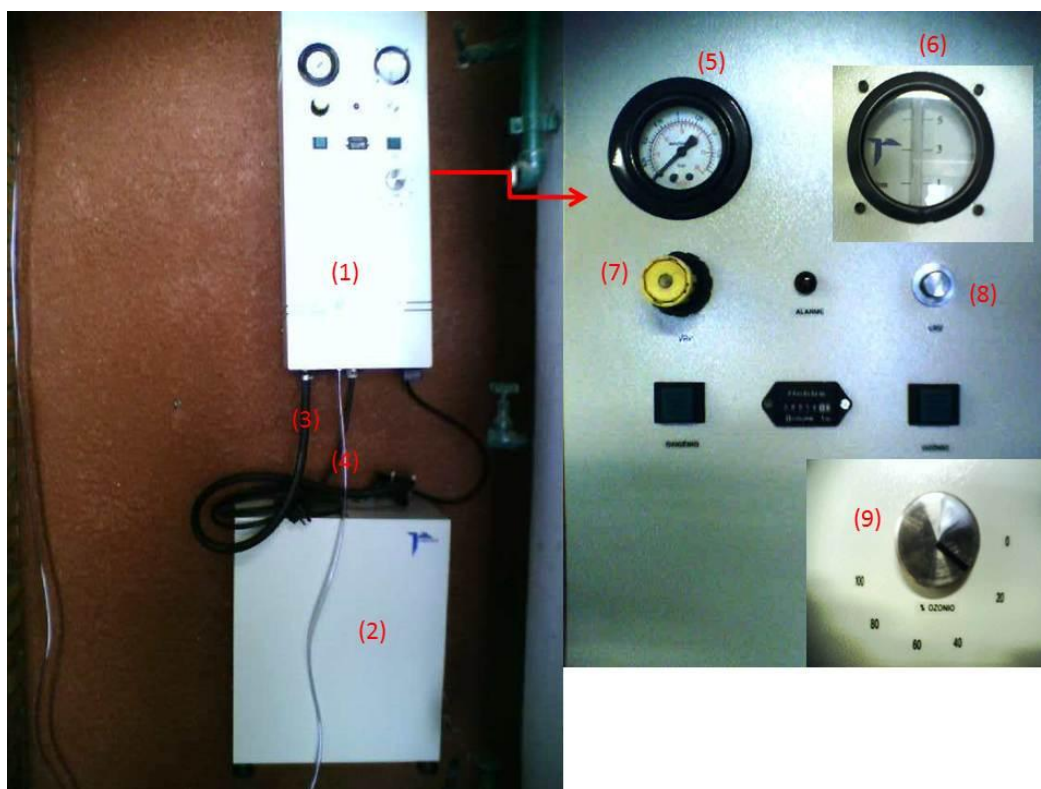


Figura 7– Processo “*Corona Discharge*”.

Fonte: MORAIS (2005).

Nesta pesquisa foram utilizadas as chaves de produção de O_3 em 100% e 80% para todos os experimentos com ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio. A válvula de regulagem de vazão do gás e a de pressão foram mantidas conforme a recomendação do fabricante citado anteriormente. Também foi feito o controle da temperatura ambiente e consequentemente do ar de entrada no gerador de oxigênio visando obter uma maior exatidão no cálculo da produção de ozônio a partir da calibração do gerador de ozônio conforme será discutido posteriormente. O gerador de ozônio é apresentado na fotografia 10.



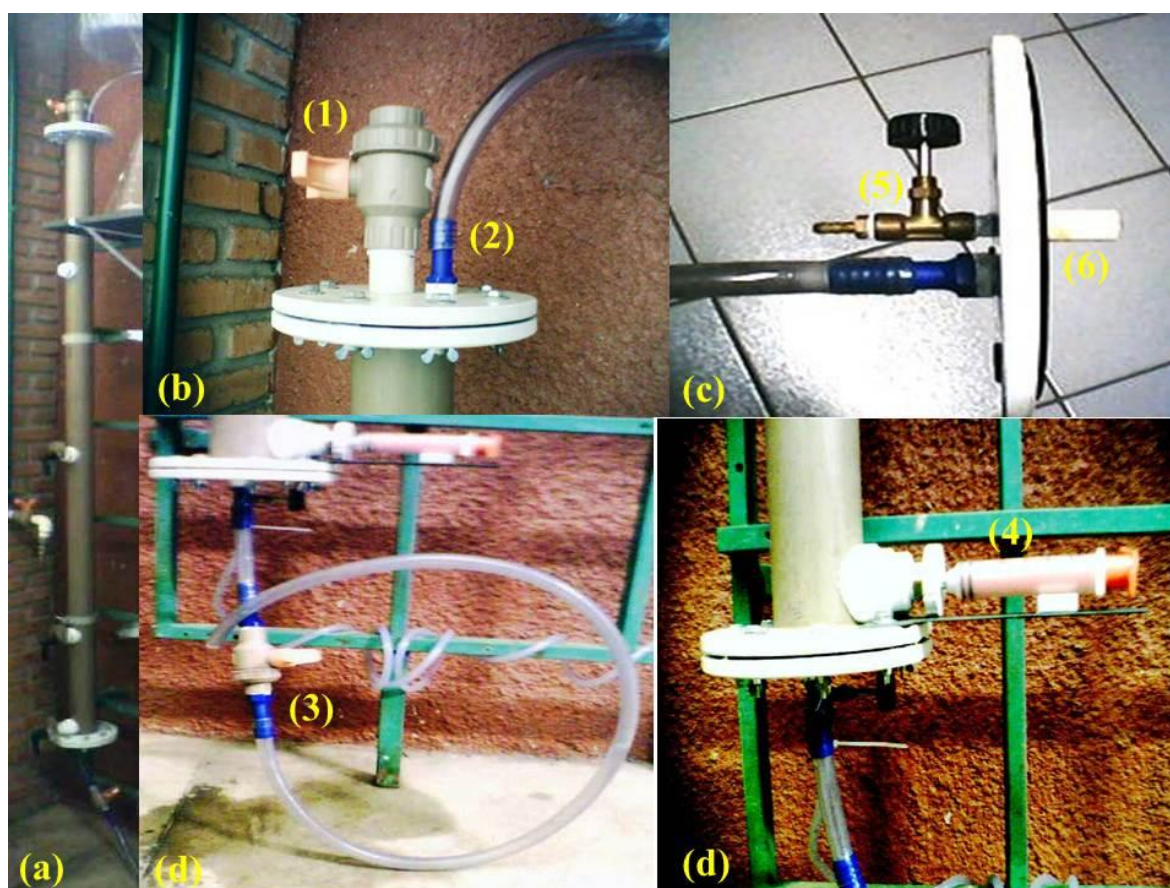
Fotografia 10– Gerador de ozônio PXZ 3507 – (1) ozonizador; (2) gerador de oxigênio; (3) mangueira injetora de O_2 ; (4) mangueira injetora de O_3 ; (5) visor de pressão; (6) visor de vazão do gás; (7) válvula de regulagem de pressão; (8) válvula de regulagem de vazão do gás; (9) chave de produção de O_3 .

4.2.1.2 Coluna de ozonização

A coluna de ozonização utilizada neste estudo constituía-se de um tubo de PVC marrom com 2 m de altura com 67 mm de diâmetro interno. Na base e no topo da coluna foram utilizadas tampas de PVC branco flangeladas cuja vedação foi feita com dois anéis de borracha do tipo *Oring* que foram presas por parafusos e borboletas.

Na parte inferior da coluna, havia uma abertura de 1/8 de polegada de diâmetro para entrada do ozônio em conjunto com um registro de agulha de metal. No seu interior havia uma pedra porosa para difusão do O_3 no interior da coluna de modo a aumentar a superfície de contato do O_3 . O ozônio chegava à coluna por uma mangueira de silicone de 1/8 de polegada de diâmetro. A outra abertura, de 1/2 polegada de diâmetro, tinha um registro de esfera de PVC e foi utilizada para coleta de amostras.

Na parte superior havia dois orifícios. Um era constituído por um registro idêntico ao registro de coleta de amostras da parte inferior. Por ele o lixiviado era inserido na coluna pelo autor da pesquisa. O outro orifício era de 1/2 polegada e servia para a saída da espuma gerada durante os ensaios e se conectava à mangueira espiralada.



Fotografia 11– (a) coluna de ozonização; (b) parte superior da coluna; (c) parte inferior interna da coluna; (d) parte inferior externa da coluna; (1) registro de entrada de lixiviado; (2) orifício saída espuma; (3) registro de coleta de amostras; (4) seringa injetora H_2O_2 ; (5) registro de entrada de O_3 na coluna; (6) pedra porosa.

Ensaio testes com o H_2O_2 foram feitos inserindo o peróxido pelo topo da coluna. Foi constatada perda de O_3 ao abrir o registro do topo da coluna para inserção do peróxido, além

da taxa de reação entre os dois oxidantes ser baixa. Assim, na parte inferior foi feita uma abertura próxima à base para inserção do peróxido de hidrogênio com uma seringa de 20 ml. Esta alteração foi essencial no sentido de aumentar a taxa de reação do O_3 com o H_2O_2 , já que o peróxido entrava em contato com o ozônio próximo a pedra porosa e não havia perda de O_3 no sistema.

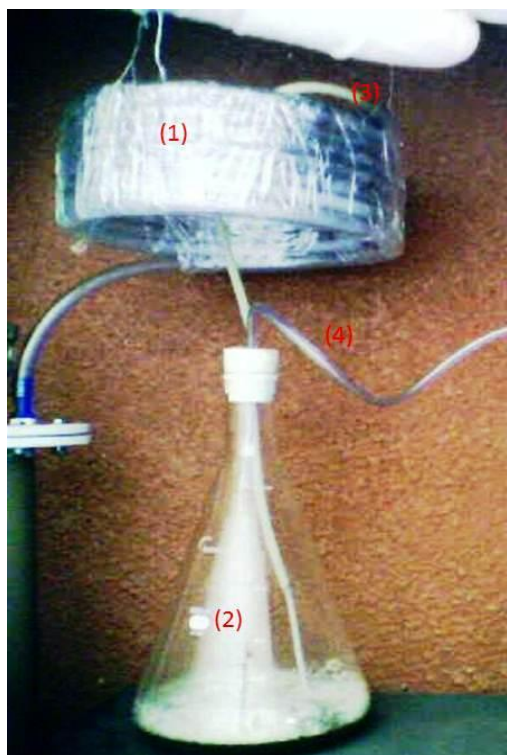
Com relação à coleta de amostras, eram coletados 1L de amostra ozonizada durante o final de cada batelada para a realização das análises. Foram utilizados dois frascos de plástico com volume de 500 ml para a coleta das amostras. Após o fim da batelada, em torno de 500 ml era descartado antes da coleta, de modo a evitar a coleta de lixiviado não ozonizado. As análises de Potencial Redox eram realizadas imediatamente após a coleta das amostras.

4.2.1.2 Mangueira espiralada e Erlenmeyer coletor de espuma

De modo a evitar que toda a espuma gerada na coluna chegasse ao Erlenmeyer coletor de espuma, foi utilizada uma mangueira de silicone espiralada de 7 m de comprimento e 1/2 polegada de diâmetro cuja função era condensar a espuma gerada. Uma extremidade dela foi conectada ao orifício na coluna de ozonização e a outra a uma mangueira de silicone de 1/4 polegada por um conector de silicone que conectava as mangueiras com diferentes diâmetros.

O Erlenmeyer tinha um volume de 6L e possuía uma rolha para vedar e evitar a perda de O_3 . Esta possuía duas entradas para mangueiras de 1/4 polegada, onde uma delas levava a espuma da mangueira espiralada para o fundo do Erlenmeyer e a outra conduzia o gás presente no Erlenmeyer até os frascos lavadores de gás. O lixiviado condensado no fundo do Erlenmeyer era borbulhado continuamente e assim também era oxidado durante o processo. A fotografia 12 apresenta o Erlenmeyer e a mangueira espiralada.

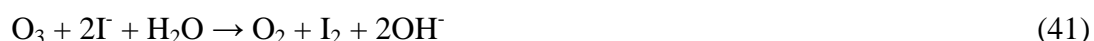
Nesta pesquisa, o lixiviado retido no Erlenmeyer e na mangueira espiralada foram coletados ao final dos experimentos para análise. Com a ajuda de uma piseta, o lixiviado retido na mangueira espiralada foi removido com água deionizada e homogeneizado com o lixiviado do Erlenmeyer e armazenados em dois frascos plásticos esterilizados de 500 ml para posterior análise. É importante ressaltar que as medidas do Potencial Redox foram realizadas imediatamente após a coleta do lixiviado no Erlenmeyer. Após isto, a amostra foi homogeneizada com o lixiviado retido na mangueira espiralada e armazenada nos frascos para posterior análise.



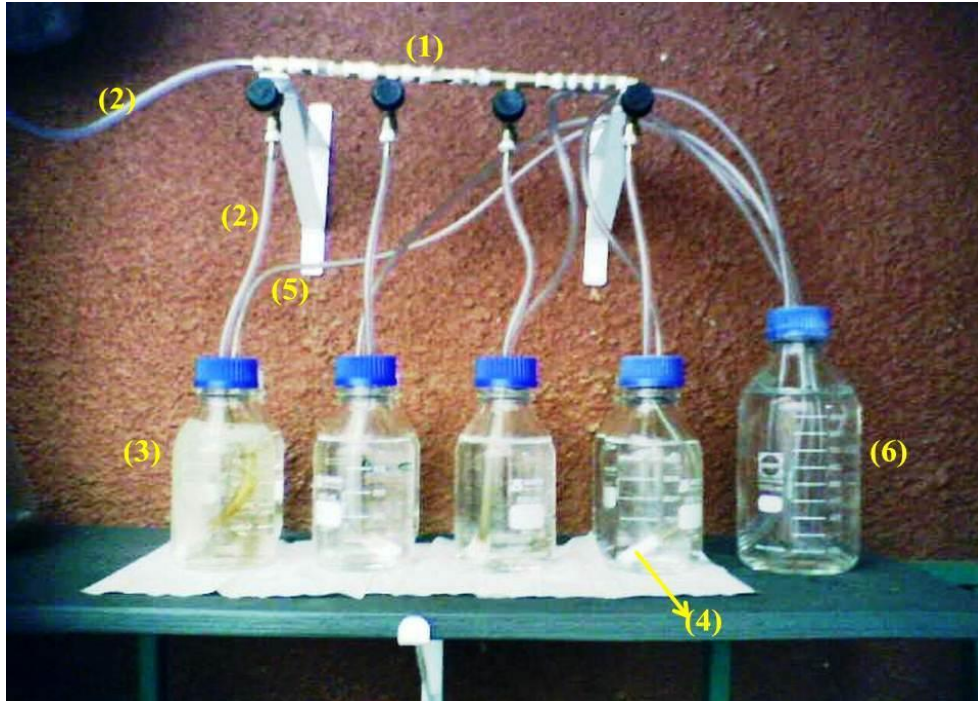
Fotografia 12 – (1) Mangueira espiralada; (2) Erlenmeyer coletor de espuma com detalhe da espuma condensada no fundo dele; (3) conector de silicone; (4) mangueira com “off-gas”.

4.2.1.2 Frascos lavadores de gás

O “off-gas” proveniente do Erlenmeyer coletor de espuma era conduzido a um conjunto de espigões conectores de metal que formavam uma estrutura. Todas as peças e mangueiras que a compunham tinham 1/4 polegada de diâmetro. Esta estrutura possuía quatro registros de agulha conectados a quatro mangueiras de silicone que possuíam em suas extremidades pedras porosas cuja finalidade era promover a transferência do “off-gas” para a solução de Iodeto de Potássio (KI) 2% m/v (ou seja, 20 g de KI dissolvidos em 1 L de água deionizada). A equação 41 demonstra a reação de destruição do O_3 com o KI 2% m/v.

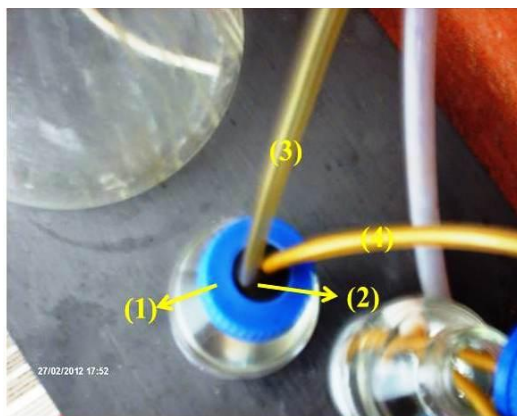


Este sistema (fotografia 13) foi importante não só no sentido de evitar a perda de O_3 após a saturação da solução de KI 2% m/v, como facilitou a operação de troca deles.



Fotografia 13– (1) estrutura de metal com registros agulha; (2) “off-gas”; (3) frascos lavadores; (4) pedra porosa; (5) gás de escape; (6) frasco lavador preventivo.

O gás de escape dos frascos lavadores foi mergulhado em um quinto frasco com solução de KI 2% m/v como medida preventiva. As tampas dos frascos lavadores eram vedadas pelo septo de silicone e este possuía dois orifícios preenchidos por mangueiras de silicone de 1/4 polegada de diâmetro (fotografia 14).



Fotografia 14– (1) tampa frasco lavador de gás; (2) septo silicone; (3) entrada “off-gas”; (4) saída gás de escape.

Na fotografia 15 são apresentados alguns frascos lavadores de gás com diferentes colorações. (1) apresenta o frasco com KI 2% m/v antes da chegada de “off-gas” com ozônio

e em (2) a coloração amarela indica a presença de O_3 no “off-gas”. As colorações de (3) a (6) representam soluções de KI em ordem crescente de saturação. Após titulação das amostras conforme será apresentado a seguir, foi observado que a coloração em (2) obteve o mesmo valor do branco e a coloração em (6) deve ser evitada, pois representa a saturação total do KI 2% m/v. O ideal como indicativos de saturação são as colorações (3) e (4).



Fotografia 15– Frascos lavadores com KI 2% m/v; (1) KI 2% m/v sem contato com O_3 ; (2), (3), (4), (5) e (6) KI 2% m/v em ordem crescente de saturação após contato com O_3 .

4.2.2 Descrição da unidade utilizada para ensaios com Foto-

Fenton

Para os ensaios com foto-Fenton foi utilizado o reator com lâmpadas ultravioleta (UV) do LATAR da EESC/USP (fotografia 16). Ele é constituído por uma base de aço inoxidável com as seguintes dimensões: 40,2 cm de largura; 44,8 cm de comprimento e 10 cm de profundidade. Há um refletor de alumínio sobre esta base com 44,4 cm de comprimento, 39,6 cm de largura e 10 cm de altura. Este refletor é equipado com seis lâmpadas com potência nominal de 15 W cada, espaçadas uniformemente e com baixa pressão de vapor de mercúrio. As lâmpadas não entram em contato direto com o líquido, sendo, portanto, um reator de lâmpadas emersas. O reator é apoiado em quatro agitadores magnéticos, que foram ligados em simultâneo, permitindo a homogeneização do líquido durante as bateladas.



Fotografia 16– (a) visão frontal do reator UV; (b) visão lateral do reator UV; (c) visão frontal do reator UV aberto; (d) visão do refletor com lâmpadas UV acesas; (1) agitadores magnéticos; (2) lâmpadas UV.

4.3 Procedimentos experimentais

Neste estudo foram utilizados os processos oxidativos avançados ozônio, ozônio combinado com peróxido de hidrogênio e foto-Fenton, nomeados como tratamento 1, tratamento 2 e tratamento 3, respectivamente. Os afluentes utilizados foram o lixiviado de aterro sanitário bruto e o pré-tratado por “*air-stripping*” que será diferenciado do bruto pela presença de uma aspa no final do nome de cada experimento.

4.3.1 Tratamento 1 ou por ozônio apenas

O tratamento 1 ou por O_3 apenas foi utilizado para o lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”. Foi investigada a dose de 6 g/L que foi a dose mais efetiva na oxidação da matéria orgânica de acordo com Pasqualini (2010), que utilizou as mesmas condições

operacionais desta pesquisa. Foi avaliada também a influência da chave de produção do ozônio em 100% e 80%.

Em todos os experimentos, o volume de 3L de afluente foi utilizado em cada batelada.

Foram realizadas quatro bateladas para este tratamento, duas para o lixiviado bruto e duas para o lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. Maiores detalhes sobre o tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*” são apresentados nas tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 – Tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto

Tratamento 1	Produção O ₃ (g/L)	Dose O ₃ aplicada (g/L)
A	80	6,0
B	100	

Tabela 5 – Tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”

Tratamento 1	Produção O ₃ (g/L)	Dose O ₃ aplicada (g/L)
A'	80	6,0
B'	100	

4.3.2 Tratamento 2 ou por ozônio e peróxido de hidrogênio

O tratamento 2 ou por O₃/H₂O₂ se baseou na combinação do peróxido de hidrogênio com o ozônio. Neste tratamento, o peróxido de hidrogênio foi utilizado nas proporções de 20%, 40% e 80% da dose de ozônio aplicada, de modo a evitar um excesso de H₂O₂ no processo, o que pode inibir a geração de radicais hidroxilas (HUANG, DONG, TANG, 1993).

A inserção das doses do peróxido de hidrogênio foi feita com uma seringa de 20 ml próxima a base da coluna de ozonização. Assim, o H₂O₂, depois de aplicado, entrava em contato com o O₃, que também estava sendo inserido continuamente na coluna através da pedra porosa e aumentava-se, por conseguinte, o tempo de contato da reação entre ambos,

assim como superfície de contato tornava-se maior quando comparada a inserção do H_2O_2 pelo topo da coluna de ozonização.

Para cada dose de peróxido de hidrogênio aplicada neste tratamento, foi feita uma subdivisão em seis doses iguais que foram adicionadas em seis intervalos de tempo, obtidos pela subdivisão do tempo de contato. A inserção única do peróxido de hidrogênio no início na batelada é relatada em diversos trabalhos como sendo menos efetiva na oxidação da matéria orgânica em comparação a várias inserções. Portanto quanto maior a subdivisão da dose aplicada, maior o incremento na geração de $\cdot OH$ (ZHANG, CHOI e HUANG, 2005).

Neste tratamento foi utilizado 3L de lixiviado em cada batelada. Foram realizadas doze bateladas no total, seis para o lixiviado bruto e seis para o lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” conforme apresentado nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto

Tratamento	Produção O_3	Dose O_3 aplicada	Dose de H_2O_2 aplicada
2	(g/L)	(g/L)	(g/L)
A	80	6,0	1,2
B	80	6,0	2,4
C	80	6,0	4,8
D	100	6,0	1,2
E	100	6,0	2,4
F	100	6,0	4,8

Tabela 7 - Tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”

Tratamento 2	Produção O_3	Dose O_3 aplicada	Dose de H_2O_2 aplicada
	(g/L)	(g/L)	(g/L)
A'	80	6,0	1,2
B'	80	6,0	2,4
C'	80	6,0	4,8
D'	100	6,0	1,2
E'	100	6,0	2,4
F'	100	6,0	4,8

4.3.3 Tratamento 3 ou por foto-Fenton

O tratamento 3 ou por foto-Fenton se baseou na combinação dos reagentes de Fenton Fe^{2+} e H_2O_2 com radiação UV. O Fe^{2+} utilizado nesta pesquisa foi proveniente do sal sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Buscou-se avaliar qual a melhor razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} . A concentração de Fe^{2+} investigada foi baseada em trabalhos existentes sobre este POA, enquanto a concentração de H_2O_2 foi fixada em 2,125 g/L, baseando-se na razão estequiométrica referente a oxidação completa do H_2O_2 na análise de DQO, conforme COELHO et al, 2002. Assim, evitou-se a interferência causada pelo possível excesso de H_2O_2 após os experimentos.

A adição do $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e do H_2O_2 foram em conjunto e suas doses subdivididas em seis doses iguais. O tempo de contato também foi subdividido em seis intervalos. Por conseguinte, baseado na literatura, espera-se que este procedimento aumente a eficiência na geração de radicais hidroxilas.

Ao total, foram realizadas dezesseis bateladas, oito para o lixiviado bruto e oito para o lixiviado pré-tratado por "*air-stripping*". Foram utilizados 3L de lixivido em cada batelada.

Para a análise dos sólidos sedimentáveis, era necessário retirar todo o lixiviado do reator. Assim, ao final da batelada, o lixiviado pós-oxidação era transferido para um béquer com volume de 5L e homogeneizado para a análise de sólidos sedimentáveis. Transferiu-se 1L de amostra para dois frascos de 500 ml para análises posteriores.

A cada inserção dos reagentes $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 , a luz UV era desligada e o refletor do reator era aberto e os reagentes adicionados conjuntamente. A homogeneização era garantida pelos agitadores magnéticos. Em seguida, o reator era fechado e a luz UV era novamente acesa. Estas inserções em todos os experimentos duraram em torno de um minuto e foi verificado previamente que a lâmpada UV era acesa imediatamente depois de ligado o interruptor de energia elétrica.

Maiores detalhes sobre o tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto e pré-tratado por "*air-stripping*" são apresentados nas tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8 - Tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto

Tratamento	Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Dose de Fe ²⁺ (g/L)	Dose de H ₂ O ₂ (g/L)
A	1,0	2,13	2,125
B	2,0	1,06	2,125
C	4,0	0,53	2,125
D	6,0	0,35	2,125
E	8,0	0,27	2,125
F	10,0	0,21	2,125
G	15,0	0,14	2,125
H	20,0	0,11	2,125

Tabela 9 - Tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”

Tratamento	Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	Dose de Fe ²⁺ (g/L)	Dose de H ₂ O ₂ (g/L)
A'	1,0	2,13	2,125
B'	2,0	1,06	2,125
C'	4,0	0,53	2,125
D'	6,0	0,35	2,125
E'	8,0	0,27	2,125
F'	10,0	0,21	2,125
G'	15,0	0,14	2,125
H'	20,0	0,11	2,125

4.4 Metodologia analítica

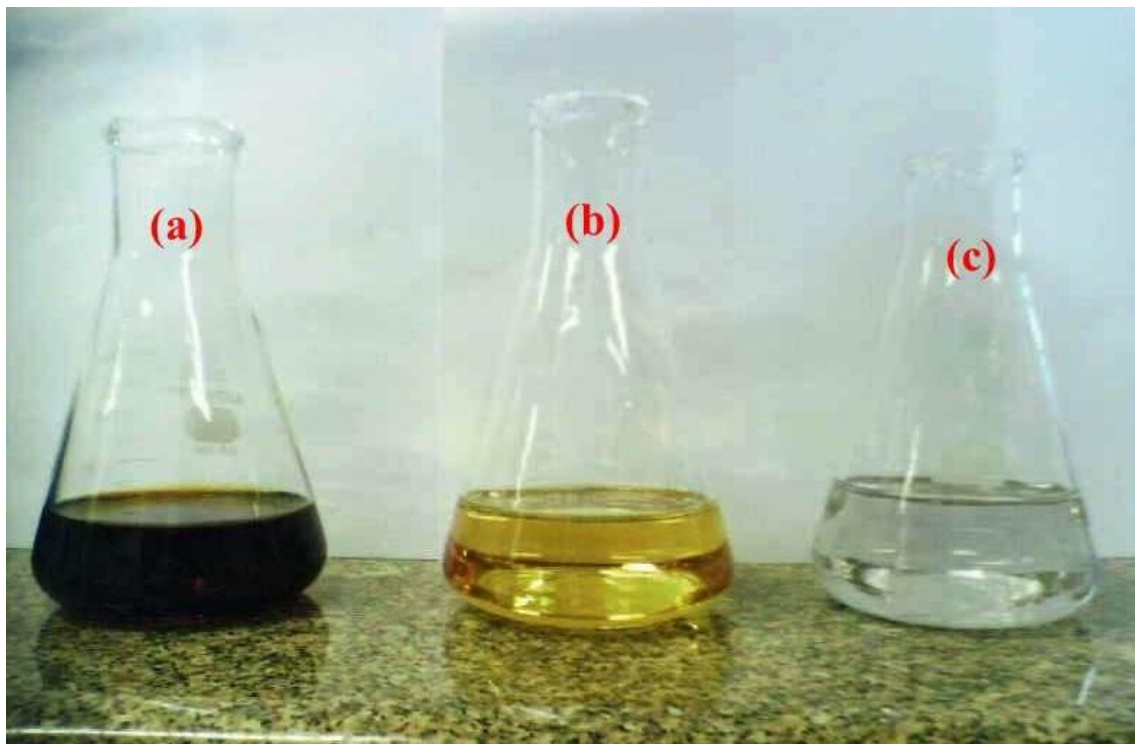
4.4.1 Calibração dos componentes dos reatores

4.4.1.1 Gerador de ozônio

A calibração do gerador de ozônio foi feita de acordo com o método iodométrico do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 2005). Foi utilizado o volume de 2,5 L de KI 2% m/v na coluna de ozonização e de 500 ml do mesmo em um dos frascos lavadores de gás. O ozonizador foi ligado por cinco minutos. Em seguida, o KI ozonizado foi coletado para titulação. Foram realizados quatro ensaios para a calibração do ozonizador, sendo dois para a chave de produção de O₃ em 80% e dois para a chave em 100%. Com o objetivo de se obter uma maior exatidão no cálculo da produção de ozônio, estes ensaios foram realizados em duas temperaturas diferentes, 17° C e 27° C. Havia um termômetro próximo ao ozonizador que fornecia a temperatura ambiente.

Imediatamente após a coleta do KI, era adicionado ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2,0 N as amostras antes da titulação de modo a preservar o iodo liberado após a reação do ozônio com o iodeto. A proporção de adição do H₂SO₄ 2,0 N é de 1 ml para cada 100 ml de amostra. Nos quatro ensaios de calibração não se notou mudança na coloração do frasco lavador de gás. Entretanto, ele foi titulado conforme os procedimentos para as amostras da coluna.

As análises titulométricas de KI da coluna e do frasco lavador de gás foram feitas em triplicata. Com uma proveta, o volume de 100 ml de amostra acidificada foi adicionado em um Erlenmeyer e titulado com tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,1 N até o aparecimento da coloração amarelo palha. Neste instante, com uma pipeta era adicionado 2 ml do indicador amido e prosseguia-se a titulação até o desaparecimento da cor roxa característica do amido que deve persistir ao menos por 1 min (fotografia 17).



Fotografia 17– (a) KI 2% m/v acidificado antes da titulação; (b) KI 2% m/v titulado até a coloração amarelo palha; (c) KI 2% m/v titulado, indicando o fim da análise.

A produção de ozônio foi calculada pela equação 42.

$$P = (N_{\text{tiossulfato}} * (V_{\text{tiossulfato}} - V_{\text{branco}}) * V_{\text{KI}} * 1440) / (V_{\text{amostra}} * t) \quad (42)$$

P: produção de ozônio na coluna (g O₃/L);

N_{tiossulfato}: normalidade da solução de Na₂S₂O₃ (N);

V_{tiossulfato}: volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação das amostras (ml);

V_{branco}: volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação do branco (ml);

V_{KI}: volume de KI 2% m/v adicionado na coluna ou no frasco lavador de gás (L);

1440: fator de conversão;

V_{amostra}: volume de amostra titulada (ml);

T: tempo de contato (min).

4.4.1.2 Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas UV e dose

UV

O princípio do método é a determinação por radiometria da radiação média emitida pelas lâmpadas no interior do reator. A partir da escolha de pontos equidistantes no interior do reator, a radiação em comprimento de onda de 254nm é medida com um radiômetro. A partir disto, é realizada uma média ponderada pelas áreas de influência de cada ponto. A equação 43 apresenta o cálculo para determinação da radiação final.

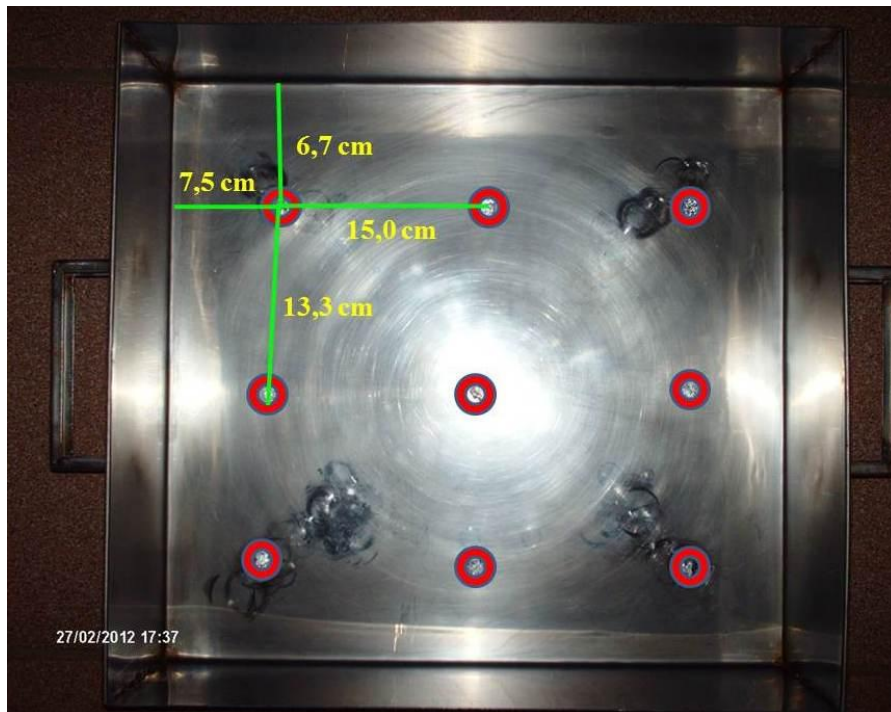
$$I_0 = [(I_1 * a_1) + (I_2 * a_2) + (I_3 * a_3) + (I_n * a_n)] / \sum a \quad (43)$$

I_0 : intensidade de radiação UV na superfície do reator (mW/cm^2);

I_n : intensidade de radiação UV no ponto de medição n (mW/cm^2);

a_n : área de influência do ponto de medição n;

n: pontos de medição.



Fotografia 18– Pontos equidistantes do reator UV utilizados para calibração com radiômetro.

Com relação ao cálculo da dose UV, este é baseado na absorvância em comprimento de onda 254 nm do efluente. Para o lixiviado de aterro sanitário, as leituras necessitam de diluição em função de ultrapassar a leitura máxima do aparelho. No caso da absorvância o fator de diluição não é válido e assim não há como calcular a dose recebida. Por conseguinte, como a absorção é grande, pode-se considerar a energia recebida igual à energia aplicada ($W.h/m^3$).

4.4.2 Determinação do peróxido de hidrogênio

Para se determinar a concentração de peróxido de hidrogênio, utilizou-se a titulometria com $Na_2S_2O_3$ 0,1 N. Inicialmente, 1 ml do H_2O_2 foi transferido por 1 pipeta volumétrica para um balão volumétrico de 200 ml e completava-se com água deionizada. Em seguida, com uma pipeta volumétrica, adicionava-se 10 ml desta solução em um Erlenmeyer de 250 ml contendo 90 ml de água deionizada e uma gota de ácido sulfúrico concentrado. Na sequência, foram pipetados 5 ml de uma solução de KI 155g/L e 15 ml de uma solução ácida de Molibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_{24}.4H_2O$). Imediatamente, a solução era deixada em repouso no escuro por 10 min.

Decorrido o tempo de repouso, prosseguia-se a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N. A solução era titulada até o aparecimento da coloração amarelo palha. Em seguida eram pipetados 2 ml de solução indicadora de amido para uma melhor percepção do ponto de viragem. A prova em branco foi realizada nas mesmas condições, utilizando 10 ml de lixiviado afluente ao POA. Após o POA, o residual de peróxido de hidrogênio era determinado da mesma maneira.

4.4.3 Balanço de massa dos oxidantes

O balanço de massa dos oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio foi feito conforme metodologia apresentada a seguir.

4.4.3.1 Ozônio

A massa de ozônio consumida durante os tratamentos 1 e 2 foi obtida subtraindo-se a massa de ozônio aplicada ao tratamento pela massa de ozônio que não reagiu, correspondente à massa de ozônio presente no efluente e no frasco lavador de gás após o término do experimento.

A equação 44 apresenta o cálculo da massa de ozônio consumida.

$$M_{\text{consumida}} = (M_{\text{aplicada}} - M_{\text{frasco lavador}} - M_{\text{efluente}}) / (V_{\text{lixiviado}}) \quad (44)$$

$M_{\text{consumida}}$: massa consumida de O_3 (mg);

M_{aplicada} : massa aplicada de ozônio no experimento (mg);

$M_{\text{frasco lavador}}$: massa de ozônio presente no frasco lavador de gás (mg);

M_{efluente} : massa de ozônio presente no efluente (mg).

Com relação à determinação das massas de ozônio presentes no efluente e no frasco lavador de gás, elas foram determinadas da seguinte maneira. A massa de ozônio presente no frasco lavador de gás foi obtida pelo método titulométrico Iodométrico e a massa de ozônio presente no efluente após a ozonização foi determinada pelo método espectrofotométrico Indigo por ampolas a vácuo.

A equação 45 demonstra o cálculo utilizado para a massa de O_3 no frasco lavador de gás.

$$M_{\text{frasco lavador}} = (N_{\text{tiossulfato}} * (V_{\text{tiossulfato}} - V_{\text{branco}}) * V_{\text{frasco lavador}} * 24000) / (V_{\text{amostra}}) \quad (45)$$

$M_{\text{frasco lavador}}$: massa de ozônio presente no frasco lavador de gás (mg);

$N_{\text{tiossulfato}}$: normalidade da solução de $Na_2S_2O_3$ (N);

$V_{\text{tiossulfato}}$: volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação das amostras (ml);

V_{branco} : volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação do branco (ml);

$V_{\text{frasco lavador}}$: volume do frasco lavador de gás (L);

24000: fator de conversão;

V_{amostra} : volume de amostra titulada (ml).

4.4.3.2 Peróxido de hidrogênio

A concentração de H₂O₂ consumida ($C_{\text{consumida}}$) durante os tratamentos 2 e 3 foi obtida subtraindo-se a concentração de H₂O₂ aplicada (C_{aplicada}) ao tratamento menos a concentração de H₂O₂ residual (C_{residual}).

A equação 46 demonstra o cálculo.

$$C_{\text{consumida}} = C_{\text{aplicada}} - C_{\text{residual}} \quad (46)$$

No tratamento 3 foi utilizado Fe²⁺ e seu balanço de massa não foi avaliado neste estudo pois após ensaios prévios verificou-se que sua concentração não variava, ou seja, ele não era consumido na oxidação. Este comportamento já era esperado, pois no processo foto-Fenton há a regeneração dos íons Fe²⁺ a partir dos íons Fe³⁺.

4.4.4 Ensaio com substâncias húmicas

As mesmas condições operacionais dos tratamentos 2C e 2C' (6 g/L O₃ (80% produção); 4,8 g/L H₂O₂) foi aplicado a um ensaio com 3 L de solução de substâncias húmicas na concentração de 1g/L. Após o experimento, as análises de COT e DQO foram realizadas para o afluente e efluente com concentrações pré-estabelecidas de maneira a obter-se uma análise de regressão simples. Também foi feito o balanço de massa dos oxidantes. Para melhor avaliar a remoção de COT e DQO, foi usada a relação de massa de DQO ou COT removida pela massa de ozônio consumida no POA.

4.4.5 Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” afluente e efluente aos POAs

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

Objetivando-se quantificar o ácido oxálico formado após os POAs, foi feita a análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência ou “*High Performance/Pressure Liquide*

Chromatography” (HPLC). As amostras foram analisadas em um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo LC-20AT com detector UV SPD-20 A.

Tabela 10 -Parâmetros, métodos e frequências a serem realizados.

Parâmetro	Unidade	Método	Frequência
Absorbância 254 nm	-	3111	Início e fim de batelada
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ /L	2320 B	Início e fim de batelada
Cloretos	mg /L	4500-Cl ⁻ D	Início e fim de batelada
Condutividade	µS/cm	2510 B	Início e fim de batelada
Cor verdadeira	mg Pt/L	2120 C	Início e fim de batelada
COT	mg /L	5310 B	Início e fim de batelada
DQO	mg /L	5220 D	Início e fim de batelada
Nitrogênio amoniacal total	mg NAT/L	4500-NH ₃ C	Início e fim de batelada
Nitrito	mg N-NO ₂ ⁻ /L	4110 A	Início e fim de batelada
Nitrato	mg N-NO ₃ ⁻ /L	4110 A	Início e fim de batelada
pH	-	4500 B	Início e fim de batelada
Potencial Redox	mV rel.	2580 B	Início e fim de batelada
Sólidos Dissolvidos Totais	mg SDT/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg SDF/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg SDV/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Sedimentáveis	mg SSed/L	2540 F	Início e fim de batelada
Sólidos Suspensos Totais	mg SST/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Suspensos Fixos	mg SSF/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Suspensos Voláteis	mg SSV/L	2540 E	Início e fim de batelada
Sólidos Totais	mg ST/L	2540 B	Início e fim de batelada
Sólidos Totais Fixos	mg STF/L	2540 B	Início e fim de batelada
Sólidos Totais Voláteis	mg STV/L	2540 B	Início e fim de batelada

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calibração dos componentes dos reatores

5.1.1 Gerador de ozônio

A produção de ozônio, conforme discutido no item 4.4.1.1, foi feita em duas temperaturas diferentes e para duas chaves de produção de ozônio. Um cuidado importante foi tomado com relação à ordem das calibrações, iniciando-se sempre da menor para a maior produção.

Tabela 11 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio

Experimento	Temperatura	Chave de produção O ₃ (%)	Produção de O ₃ (g/h)
1ª calibração	17° C	80	3,46
2ª calibração	17° C	100	4,39
3ª calibração	27° C	80	2,38
4ª calibração	27° C	100	4,03

As tabelas 13 e 14 apresentam a produção de ozônio para os tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*” em função da temperatura ambiente medida durante a realização dos experimentos. O tempo de contato foi calculado a partir da produção de ozônio para obter a dosagem de 6 g/L.

Tabela 12 – Produções de O₃ obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto

Tratamentos*	Produção O ₃ (g/h)	Temperatura (°C)	Tempo de Contato (h)
1A	2,81	23,0	6,40
1B	4,05	26,5	4,45
2A	2,76	23,5	6,53
2B	2,70	24,0	6,66
2C	2,43	26,5	7,40
2D	4,10	25,0	4,39
2E	3,99	28,0	4,51
2F	4,07	26,0	4,43

*Consultar tabelas 4 e 6 para maiores informações.

Tabela 13 – Produções de O₃ obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”

Tratamentos*	Produção O ₃ (g/h)	Temperatura (°C)	Tempo de Contato (h)
1A'	2,38	27,0	7,56
1B'	4,07	26,0	4,43
2A'	2,27	28,0	7,92
2B'	2,22	28,5	8,12
2C'	2,22	28,5	8,12
2D'	4,10	25,0	4,39
2E'	4,14	24,0	4,35
2F'	4,10	25,0	4,39

*Consultar tabelas 5 e 7 para maiores informações.

Com relação à chave de produção de 80% de ozônio, infere-se que ela possui uma variação maior com a temperatura do que a chave de produção de 100% de ozônio, que variou pouco com a temperatura. É importante ressaltar a solubilidade do ozônio no efluente, que é dependente da temperatura. Quanto menor a temperatura, maior a solubilidade do ozônio. De maneira geral, as temperaturas nos ensaios com lixiviado pré-tratado por “air-stripping” foram superiores as temperaturas nos ensaios com lixiviado bruto. O elevado tempo de

contato, sempre superior a quatro horas, impossibilitava a operação das bateladas durante as temperaturas amenas do início da manhã apenas.

5.1.2 Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas UV e dose

UV

Conforme descrito no item 4.4.1.2, a intensidade média de radiação UV obtida para as lâmpadas do reator UV foi de $2,33 \text{ mW/cm}^2$. Para o cálculo da dose UV obtida para o tratamento 3, o volume de efluente utilizado foi de 3L em todos os experimentos. Para obter-se o melhor tempo de contato, realizou-se um ensaio preliminar com o lixiviado bruto, conforme demonstra o gráfico 1. No tempo de 80 minutos houve o consumo do H_2O_2 e assim, este tempo foi adotado para todos os ensaios do tratamento 3.

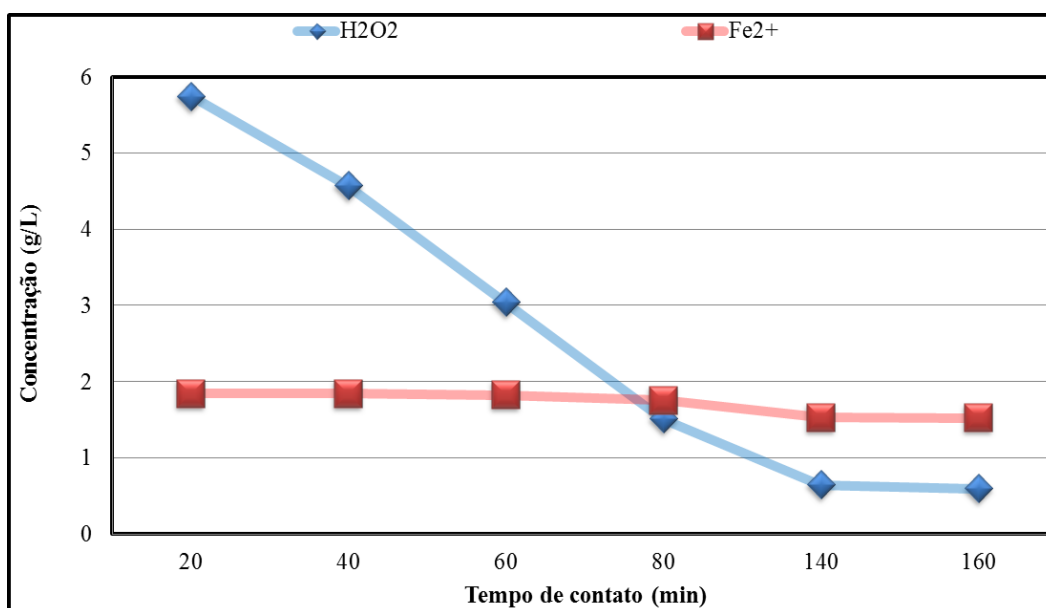


Gráfico 1 – Ensaio preliminar do tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

Para o tempo de contato de 80 min, a dose UV foi de 1.864 W.h/m^3 . Entretanto, em todos os experimentos, o processo de apagar as lâmpadas UV, abrir o reator, inserir os reagentes, fechar o reator e acender as lâmpadas UV foi realizado seis vezes e durou em torno de seis minutos. Vale ressaltar que em ensaios prévios notou-se que a luz UV era acesa e apagada imediatamente após o acionamento do interruptor.

Assim, de modo a obter uma maior exatidão no cálculo da dose UV, considerou-se o tempo de contato do efluente com a luz UV, inicialmente de 80 min, deveria ser subtraído 6 min, equivalente ao tempo sem luz UV. Portanto, o tempo de contato do efluente com a luz UV foi de 74 min e a dose UV correspondente, 1.721 W.h/m^3 .

5.2 Balanço de massa dos oxidantes

5.2.1 Ozônio

Conforme descrito no item 4.4.3.1, é apresentado o balanço de massa do ozônio utilizado nos tratamentos 1 e 2 nos gráficos 2 e 3.

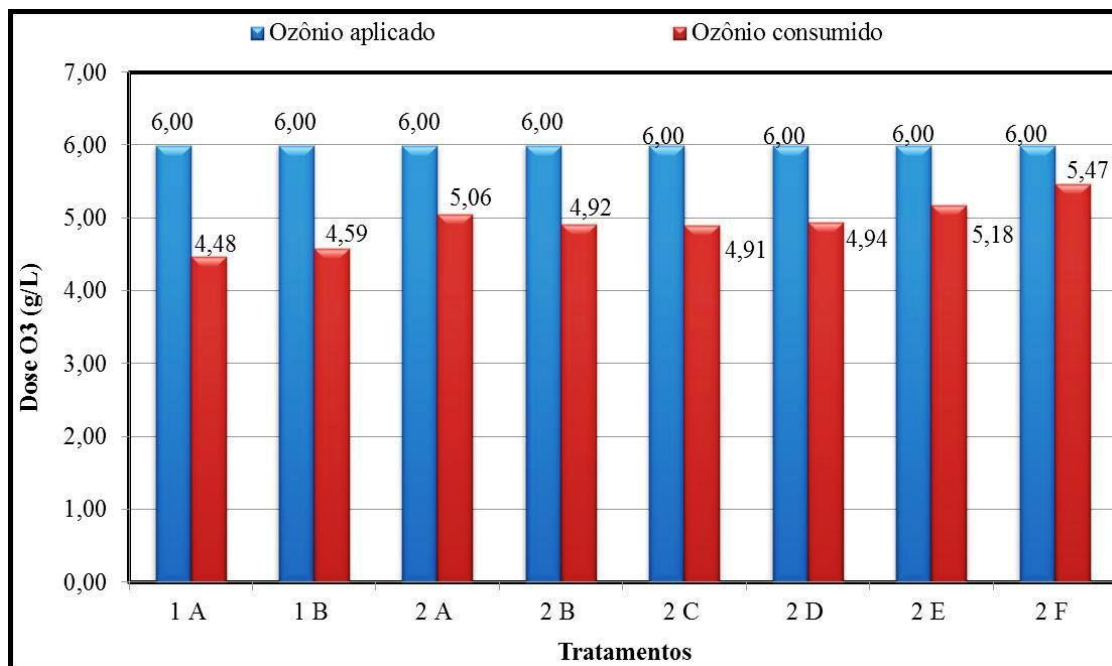


Gráfico 2– Balanço de massa do O_3 obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

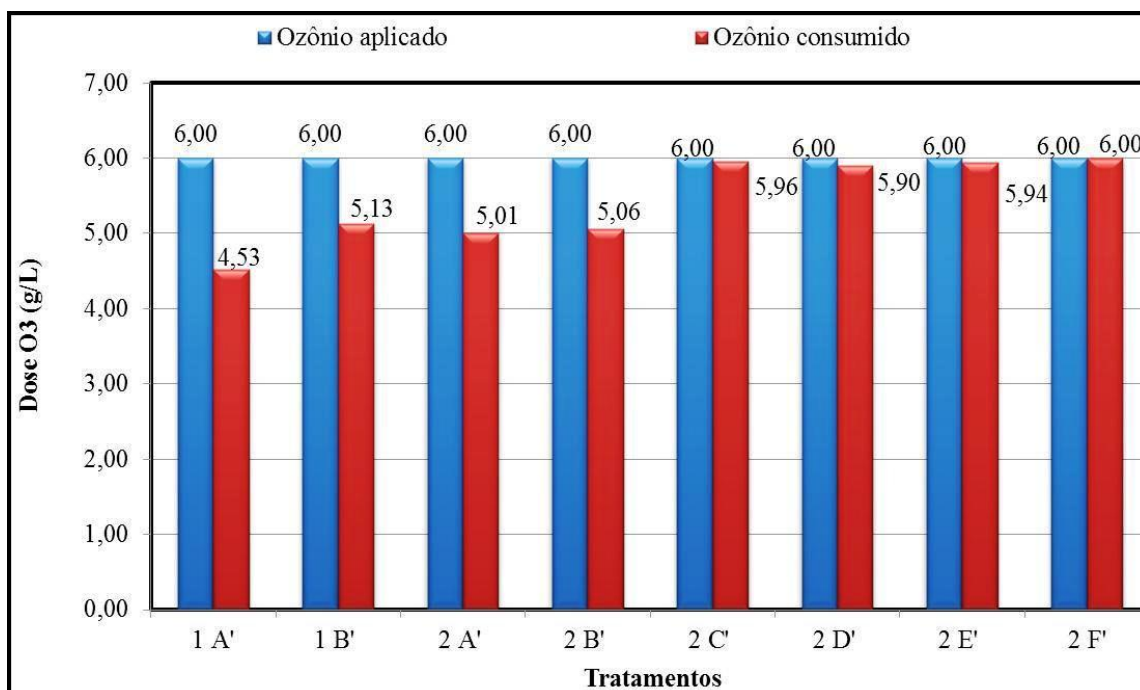


Gráfico 3 - Balanço de massa do O₃ nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

No lixiviado bruto a maior transferência de ozônio se deu no tratamento 2F (91%) e a menor no tratamento 1A (75%). Isto se associa a maior dose de peróxido de hidrogênio que combinada com o ozônio favorece o aumento da geração de radicais hidroxilas e consequentemente, o consumo de O₃. Kurniawan et al (2006) cita esta associação. No caso do tratamento 1A, o maior tempo de reação comparado com o experimento 1B favorece a saturação de ozônio, já que após as reações iniciais, a tendência do oxidante é diminuir a sua taxa de reação. Pasqualini (2010), que utilizou as mesmas condições do experimento 1, faz esta observação.

No lixiviado pré-tratado por “air-stripping” o tratamento 2F’ apresentou consumo total de O₃ ao contrário do tratamento 1A’ (76%), no qual o consumo foi menor.

Comparando os dois afluentes, observa-se que, de maneira geral, a transferência de massa do ozônio foi maior no lixiviado pré-tratado por “air-stripping” do que no lixiviado bruto.

Observou-se que a utilização da produção de O₃ em 80% apresentou maior consumo de oxidante em comparação a produção de O₃ em 100%, o que se pode associar ao maior tempo de contato, pois finalizadas as reações iniciais do O₃ a tendência do oxidante é diminuir a sua taxa de reação.

A distribuição do volume de lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” é apresentado nos gráficos 4 e 5.

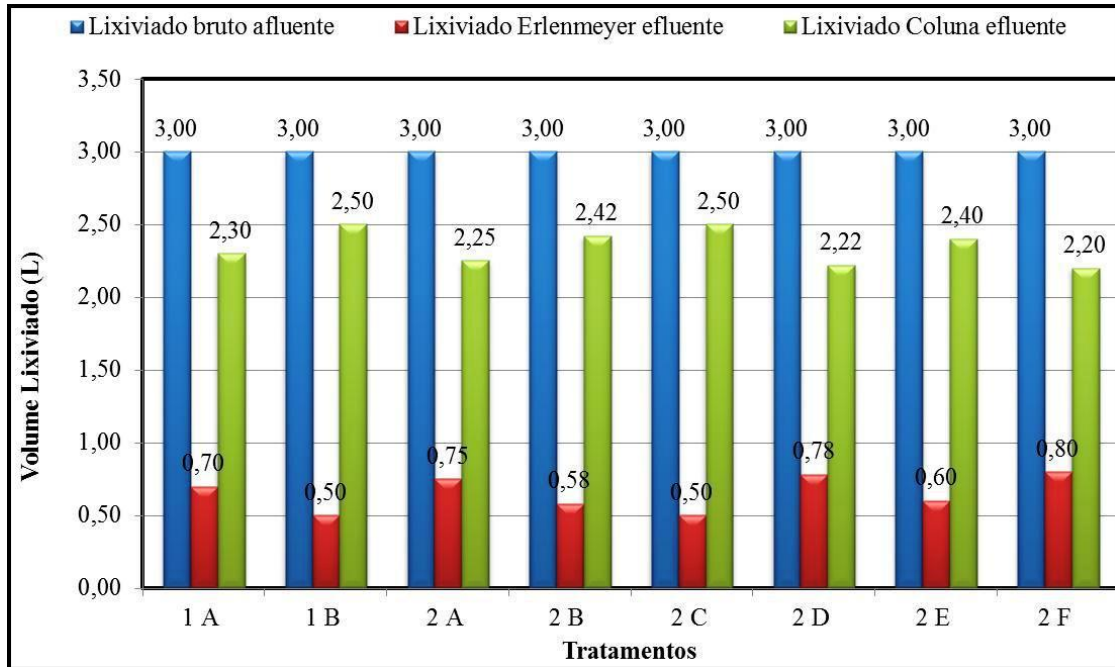


Gráfico 4 – Distribuição do volume de lixiviado bruto obtido nos tratamentos 1 e 2.

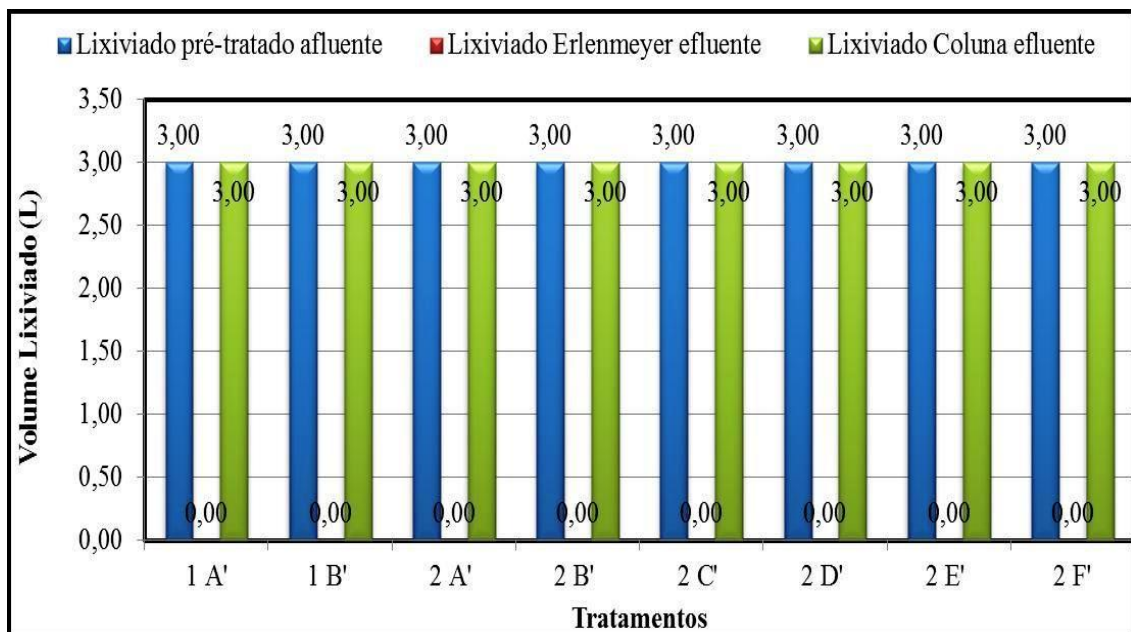


Gráfico 5 – Distribuição do volume de lixiviado pré-tratado por “air-stripping” obtido nos tratamentos 1 e 2.

Pode-se inferir que o lixiviado presente no Erlenmeyer decorre da condensação da espuma formada na coluna de ozonização. Logo, atenta-se para o fato da não formação de espuma nos ensaios com lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. Já nos experimentos com lixiviado bruto há formação de espuma e consequente deposição no Erlenmeyer na faixa de 0,5 a 1,0 L. Diversos autores associam a formação de espuma à presença de surfactantes no lixiviado bruto.

5.2.2 Peróxido de hidrogênio

Os gráficos 6 e 7 apresentam o balanço de massa do peróxido de hidrogênio utilizado nos tratamentos 2 e 3 aplicados no lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”, respectivamente.

No tratamento 2, observa-se que, com exceção do ensaio 2F’, o peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido, indicativo de reação com o O_3 . O excesso constatado no ensaio 2F’ provavelmente indica que a dose ótima de H_2O_2 se localiza abaixo de 4,8 g/L, já que o O_3 foi totalmente consumido neste experimento.

Com relação ao tratamento 3, observa-se que o maior consumo de H_2O_2 no lixiviado bruto e pré-tratado por *air-stripping* ocorre nos ensaios 3A a 3D e 3A’ a 3D’, respectivamente. No processo Foto-Fenton, o excesso de H_2O_2 prejudica a eficiência da oxidação, uma vez que o H_2O_2 se comporta como sequestrador de radicais hidroxilas. Todavia, quanto maior a concentração de íons Fe^{2+} , maior o consumo de H_2O_2 . Logo, a utilização de razão molar $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ acima de 6 no lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*” não foi ideal nesta pesquisa.

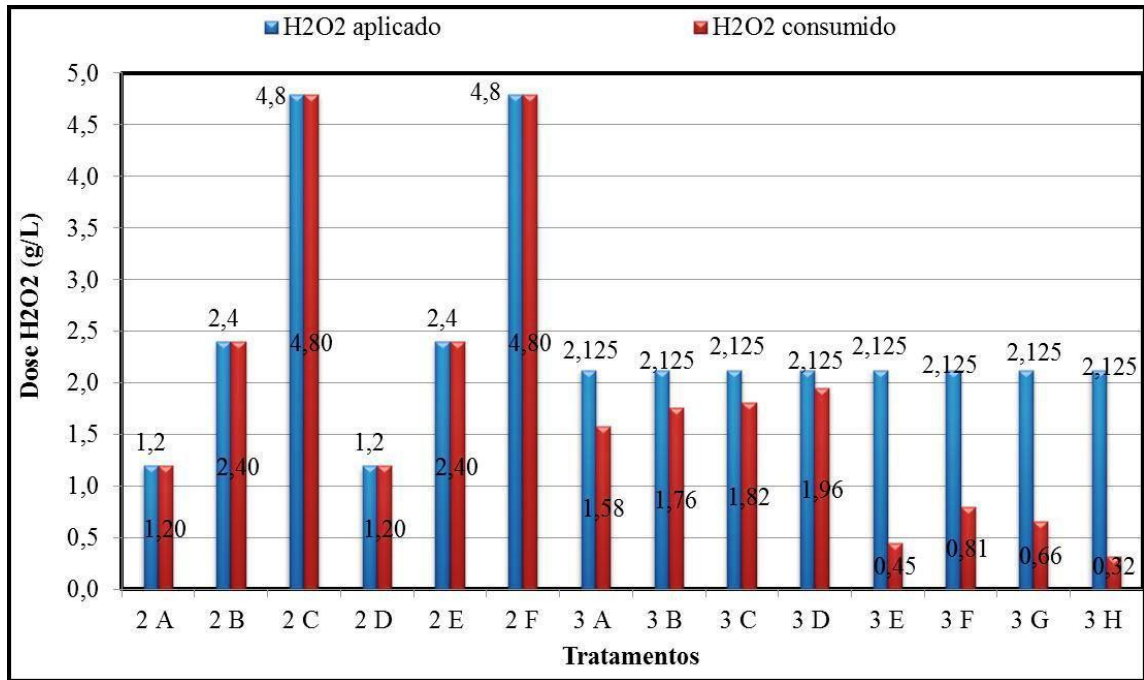


Gráfico 6 – Balanço de massa do H₂O₂ obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

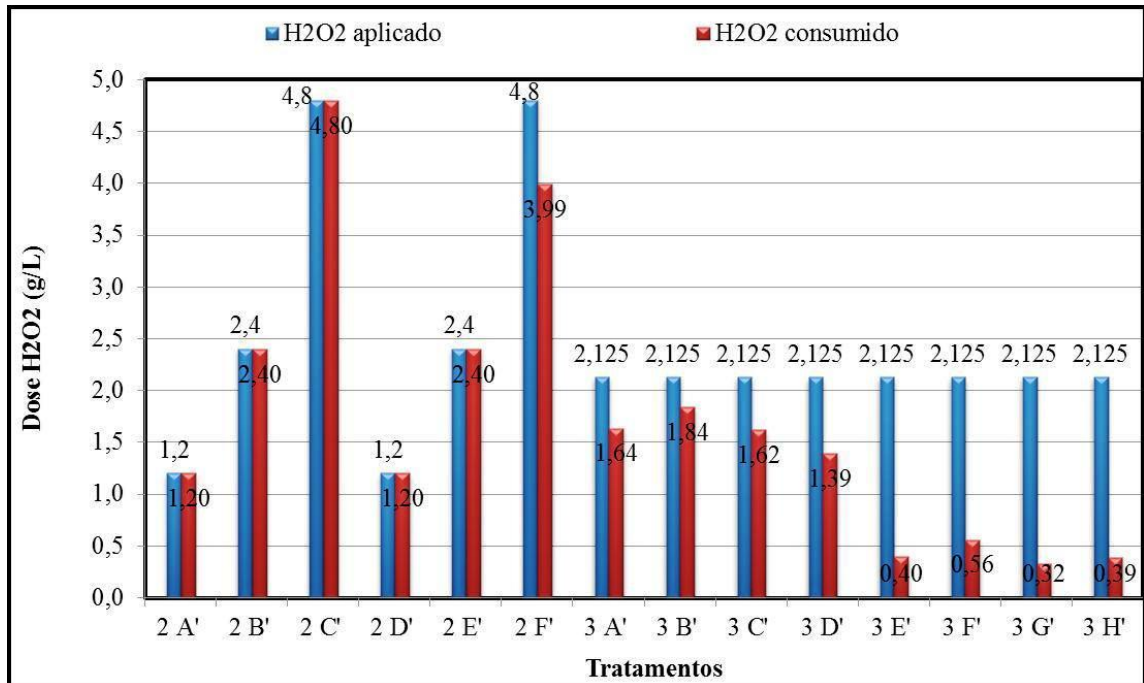


Gráfico 7 – Balanço de massa do H₂O₂ obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.3 Ensaio com substâncias húmicas

Conforme apresentado no item 4.4.4, foi realizado um ensaio com substâncias húmicas na concentração de 1g/L no qual foi aplicado o POA O₃/H₂O₂. Os gráficos 8 e 9 apresentam as remoções de massa de COT e DQO por massa de O₃ consumida obtidas na solução de 1 g/L de substâncias húmicas, respectivamente. O gráfico 10 apresenta a análise de regressão feita para o afluente e efluente ao POA com relação às concentrações de COT e DQO obtidas. O balanço de massa dos oxidantes utilizados é apresentado no gráfico 11

Compostos cromóforos provavelmente foram removidos, conforme demonstra a fotografia 19. Depreende-se pelos gráficos 8 e 9 que quanto maior a diluição, maior o erro experimental. Assim, ressalta-se a importância de verificar a melhor faixa de diluição para uma análise caso haja impossibilidade de fazê-la sem a diluição. Houve remoção de COT e DQO pelo ozônio aplicado. Deve-se ressaltar que o O₃ foi combinado com o peróxido de hidrogênio o que pode ter contribuído para o aumento do consumo de O₃.

Pelo gráfico 11, observa-se que no processo combinado dos oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio houve consumo total do H₂O₂, ao passo que a dose aplicada de ozônio não foi totalmente consumida. Tizaoui et al (2007) citam que ao término das reações de oxidação dos poluentes, quando os subprodutos gerados alcançaram uma estabilização em função do grau de oxidação, passa a ocorrer estabilização das reações do O₃ e, conseqüentemente, a concentração de ozônio no sistema tende a se estabilizar.

Souto (2009) utilizou uma relação de COT e DQO do lixiviado bruto de modo a avaliar a participação da matéria orgânica na DQO. O autor observou que a DQO é proporcional à concentração de carbono. Tal comportamento se verifica no gráfico 10, no qual é possível observar a boa correlação ($r^2 = 0,90$). Vale ressaltar que na análise de correlação dos dados, após a aplicação do POA houve variação no estado médio de oxidação do carbono.

As substâncias húmicas representam uma grande parcela do lixiviado de aterro sanitário, em torno de 83,3 %. No lixiviado velho, são responsáveis provavelmente pela elevada DQO, o que inviabiliza o tratamento biológico (SOUTO 2009; WU et al 2010). Assim, a aplicação dos POAs é uma alternativa como pré-tratamento.

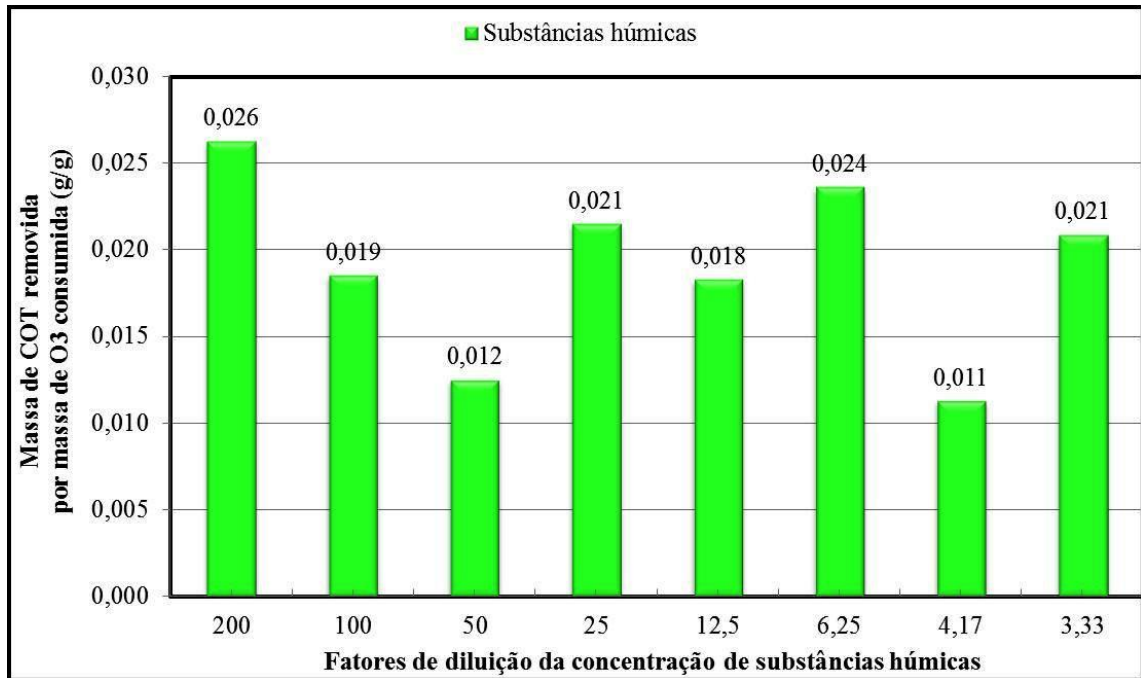


Gráfico 8 – Massa de COT removida por massa de O₃ consumida obtida no POA aplicado a solução 1g/L de SH.

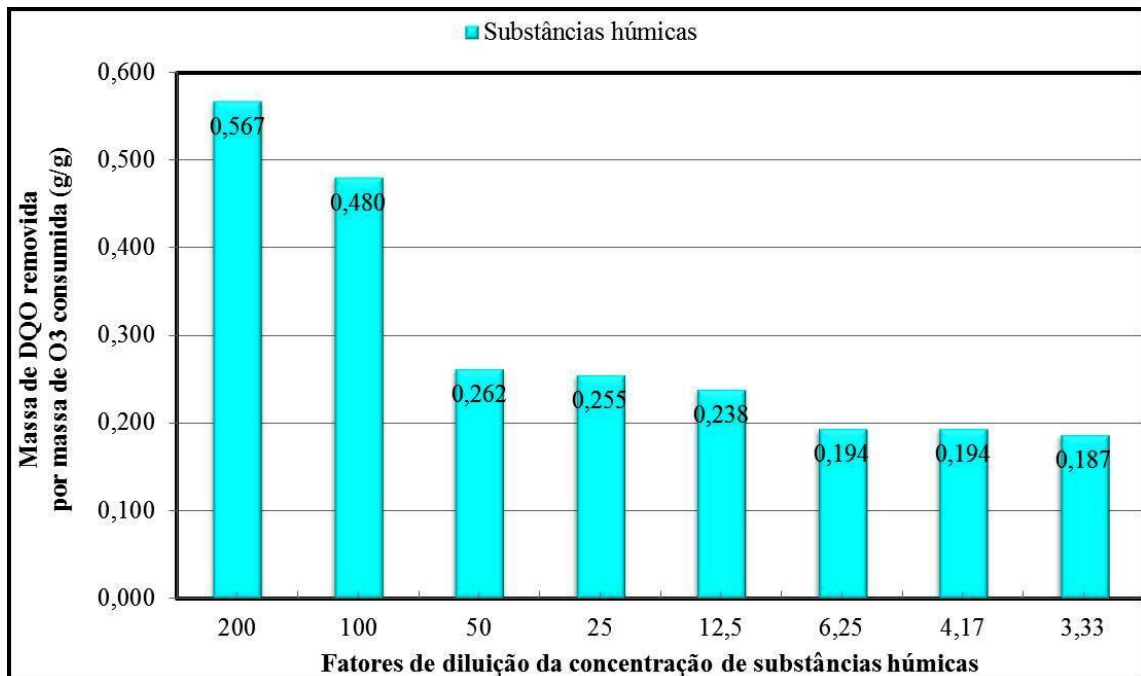


Gráfico 9 – Massa de DQO removida por massa de O₃ consumida obtida no POA aplicado a solução 1g/L de SH.

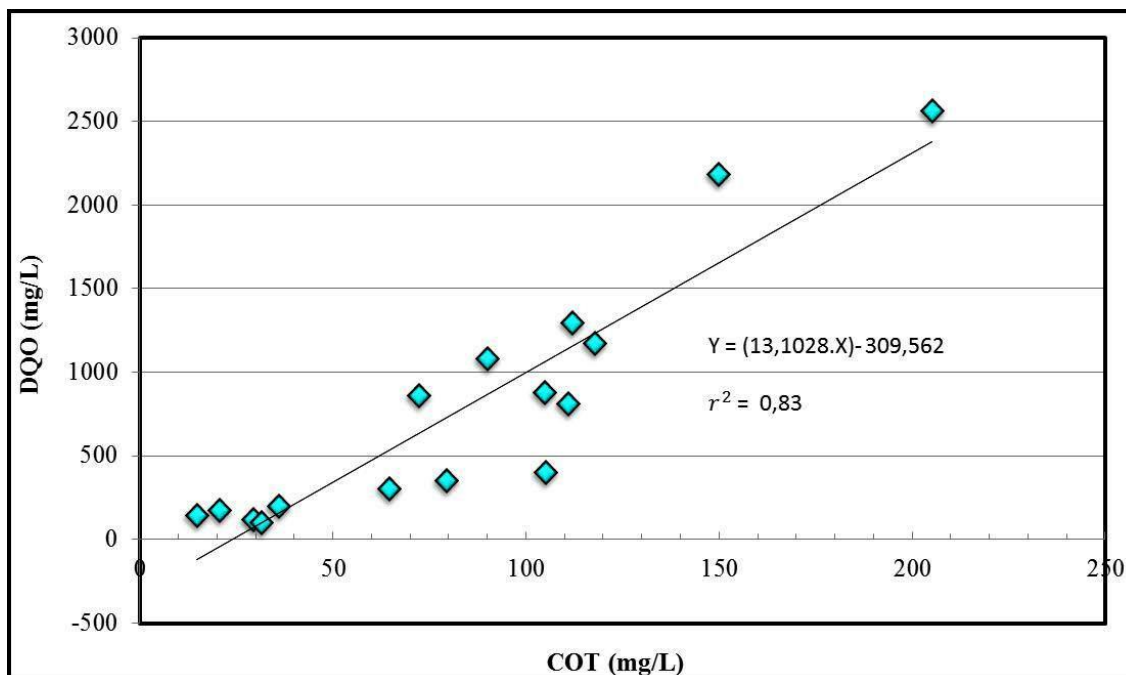


Gráfico 10 – Relação entre COT e DQO afluente e efluente ao POA aplicado a solução 1g/L de substâncias húmicas.

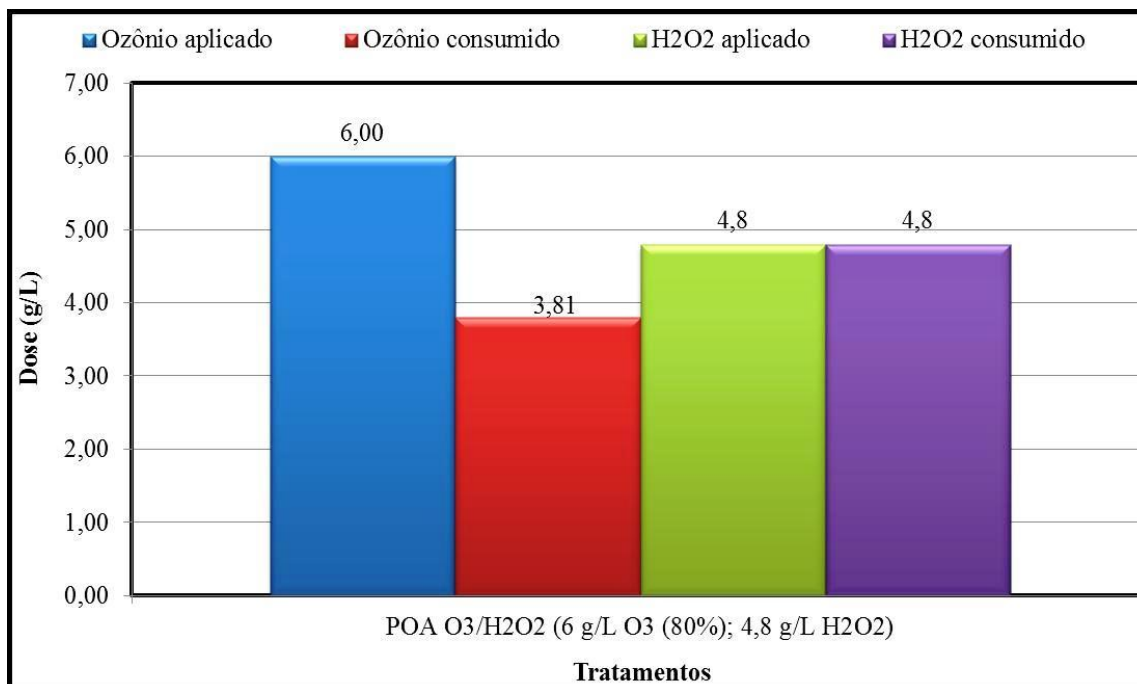


Gráfico 11 – Balanço de massa do O₃ e H₂O₂ obtido no POA aplicado a substâncias húmicas.



Fotografia 19 – (a) solução de substâncias húmicas afluente; (b) solução substâncias húmicas efluente.

5.4 Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por

“air-stripping”

5.4.1 Caracterização afluente aos POA_s

Na tabela 15 está apresentada a caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por *“air-stripping”* afluentes aos POA_s utilizados nesta pesquisa. Na tabela 16 é apresentada a caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por *“air-stripping”* afluentes após acidificação.

Tabela 14 – Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” afluentes aos POA_s.

Variável	Lixiviado bruto			Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”		
	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo
Absorbância 254 nm	1,201	1,235	1,280	0,393	0,426	0,439
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)	8.636	10.559	11.820	3.982	4.214	4.484
Cloretos (mg/L)	3.000	3.391	3.950	2.650	2.888	3.200
Condutividade (µS/cm)	25,00	29,38	33,40	15,57	16,12	17,47
Cor verdadeira (mg Pt/L)	7.425	8.428	9.750	1.220	1.280	1.310
COT (mg/L)	1.798	1.952	2.114	754	804	861
COD (mg/L)	1.324	1.705	1.811	623	705	811
DQO (mg/L)	5.015	5.365	6.218	2.630	2.703	2.848
DQO dissolvida (mg/L)	4.181	4.590	4.952	2.085	2.350	2.487
NAT (mg/L)	2.481	2.630	2.940	310	370	414
Nitrito (mg/L)	0,31	0,55	1,16	0,32	0,45	0,66
Nitrato (mg/L)	0,64	1,69	3,50	3,14	3,36	3,58
pH	8,0	8,3	8,4	11,95	12,02	12,12
Potencial Redox (mV rel.)	-359,1	-259,9	-158,1	-315,6	-300,6	-251,0
SDT (mg/L)	12.982	19.572	26.824	9.517	13.674	15.853
SDF (mg/L)	8.942	9.655	10.216	7.142	7.297	7.494
SDV (mg/L)	2.842	9.917	17.521	9.998	18.413	34.306
SST (mg/L)	108	152	243	114	195	307
SSF (mg/L)	45	67	146	49	119	234
SSV (mg/L)	32	85	116	64	77	125
ST (mg/L)	13.119	19.724	26.963	9.824	13.870	16.040

Continua

Variável	Lixiviado bruto			Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”		
	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo
STF (mg/L)	9.018	9.722	10.273	7.216	7.415	7.632
STV (mg/L)	2.921	10.002	17.616	2.206	18.608	34.787

Tabela 15 – Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” afluentes aos POA_s após acidificação para aplicação do tratamento 3.

Parâmetro	Lixiviado bruto			Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”		
	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo
Absorbância 254 nm	0,613	0,666	0,728	0,364	0,405	0,445
Cloretos (mg/L)	2.700	3.294	4.650	2.050	2.250	2.450
Condutividade (µS/cm)	22,10	24,65	26,70	13,05	17,18	21,30
Cor verdadeira (mg Pt/L)	1.800	2.078	2.650	1.220	1.505	1.790
COT (mg/L)	-	-	-	1.164	1.354	1.544
COT solúvel (mg/L)	649	886	1.078	1.091	1.335	1.525
DQO (mg/L)	3.425	4.764	5.362	2.288	2.441	2.594
DQO solúvel (mg/L)	2.680	3.124	3.540	1.765	2.027	2.289
NAT (mg/L)	2.338	2.449	2.536	320	408	496
Nitrito (mg/L)	0,01	0,03	0,07	0,03	0,04	0,05
Nitrato (mg/L)	0,00	0,20	0,67	1,20	1,21	1,21
pH	2,49	2,52	2,54	2,50	2,52	2,53
Potencial Redox (V)	44,0	89,0	127,0	223,0	233,3	243,0

Continua

Continuação

Parâmetro	Lixiviado bruto			Lixiviado pré-tratado por “air-stripping”		
	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo	Valor mínimo	Valor médio	Valor máximo
SDT (mg/L)	24.740	31.573	40.387	12.661	13.817	14.973
SDF (mg/L)	10.789	11.122	11.641	8.395	8.715	9.034
SDV (mg/L)	13.451	20.451	29.583	3.627	5.102	6.578
SST (mg/L)	240	388	721	138	199	260
SSF (mg/L)	72	155	314	79	160	240
SSV (mg/L)	150	232	418	20	40	59
ST (mg/L)	25.286	31.961	41.108	12.921	14.016	15.111
STF (mg/L)	10.898	11.278	11.827	8.474	8.874	9.275
STV (mg/L)	25.286	31.961	41.108	3.647	5.142	6.637

Conforme discutido no item 4.1.2, no lixiviado pré-tratado por “air-stripping”, ao se comparar os resultados das variáveis de controle com o lixiviado bruto, repara-se que de maneira genérica houve concentração menor no lixiviado pré-tratado, conforme se esperava.

Com relação aos SST, observa-se que no lixiviado pré-tratado por “air-stripping” sua concentração é maior.

No processo de acidificação do lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”, inicialmente é visível pelo Potencial Redox que ocorreu a transição do ambiente redutor para oxidado. Com relação aos demais parâmetros, nota-se que houve diminuição nas concentrações após a acidificação do lixiviado bruto. Quanto à série de sólidos, houve aumento na concentração de SDT e SST, possivelmente associado a solubilização das substâncias presentes no lixiviado bruto após a acidificação. Com relação ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”, de forma genérica não houve diminuição significativa das variáveis de análise após a acidificação.

5.4.2 Caracterização efluente dos POA_s

A caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” efluente aos POA_s foi discutida por comparação à caracterização do afluente utilizando-se gráficos. Algumas considerações a respeito dos gráficos são apresentadas a seguir.

- Lixiviado bruto: refere-se ao lixiviado bruto afluente aos tratamentos 1, 2 e 3;
- Lixiviado pré-tratado: reporta-se ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping” afluente aos tratamentos 1, 2, e 3;
- Lixiviado Erlenmeyer: remete-se ao lixiviado presente no Erlenmeyer coletor de espuma da coluna de ozonização após os tratamentos 1 e 2;
- Lixiviado Coluna: refere-se ao lixiviado efluente aos tratamentos 1 e 2 presente na coluna de ozonização;
- Lixiviado após foto-Fenton: reporta-se ao lixiviado presente no reator UV após o tratamento 3.

Com relação ao tratamento 3, ensaios prévios foram realizados com correção do pH, do meio ácido para neutro, para a realização das análises. No processo, foi verificada a precipitação de compostos após a correção do pH. Ao comparar os valores obtidos das amostras com e sem correção de pH, observou-se que nas análises que avaliam a matéria orgânica como DQO e COT, ocorreu diminuição dos valores em comparação às amostras sem correção. Logo, não foi feito neste estudo a correção do pH, ressaltando-se a interferência pela cor dos íons ferroso.

5.4.2.1 Absorbância 254 nm

As análises de absorbância em 254 nm, que fornecem a absorbância da matéria orgânica, foram feitas na diluição 1:25 em todas as amostras dos tratamentos utilizados, o que possibilitou a posterior comparação entre os mesmos. Este cuidado foi importante, visto que esta análise não permite a multiplicação pelo fator de diluição.

Nas leituras do lixiviado bruto, percebeu-se que ocorreu extrapolação do valor máximo de leitura, em função da elevada carga orgânica. Já no lixiviado pré-tratado por “air-stripping”, as leituras foram em torno de cinquenta por cento menores. No lixiviado presente

no Erlenmeyer, houve remoção da matéria orgânica, sempre menor que no lixiviado contido na coluna.

No tratamento 1 (gráficos 12 e 13), aplicado ao lixiviado bruto, constatou-se que a remoção de matéria orgânica medida pela absorvência 254 nm foi maior em comparação ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. Ao se diminuir a produção de ozônio de 100 % (B e B’) para 80 % (A e A’) não se verificou alteração significativa na remoção de matéria orgânica.

Já no tratamento 2 (gráficos 14 e 15), a remoção de matéria orgânica medida pela absorvência 254 nm aumentou com o aumento das doses de peróxido de hidrogênio. Tanto no lixiviado bruto quanto no pré-tratado por “*air-stripping*” se verificou este comportamento. Ao se aumentar a produção de O₃ de 80% (A, B e C; A’, B’ e C’) para 100% (D, E e F; D’, E’ e F’) houve um ligeiro aumento na remoção de matéria orgânica em ambos os experimentos com os lixiviados bruto e pré-tratado. A maior remoção da matriz orgânica se deu nos tratamentos onde se utilizou a dose de 4,8 g/L de H₂O₂ (C e C’; F e F’), ressaltando-se a maior remoção no lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” (C’ e F’).

No tratamento 3 (gráficos 16 e 17), em função da presença de íons ferro na forma solúvel, a leitura de absorvência não pode ser avaliada de maneira confiável. A coloração promovida pelos íons Fe²⁺ em função da concentração deles expressavam os valores obtidos neste parâmetro.

Pasqualini (2010), que utilizou condições similares à desta pesquisa nos tratamentos com O₃. No tratamento com lixiviado bruto, para a dose de 6g/L de ozônio, diluição de 1:25 do lixiviado e produção de O₃ em 100%, o valor de absorvência foi próximo ao desta pesquisa.

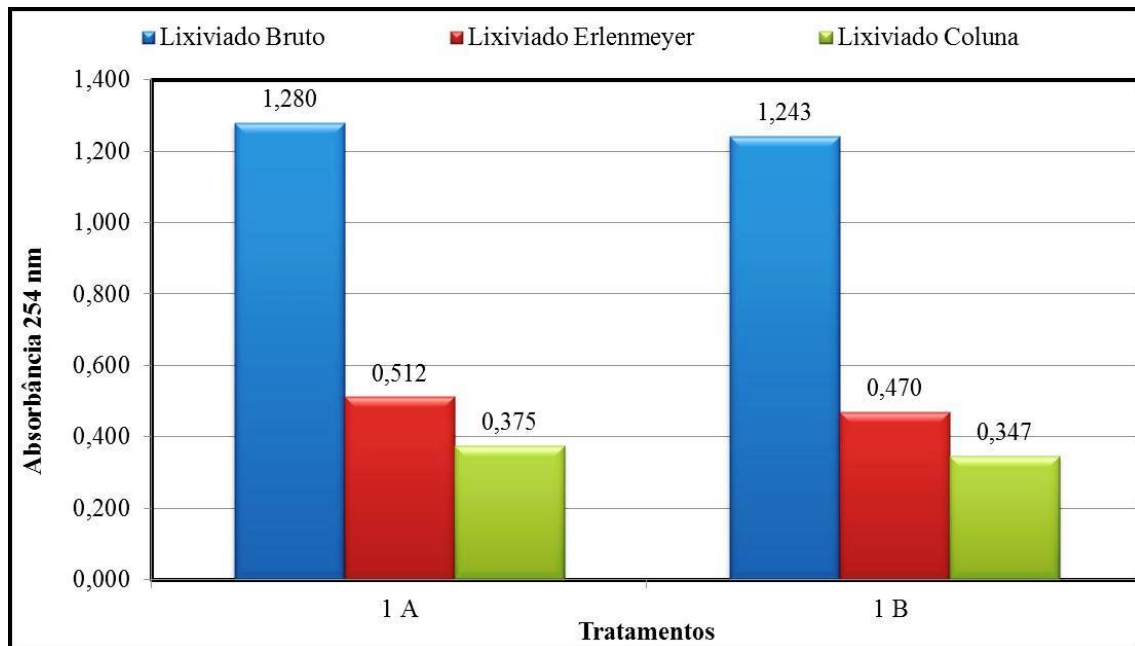


Gráfico 12 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

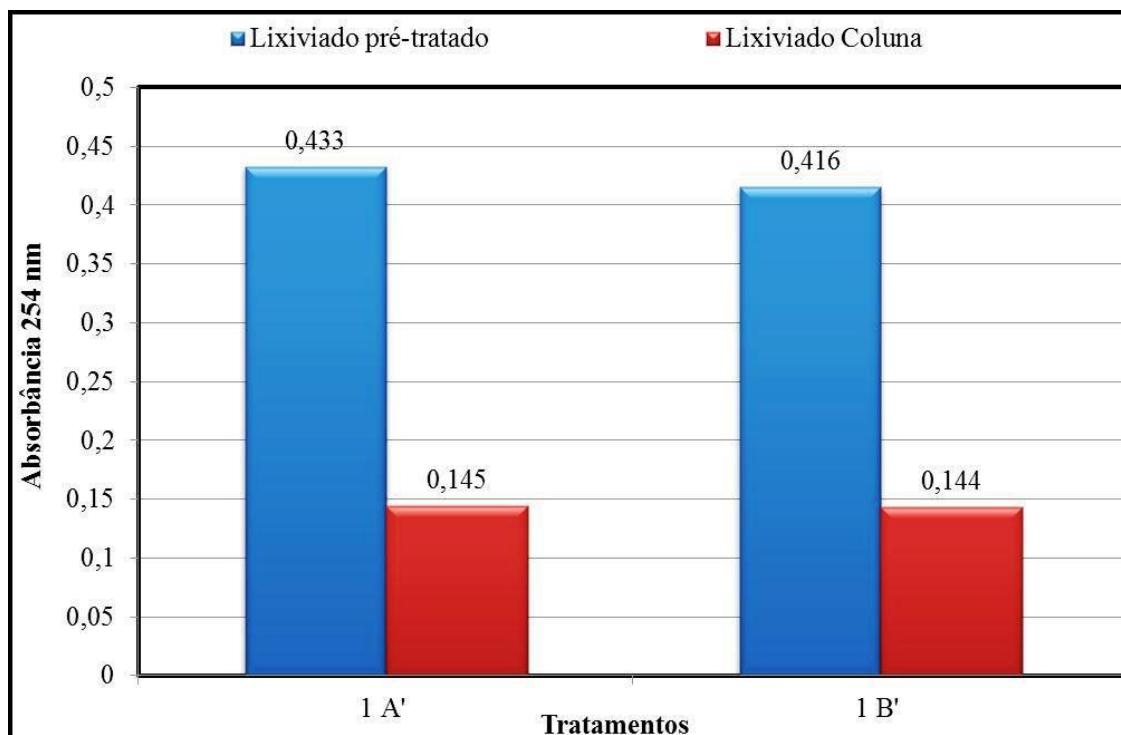


Gráfico 13 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

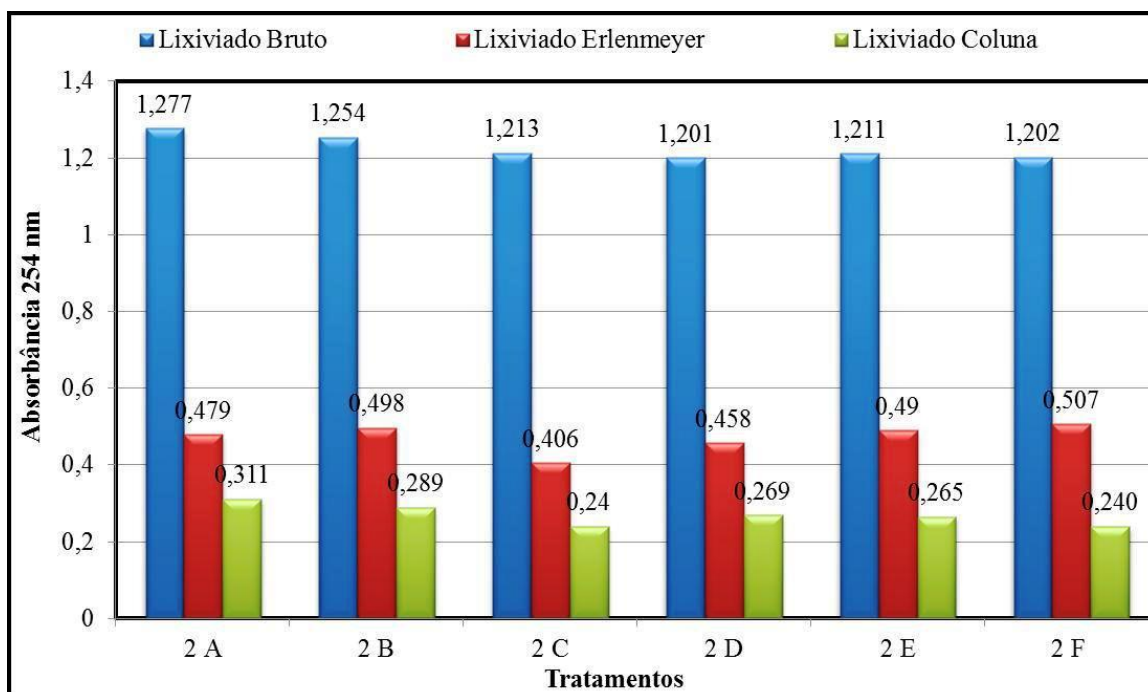


Gráfico 14 Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

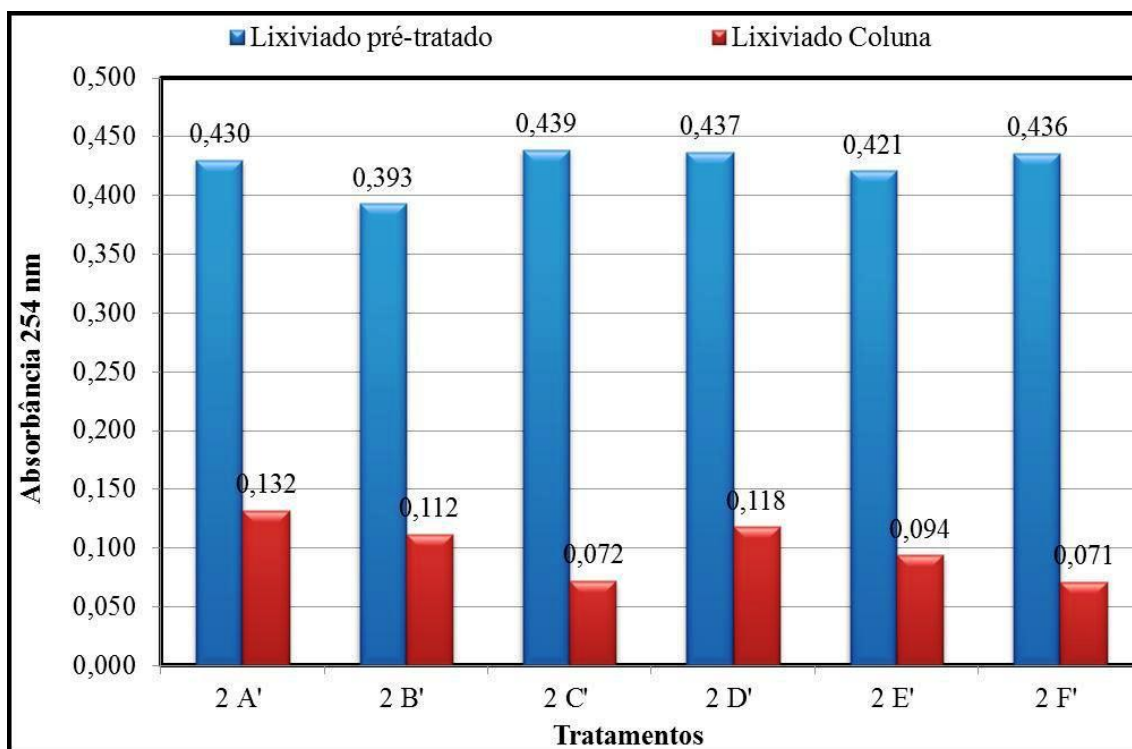


Gráfico 15 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

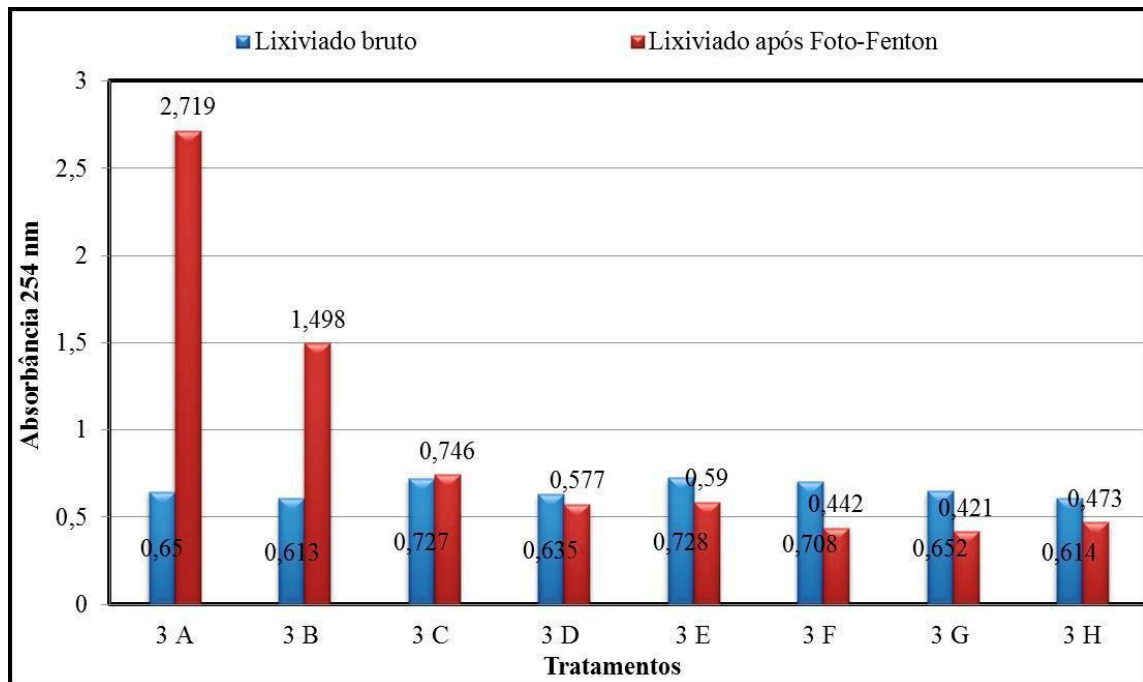


Gráfico 16 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

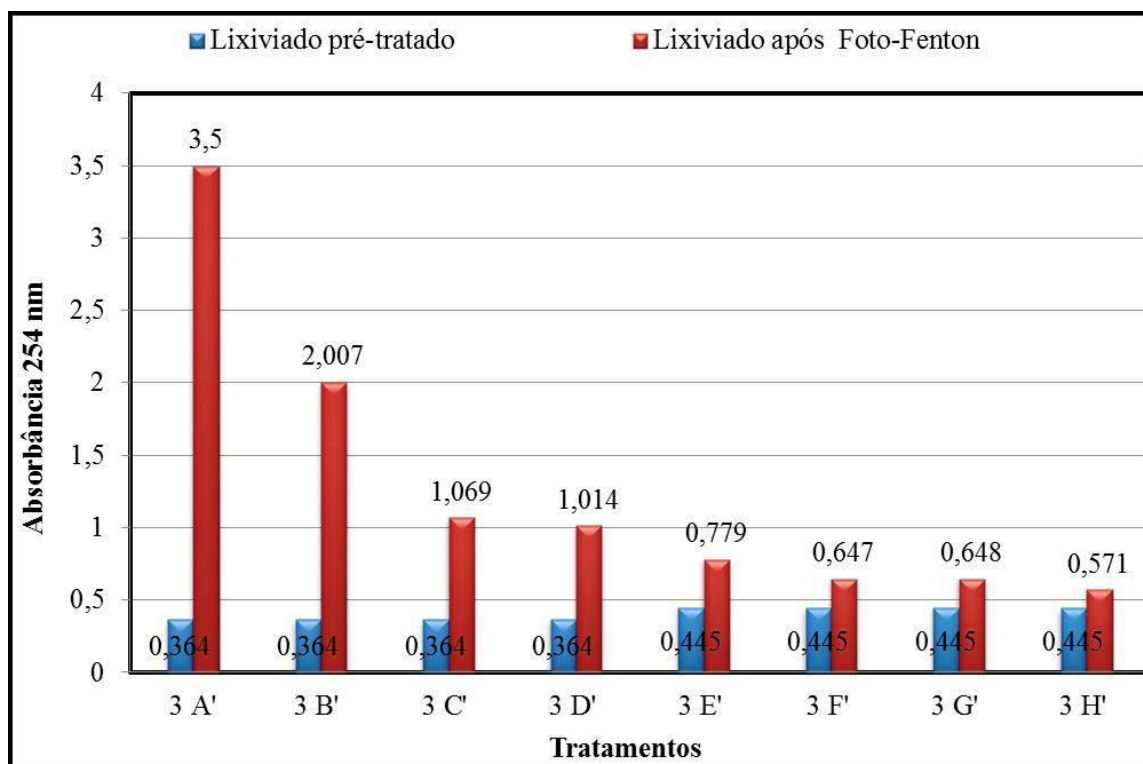


Gráfico 17 – Absorbância em comprimento de onda de 254 nm obtidas no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.2 Alcalinidade Total

A alcalinidade total do lixiviado bruto apresentou-se elevada, enquanto o pré-tratamento por “*air-stripping*” diminuiu de maneira significativa os valores de alcalinidade do lixiviado bruto.

No tratamento 1 (gráficos 18 e 19) aplicado ao lixiviado bruto, observa-se que no tratamento 1B a remoção de alcalinidade (gráfico 22) foi maior do que no 1A. No lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”, a remoção de alcalinidade (gráfico 23) se mostrou mais significativa em comparação ao lixiviado bruto.

No tratamento 2 (gráficos 20 e 21), observou-se que nos experimentos com lixiviado bruto, utilizando produção de O_3 em 80% a remoção de alcalinidade aumentou conjuntamente com o aumento da dose de H_2O_2 . Nos ensaios com produção de ozônio em 100%, notou-se o oposto. Nos tratamentos com lixiviado pré-tratado, independente da produção de O_3 , foi verificado diminuição na remoção de alcalinidade conforme se aumentava a dose de H_2O_2 .

A remoção de alcalinidade nos tratamentos 1 e 2, que utilizaram ozônio, é avaliada de maneira mais coerente pela alcalinidade removida por massa de ozônio consumida (g/g) (gráficos 24 e 25). Esta análise considera todo o sistema da coluna de ozonização, ou seja, o lixiviado retido no Erlenmeyer e na coluna após a aplicação dos POA_s.

No tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto, o ensaio 1B mostrou-se mais efetivo em comparação ao ensaio 1A. Já no lixiviado pré-tratado, o ensaio 1A' se mostrou mais eficiente que o ensaio 1B'. No tratamento 2, os ensaios 2B e 2D se mostraram mais eficazes ao passo que no lixiviado pré-tratado foi observada uma menor remoção de alcalinidade com o aumento da dose de peróxido de hidrogênio.

De maneira geral, mesmo ocorrendo remoção de alcalinidade nos tratamentos efetuados, a alcalinidade ainda se manteve elevada tanto no lixiviado bruto quanto no pré-tratado por “*air-stripping*”. Possivelmente isto representa uma demanda de oxidante, o que interfere no processo oxidativo.

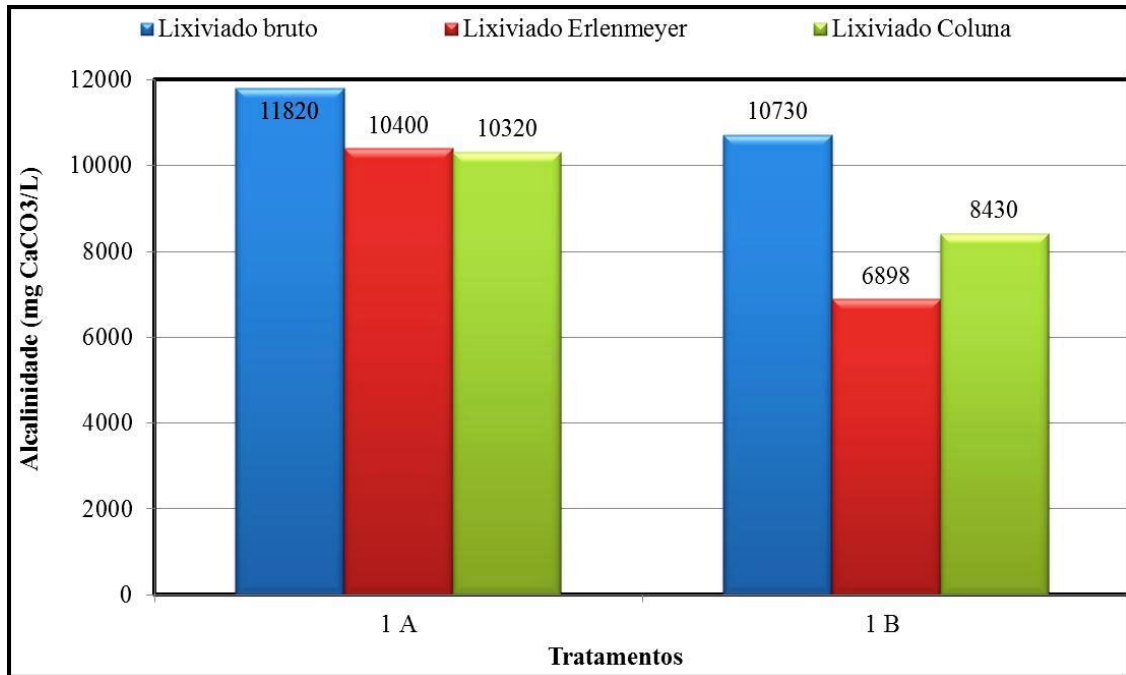


Gráfico 18 – Alcalinidade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

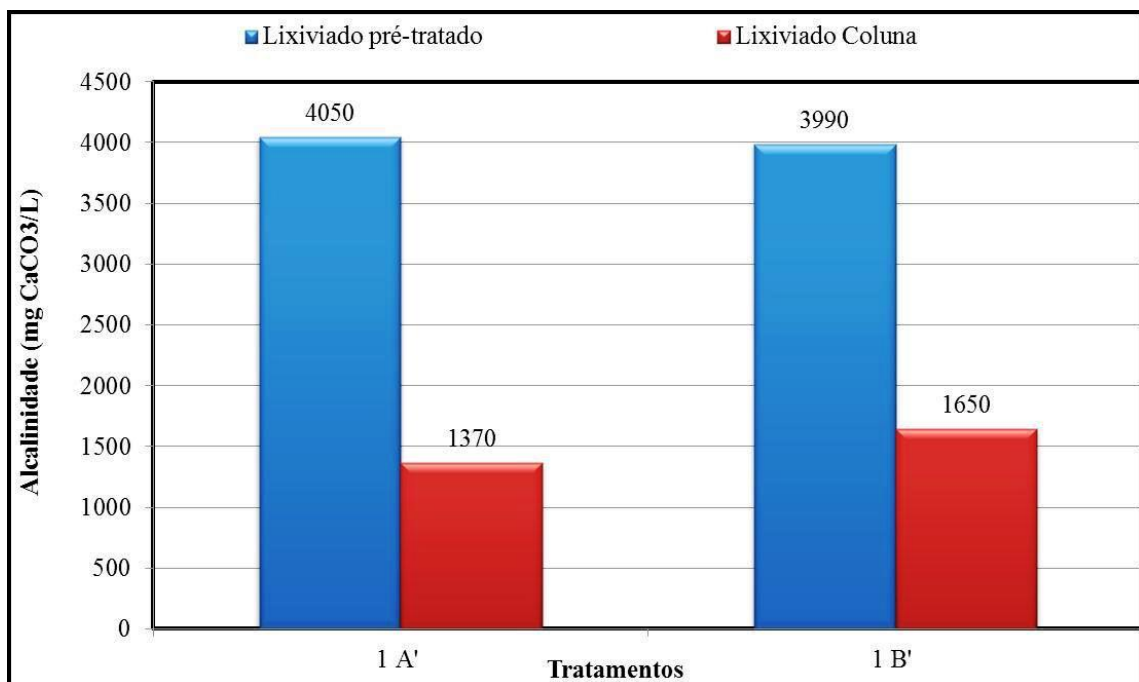


Gráfico 19 – Alcalinidade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

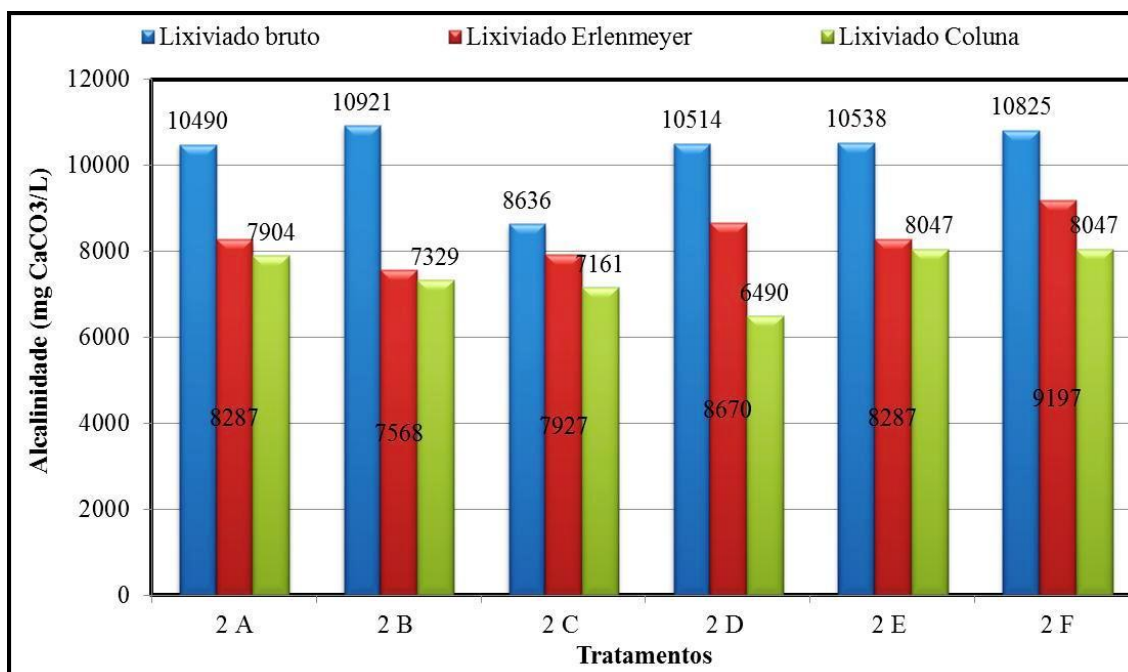


Gráfico 20 – Alcalinidade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

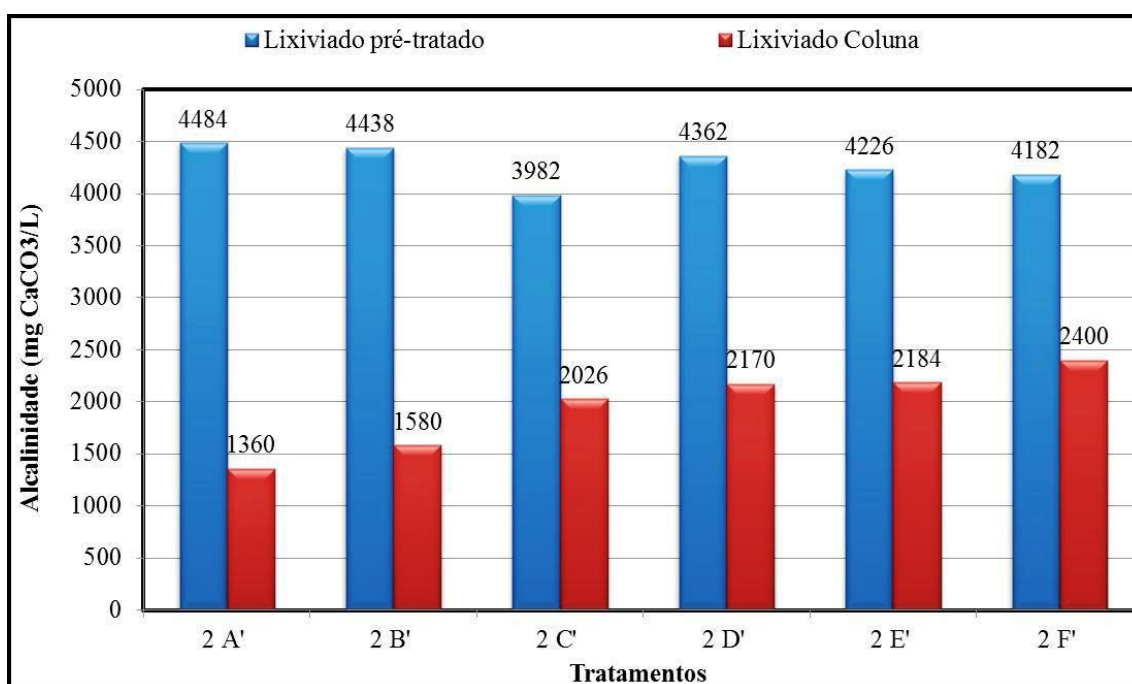


Gráfico 21 – Alcalinidade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

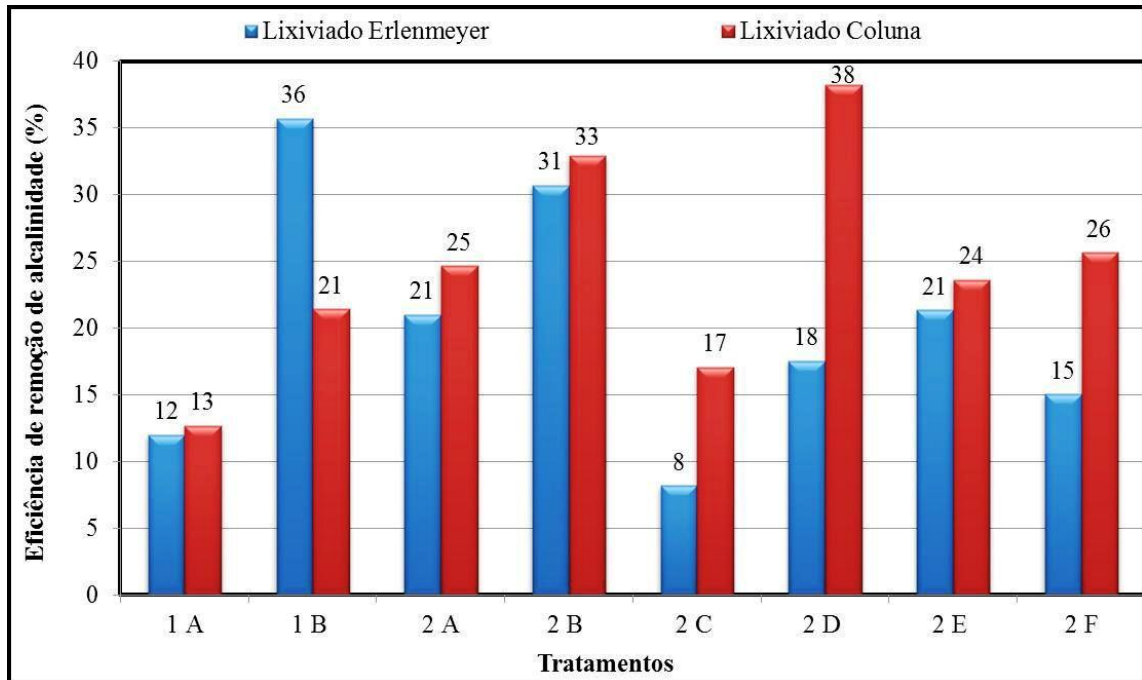


Gráfico 22 – Remoção de alcalinidade obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

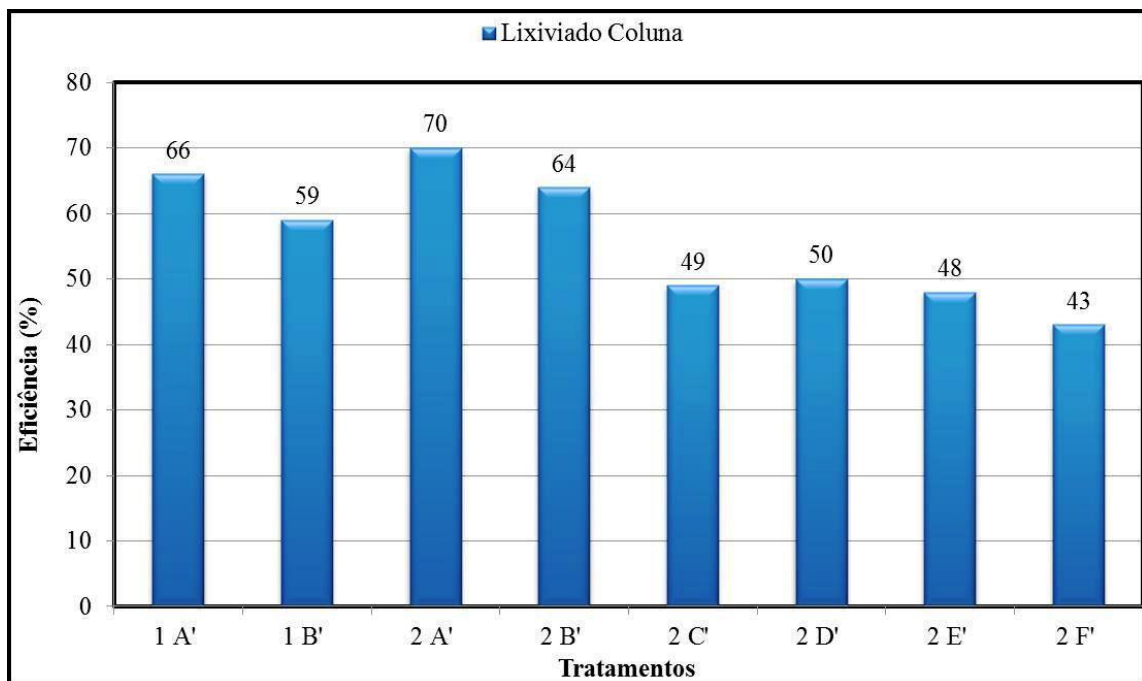


Gráfico 23 – Remoção de alcalinidade obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

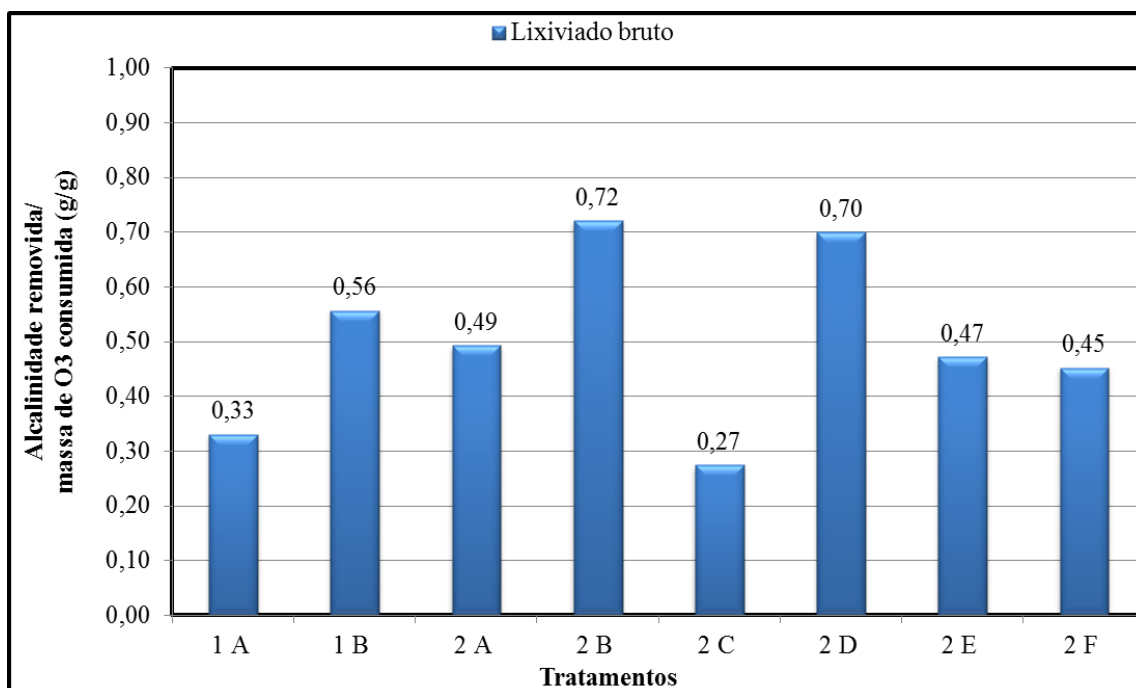


Gráfico 24 – Alcalinidade removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

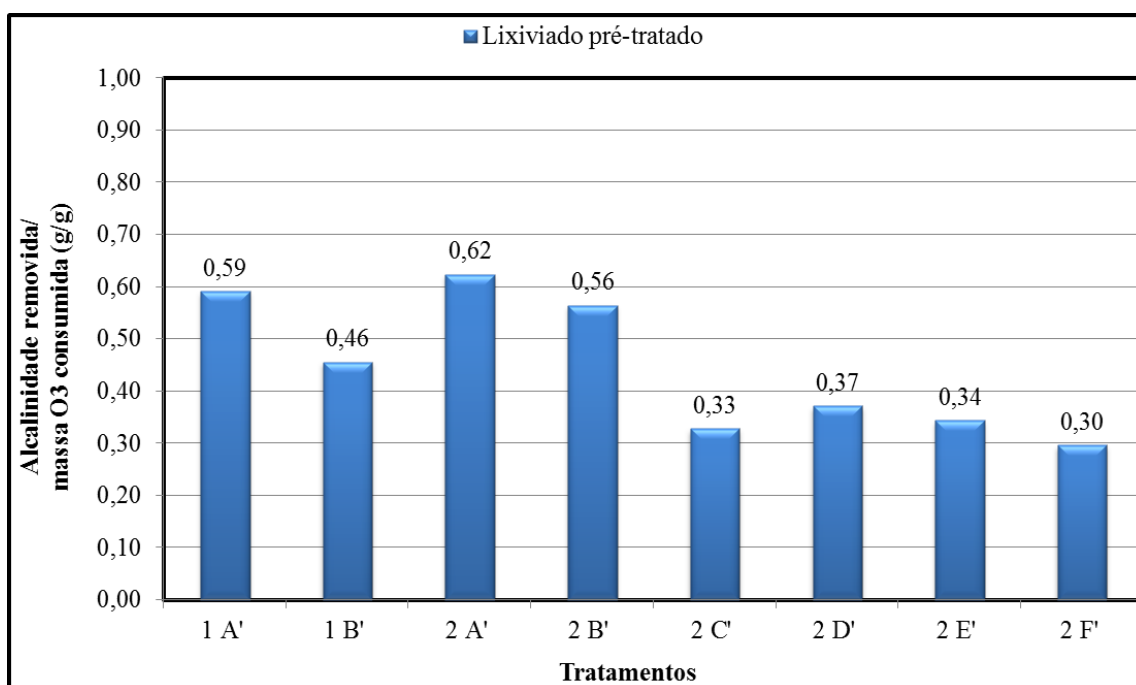


Gráfico 25 – Alcalinidade removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.3 Cloretos

Em todos os três tratamentos realizados (gráficos 26 a 33) não foi observado um comportamento linear dos íons cloreto. Nos ensaios com o lixiviado bruto, a formação de espuma e consequente condensação do lixiviado no Erlenmeyer provavelmente levaram-se a crer que poderia ter ocorrido uma remoção de íons Cl^- .

De maneira geral, notou-se que a concentração de cloretos é elevada no lixiviado bruto e no pré-tratado por “*air-stripping*” e possivelmente causa uma demanda de oxidante e interferências no processo de oxidação. Conforme será discutido no item 5.4.2.15, os íons cloreto constituem uma parcela significativa do grupo de sais que compõem os sólidos dissolvidos.

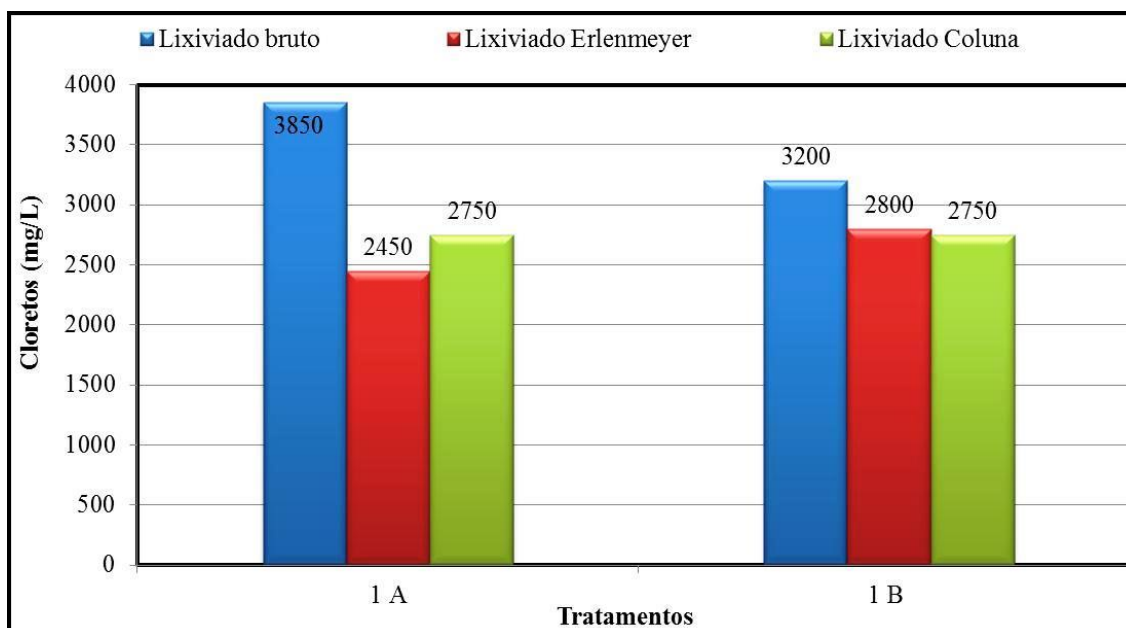


Gráfico 26 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

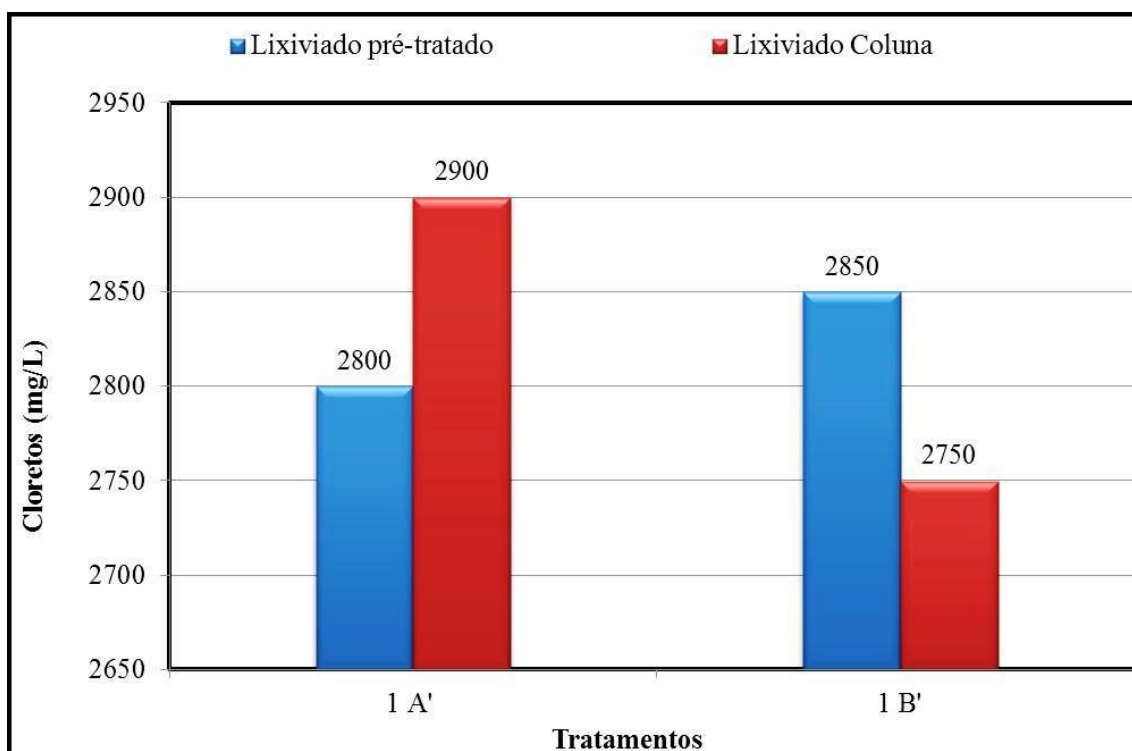


Gráfico 27 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

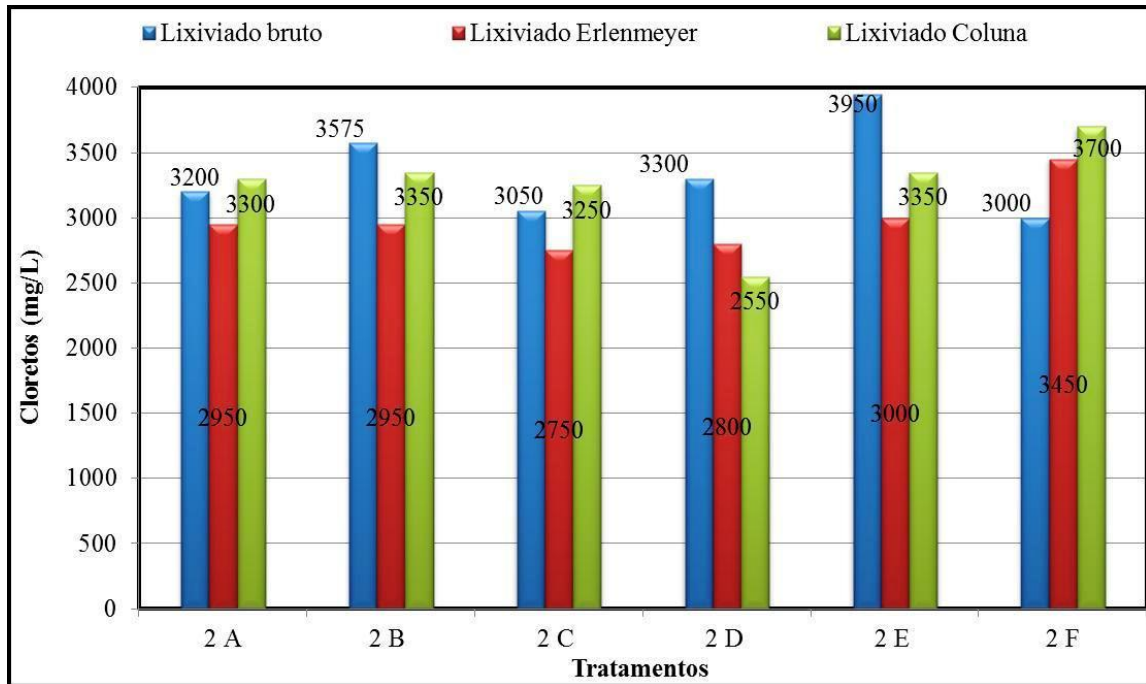


Gráfico 28 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

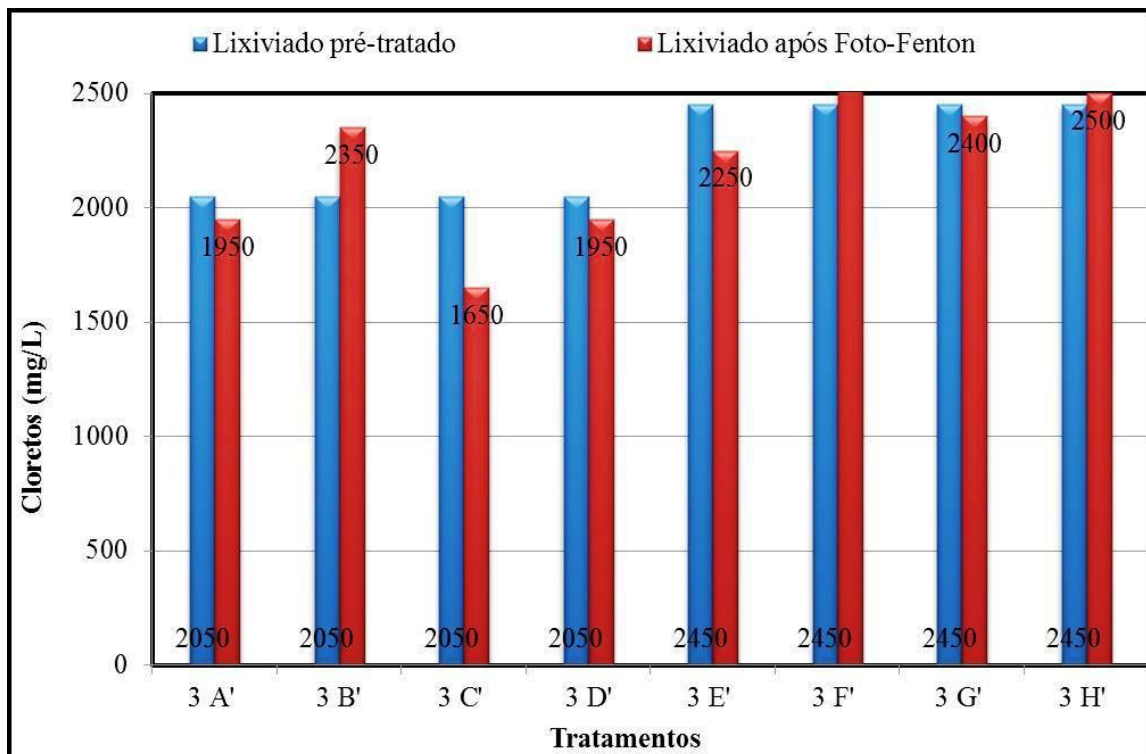


Gráfico 29 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

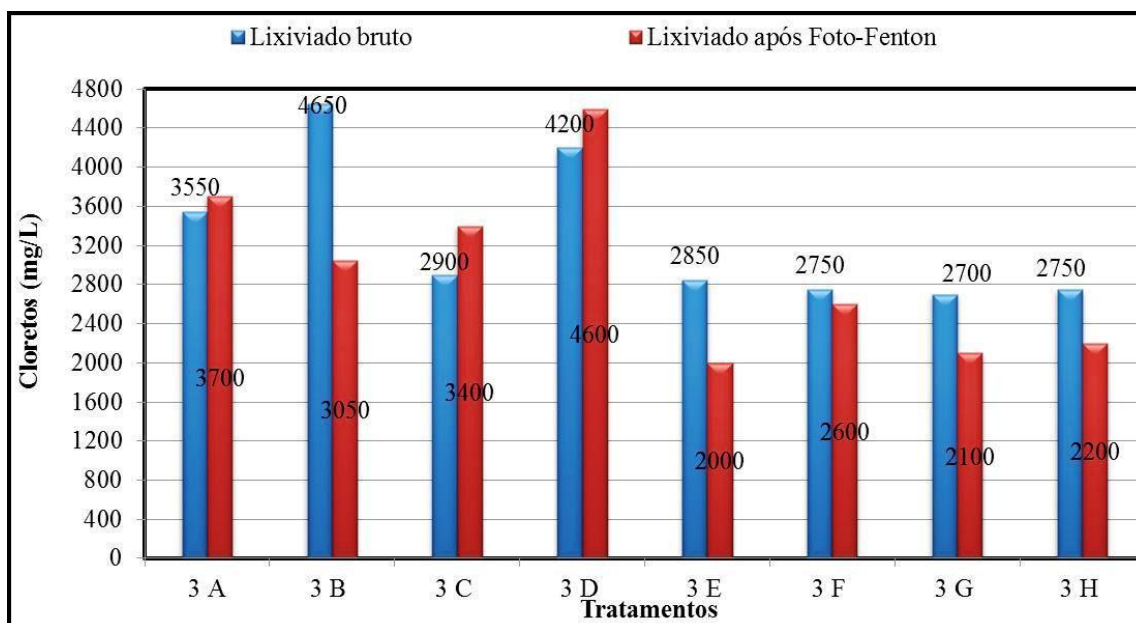


Gráfico 30 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 8.

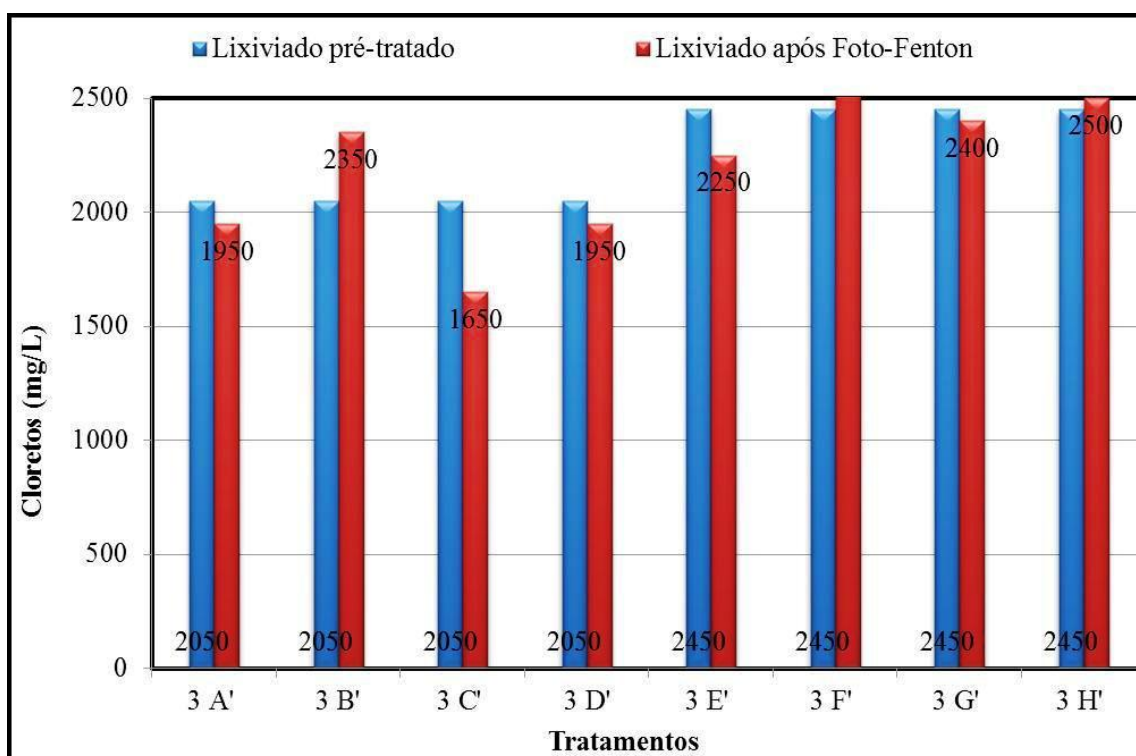


Gráfico 31 – Concentração de cloretos obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

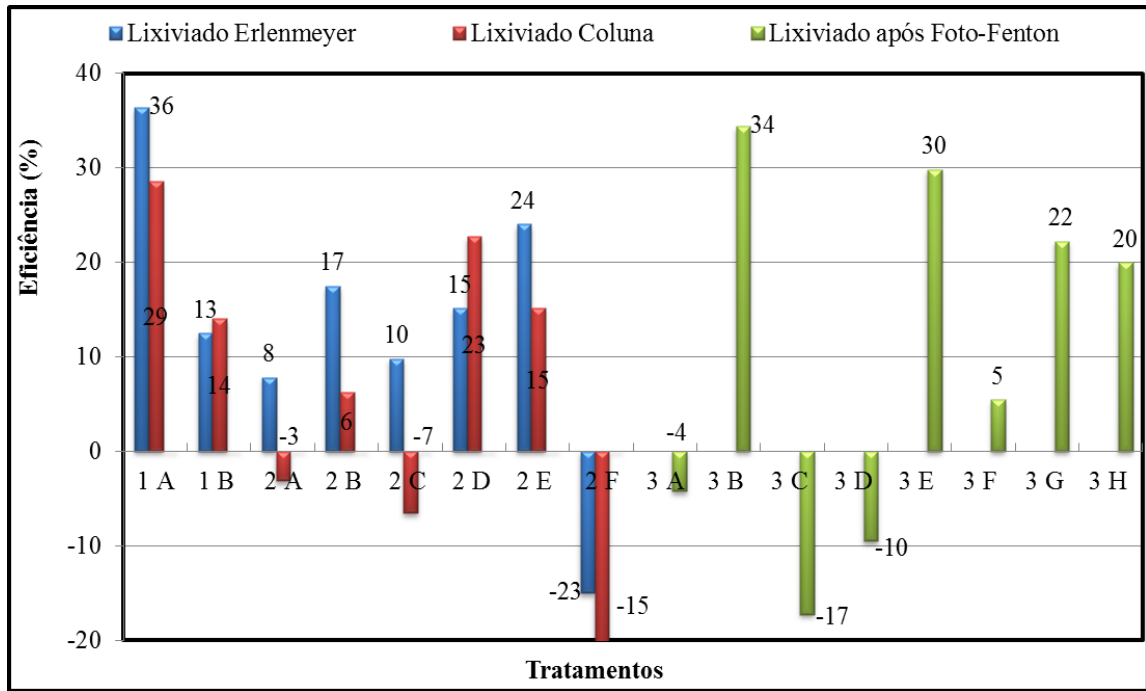


Gráfico 32 – Eficiência de remoção de cloretos obtida nos tratamentos 1,2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

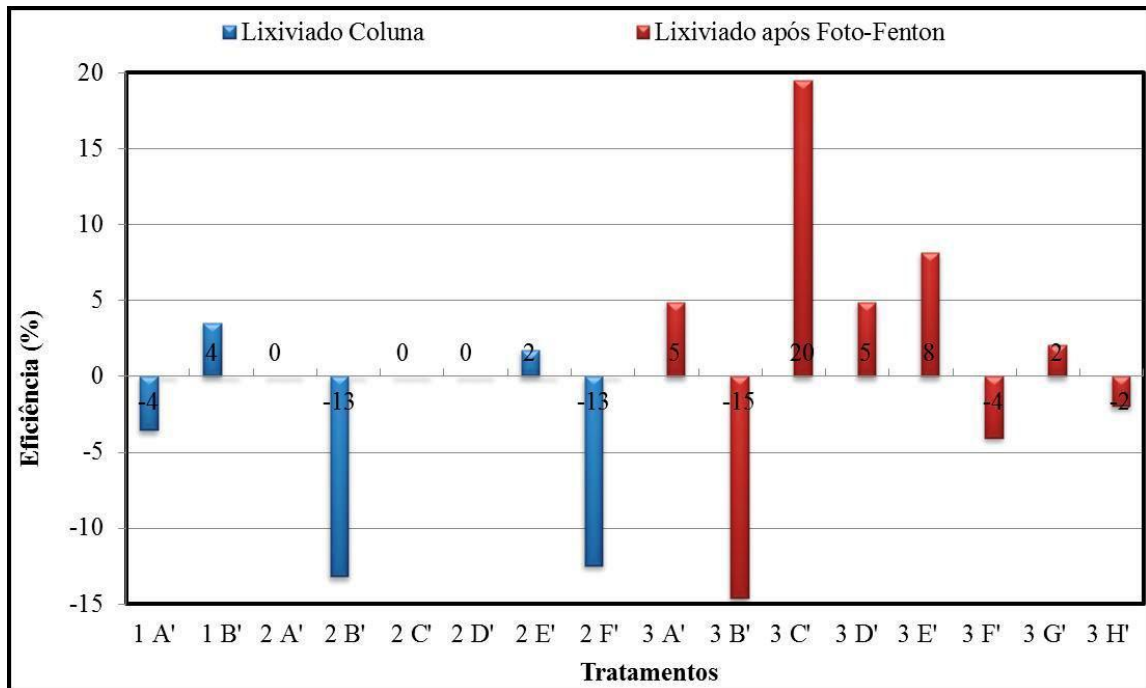


Gráfico 33 – Eficiência de remoção de cloretos obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.4 Condutividade

Com relação à condutividade, foi constatada diminuição nos valores obtidos após o tratamento 1 (gráficos 34 e 35), com ozônio apenas, nos ensaios em que se utilizou lixiviado bruto e pré-tratado. No lixiviado presente no Erlenmeyer, também ocorreu diminuição da condutividade.

No tratamento 2 (gráficos 36 e 37) ou com ozônio e peróxido de hidrogênio, averiguou-se que nos experimentos onde se utilizou o lixiviado bruto ocorreu diminuição da condutividade após os tratamentos. Já nos ensaios com lixiviado pré-tratado, apenas no tratamento 2A' houve redução no valor da condutividade.

No tratamento 3 (gráficos 38 e 39), reparou-se que em todos os experimentos com lixiviado bruto e pré-tratado houve aumento na condutividade, exceto os tratamentos 3A e 3A'. Porventura a adição de sulfato ferroso heptahidratado possivelmente colaborou para o aumento da concentração de íons no lixiviado afluente, especialmente Fe^{2+} . Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) citam o mesmo comportamento após utilizarem o processo foto-Fenton.

Conforme será apresentado no item 5.4.2.15, ocorreu também uma diminuição nos valores de sólidos dissolvidos totais (SDT) após os tratamentos 1 e 2. Logo, possivelmente a diminuição da condutividade pode estar relacionada com a diminuição dos SDT.

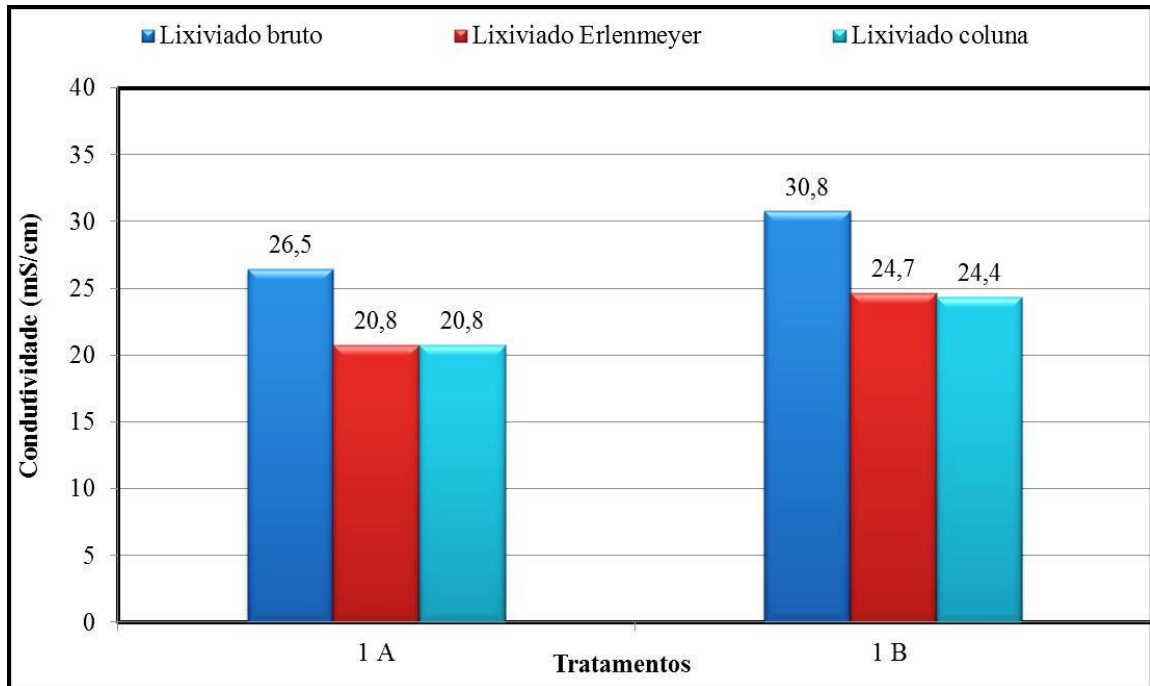


Gráfico 34 – Condutividade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

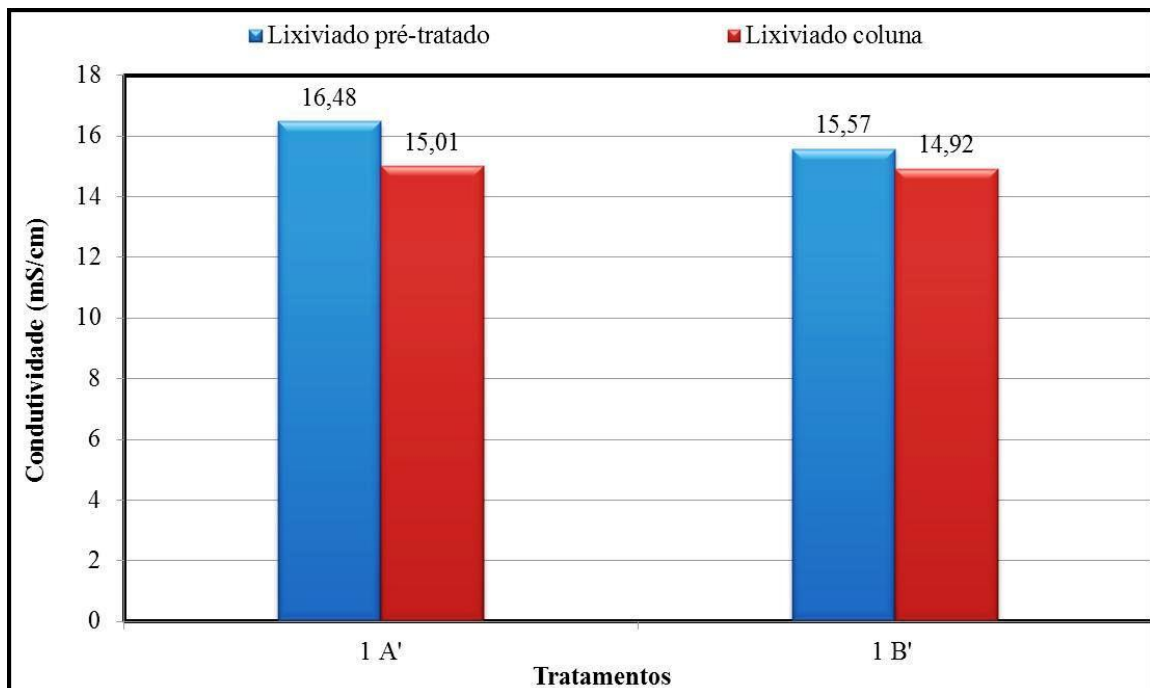


Gráfico 35 – Condutividade obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

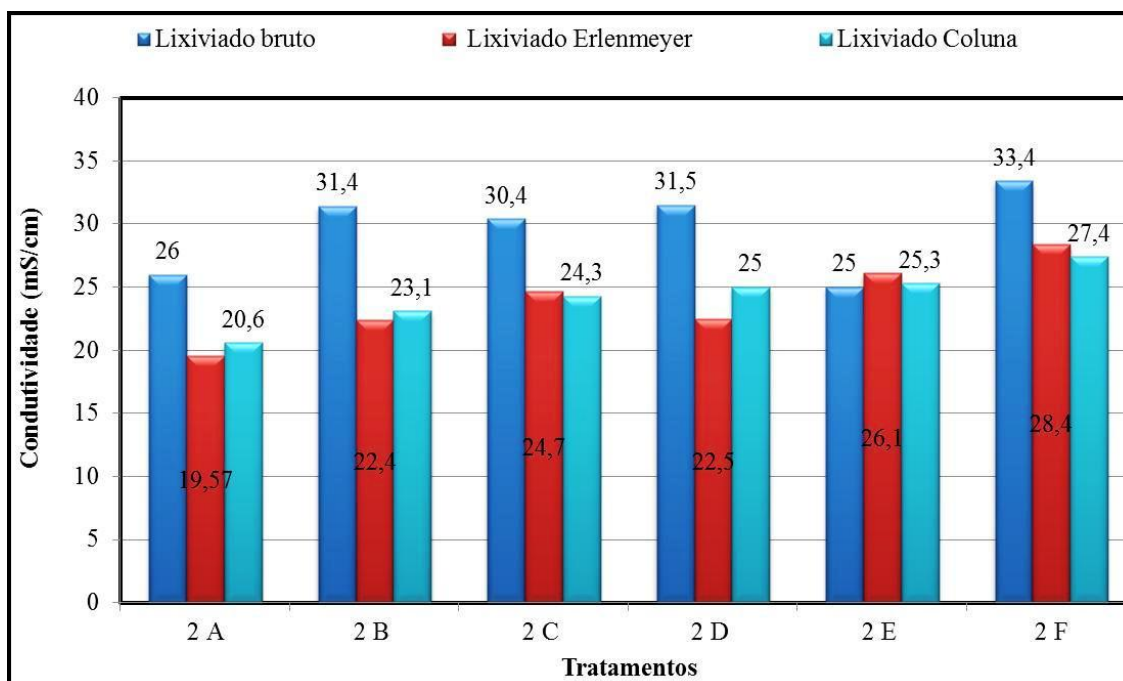


Gráfico 36 – Condutividade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

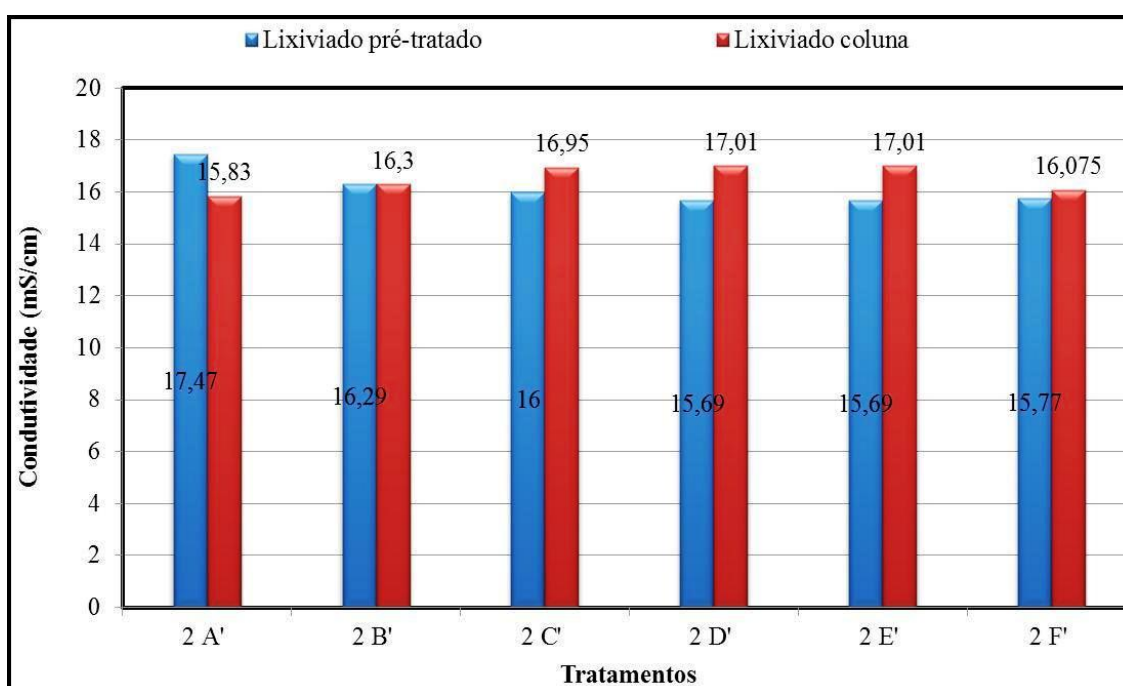


Gráfico 37 – Condutividade obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

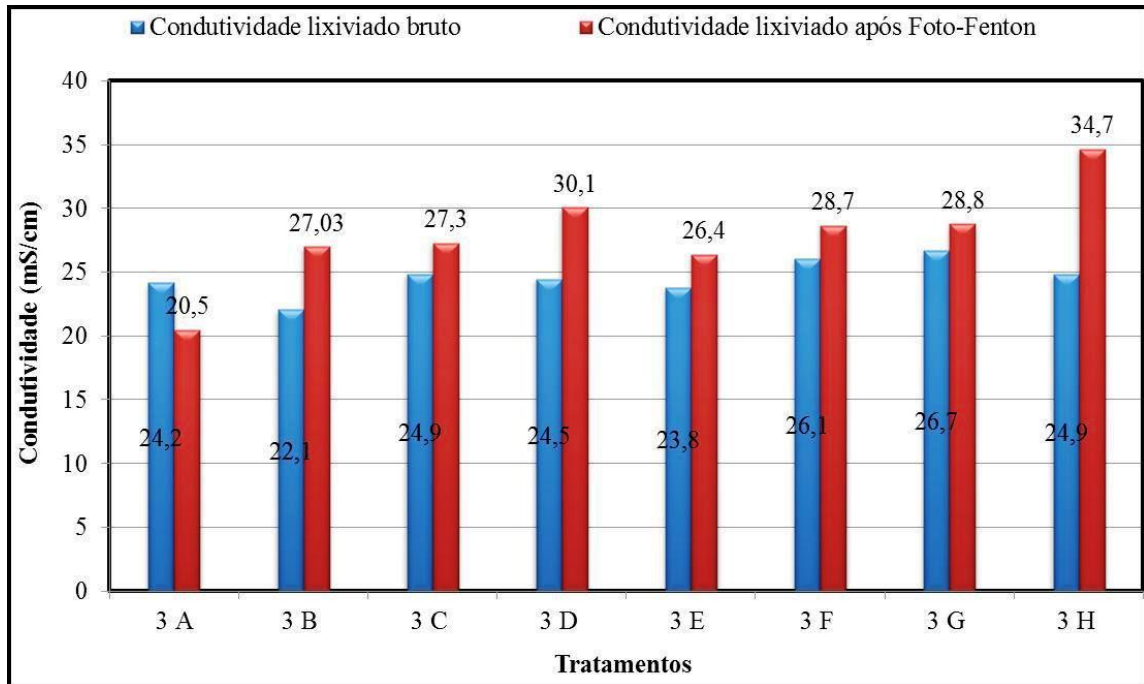


Gráfico 38 – Condutividade obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

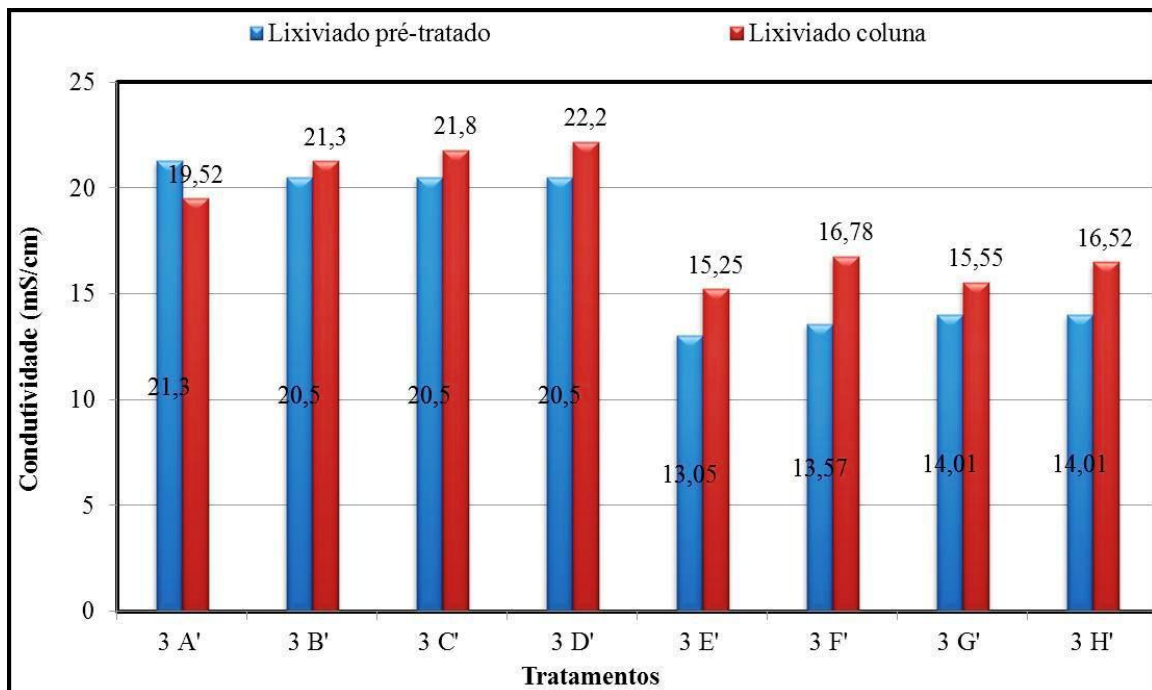


Gráfico 39 – Condutividade obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.5 Cor

Nas análises de cor, foi examinada a cor verdadeira das amostras dos afluentes e dos efluentes. Amostras centrifugadas a 3600 rpm por 30 min e filtradas em membrana de 0,45 µm foram comparadas de modo a verificar o melhor método analítico. Foi constatado que os valores obtidos para as amostras afluentes e efluentes aos POA_s não variou significativamente.

Nos tratamentos 1 e 2 (gráficos 40 a 43) atingiu-se remoção de cor superior a 90% para o lixiviado retido no Erlenmeyer e acima de 95% para o lixiviado presente na coluna de ozonização (gráfico 46). Nos experimentos com lixiviado pré-tratado por “air-stripping”, a remoção de cor também foi acima de 95% em todos os experimentos (gráfico 47).

No tratamento 3 (gráficos 44 e 45), conforme discutido no item 5.4.2, a presença de íons Fe²⁺ conferiu cor às amostras efluentes e sendo assim, a variável cor não pode ser avaliado de maneira coerente para os experimentos deste tratamento.

Pasqualini (2010) relatou eficiências de remoção de cor superior a 90% para o lixiviado bruto e 98% para o lixiviado pré-tratado por “air-stripping” nos ensaios com O₃ apenas e dose de 6g/L de ozônio. Logo, corrobora-se os resultados obtidos nesta pesquisa, que também utilizou a dose de 6 g/L.

Silva, Dezotti e Sant’ Anna Jr (2004) associaram a remoção de cor em torno de 87% nos ensaios com ozônio na dose de 3g O₃/L à clivagem e oxidação de compostos cromóforos. O aumento da remoção de cor conforme o aumento da dose de ozônio é recorrente nos trabalhos sobre ozonização em lixiviado de aterro sanitário.

As fotografias 20 a 25 apresentam os experimentos realizados nesta pesquisa com relação à comparação colorimétrica dos afluentes e efluentes nos tratamentos 1, 2 e 3.

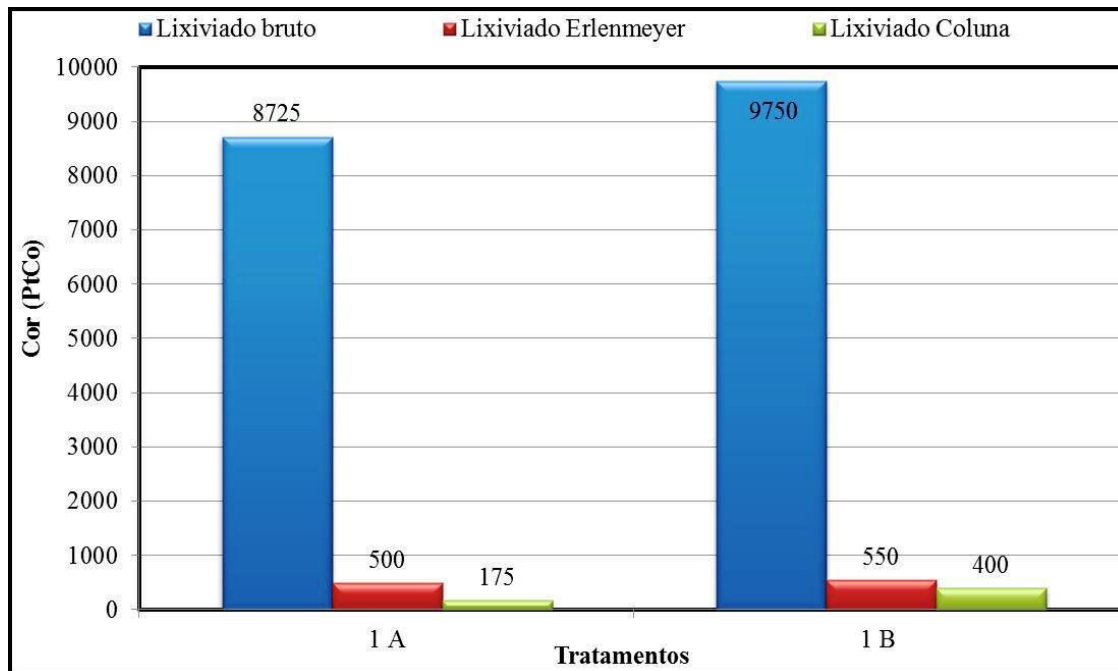


Gráfico 40 – Cor obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

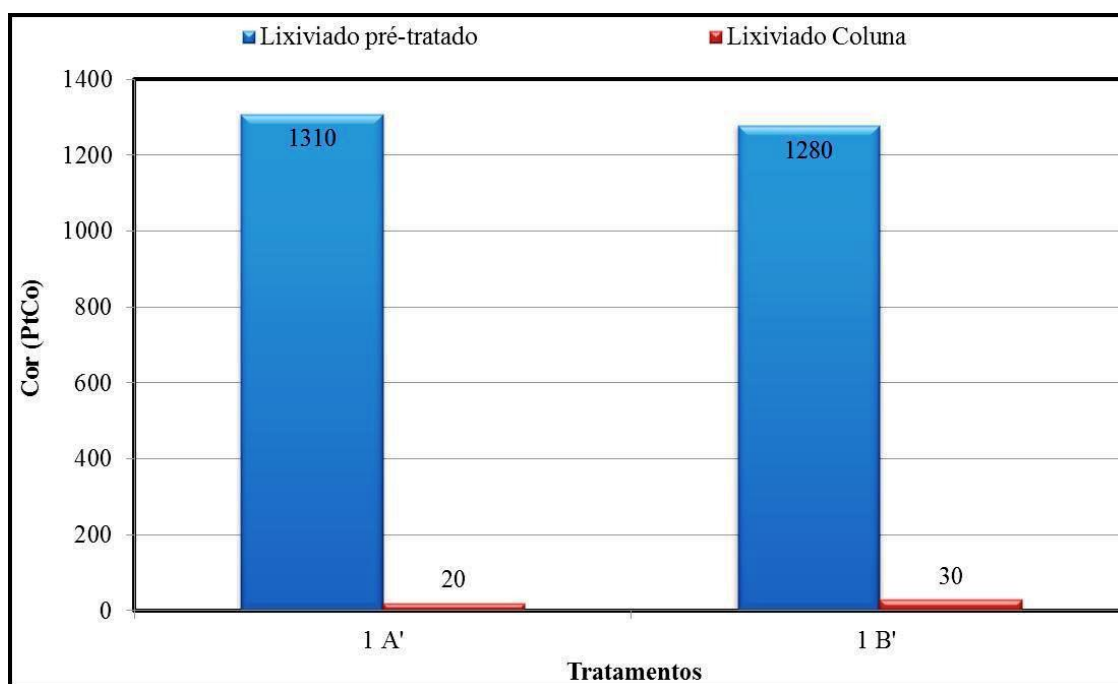


Gráfico 41 – Cor obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

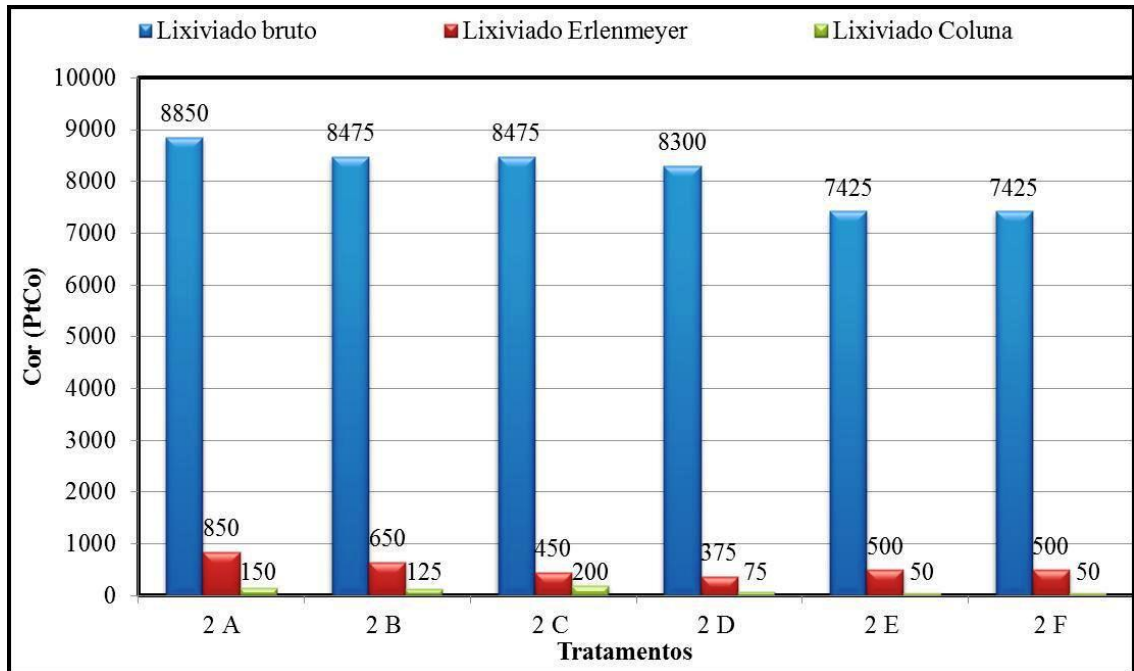


Gráfico 42 – Cor obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

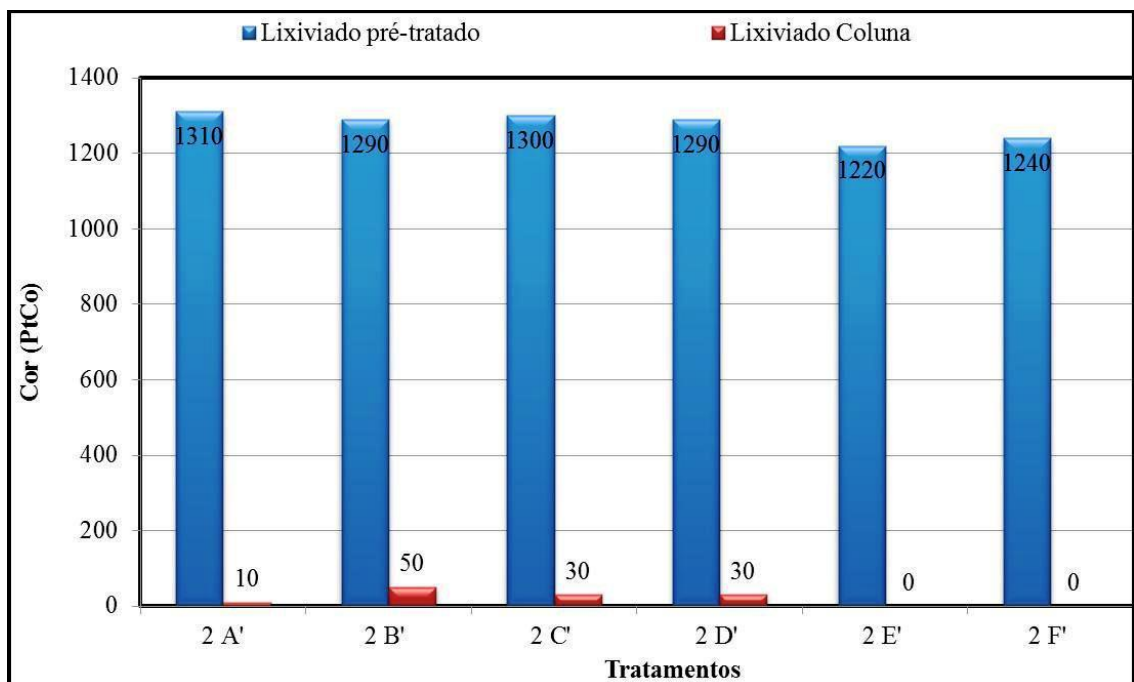


Gráfico 43 – Cor obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

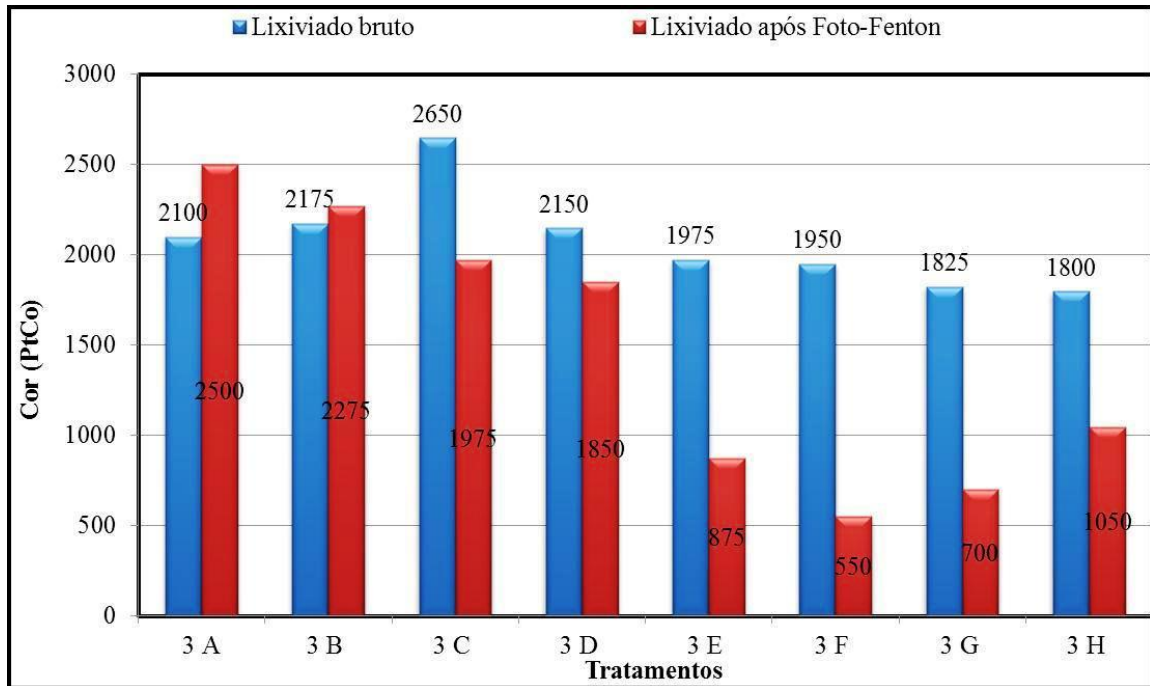


Gráfico 44 – Cor obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

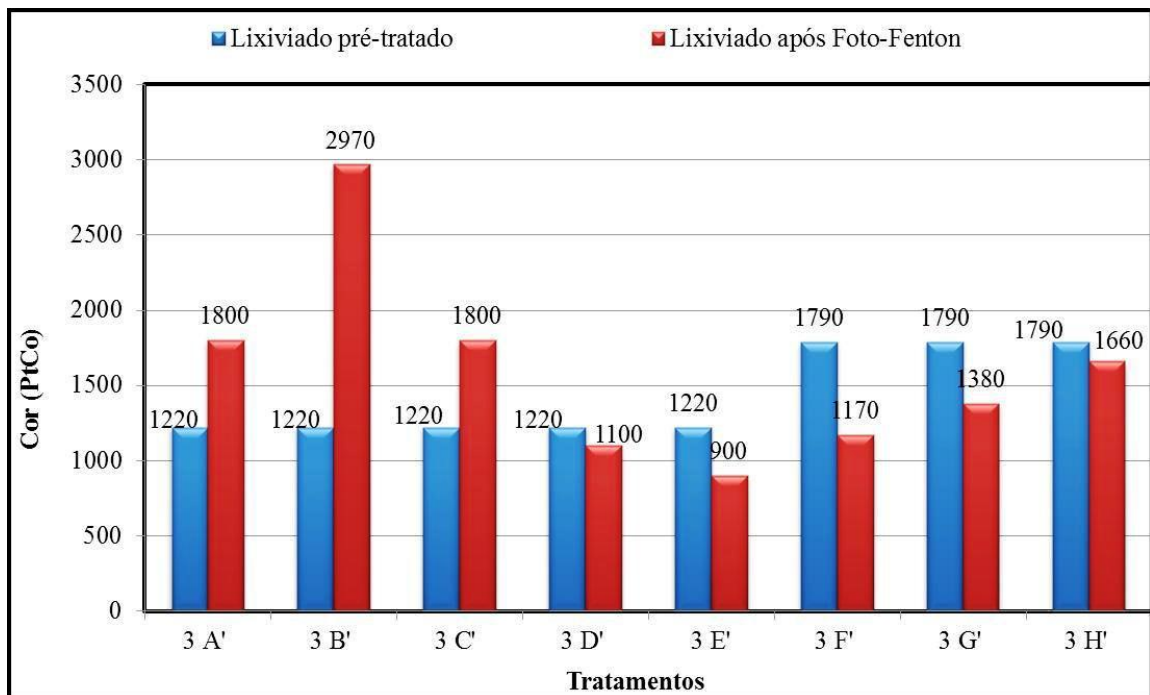


Gráfico 45 – Cor obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

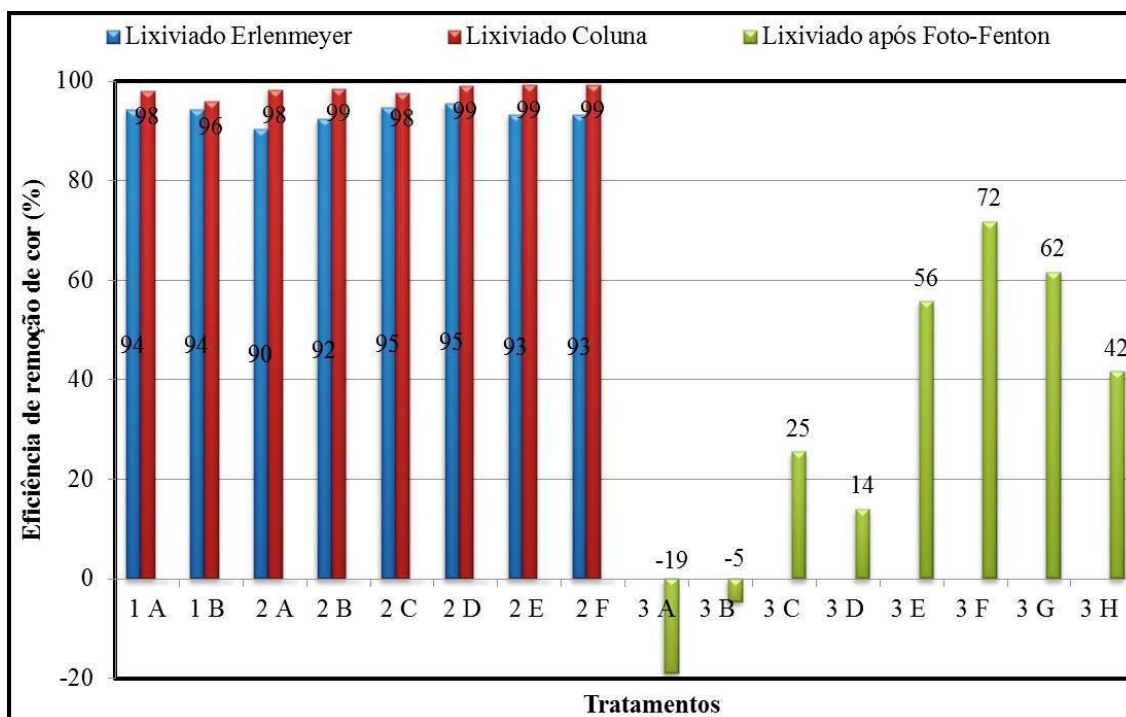


Gráfico 46 – Eficiência de remoção de cor obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

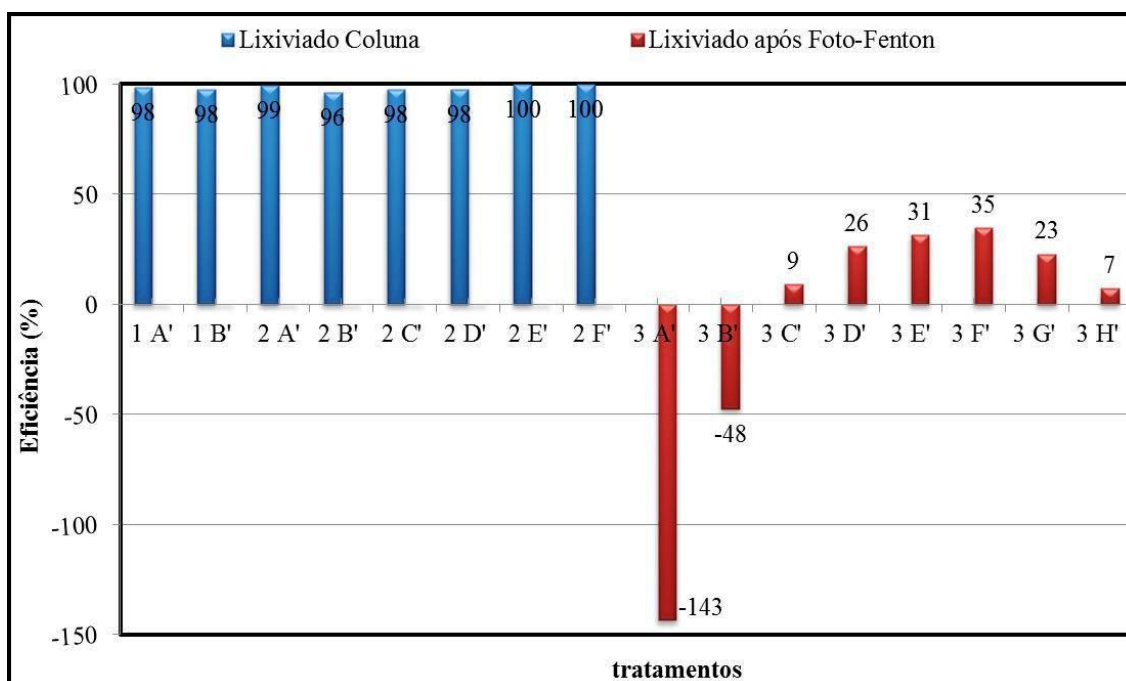


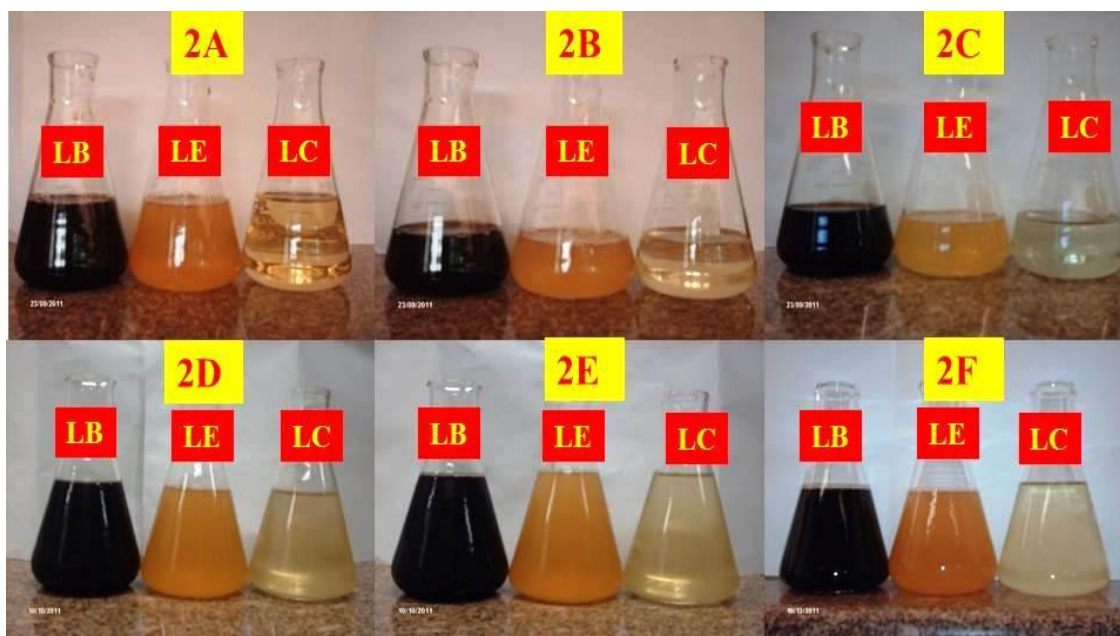
Gráfico 47 – Eficiência de remoção de cor obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.



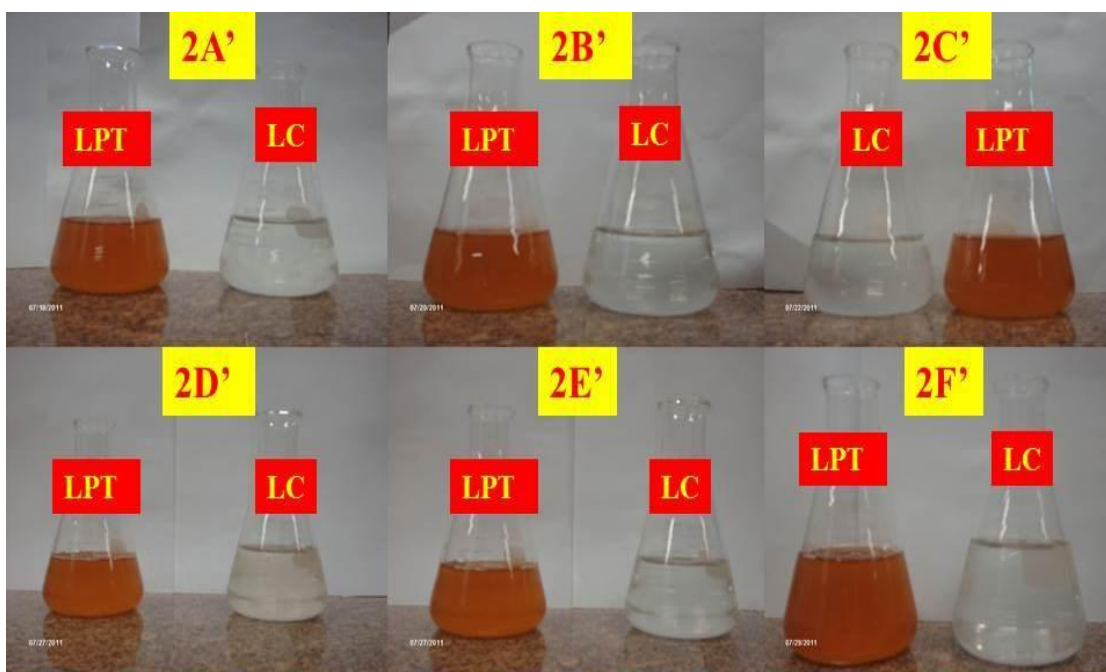
Fotografia 20– Tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. (LB) lixiviado bruto; (LE) lixiviado Erlenmeyer e (LC) lixiviado coluna.



Fotografia 21– Tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. (LPT) lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” acidificado; (LC) lixiviado coluna.



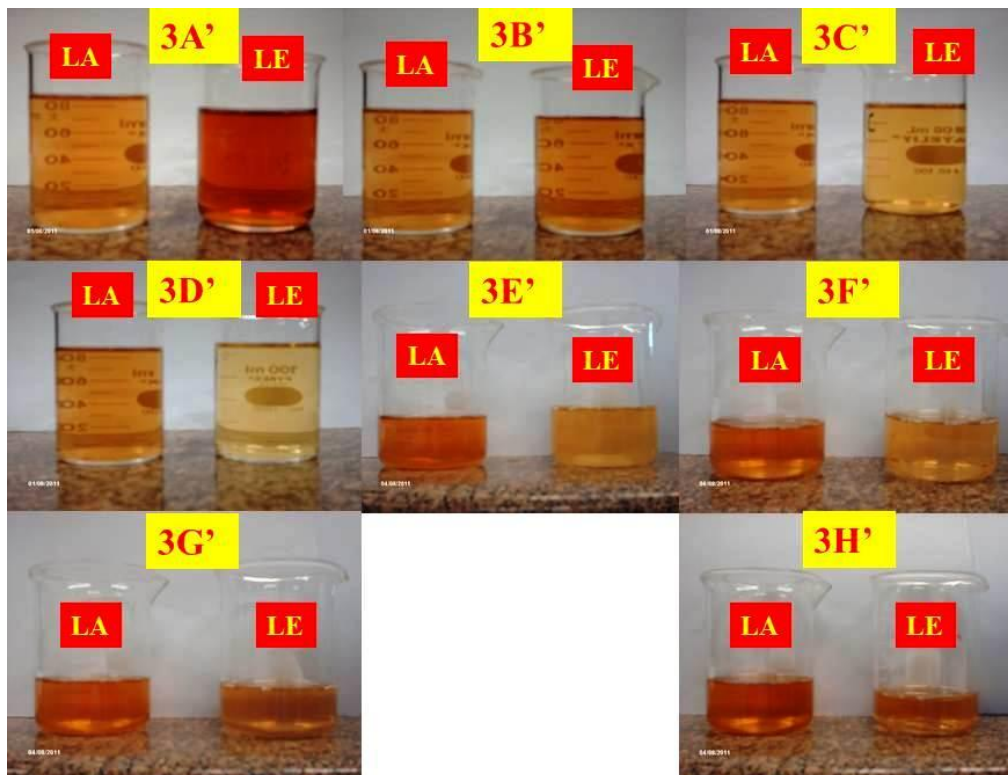
Fotografia 22– Tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. (LB) lixiviado bruto; (LE) lixiviado Erlenmeyer e (LC) lixiviado coluna.



Fotografia 23– Tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. (LPT) lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” acidificado; (LC) lixiviado coluna.



Fotografia 24– Tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. (LA) lixiviado afluente ao tratamento 3; (LE) lixiviado efluente ao tratamento 3.



Fotografia 25– Tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. (LA) lixiviado afluente ao tratamento 3; (LE) lixiviado efluente ao tratamento 3.

5.4.2.6 *Carbono Orgânico Total (COT)*

A análise de COT foi feita para amostras brutas e solúveis afluentes e efluentes aos POA_s. Entretanto, no ensaio 2F e no tratamento 3 aplicados ao lixiviado bruto, somente as amostras solúveis foram analisadas. As amostras solúveis diferem das amostras brutas, pois foram filtradas em membrana de 0,45 µm antes da realização das análises.

Com relação à metodologia utilizada, a determinação do COT foi feita conforme descrito por Voguel et al (2000). Inicialmente, foi determinado o carbono orgânico e inorgânico, através da leitura da amostra bruta ou solúvel. Em uma segunda leitura foi feito o pré-borbulhamento com gás inerte destas amostras e determinado o carbono inorgânico e orgânico não volátil. Por fim, uma terceira leitura foi efetuada com pré-borbulhamento e acidificação (com HCl a pH 2) destas amostras para determinação do carbono orgânico não volátil. Logo, o COT era obtido subtraindo-se a 2ª leitura da 3ª, e posteriormente da 1ª leitura.

Entretanto, no experimento 2F e no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto foi feita apenas a 3ª leitura e destarte, ou seja, a determinação do carbono orgânico não volátil dissolvido.

No tratamento 1 com ozônio apenas (gráficos 48 e 49) a massa removida de COT por massa de ozônio consumida foi maior nos tratamentos com lixiviado bruto (gráfico 56) em comparação ao lixiviado pré-tratado (gráfico 57). Entretanto, o ensaio que obteve maior sucesso considerando-se as amostras brutas foi o ensaio 1B (0,16 g/g), ao passo que dentre as amostras solúveis o ensaio 1A (0,10 g/g) foi o mais efetivo.

Uma observação importante cabe à análise das amostras solúveis, onde se constatou que as leituras foram inferiores a das amostras brutas, refletindo em uma eficiência de remoção e massa de COT menores. Possivelmente pode ter ocorrido retenção de compostos com carbono no processo de filtração, e esta pode ser significativa.

Pasqualini (2010), ao utilizar a dose de 6,0 g/L de ozônio (produção em 100%), obteve em torno de 35% de remoção de COT para o lixiviado bruto e 40% para o lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. A autora relatou que a eficiência de remoção de COT foi maior para o lixiviado bruto em doses de O₃ menores, enquanto para o lixiviado pré-tratado o aumento da dose de O₃ possivelmente eleva a remoção de COT. Associa-se a isto a maior concentração de substâncias facilmente oxidáveis pelo ozônio no lixiviado bruto. Ao se

comparar os resultados da autora com os da presente pesquisa, que utilizou a mesma dose de 6g/L, verifica-se bastante similaridade.

No tratamento 2, que empregou ozônio e peróxido de hidrogênio (gráficos 50 e 51), a remoção da massa de COT por massa de ozônio consumida foi superior em todos os ensaios com lixiviado bruto (gráfico 56) quando contraposto aos experimentos com lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”(gráfico 57). Confrontando os ensaios com produção de O₃ em 80 e 100% aplicados ao lixiviado bruto, observou-se que o aumento da dose de H₂O₂ acresceu a massa removida de COT quando se utilizou 80% O₃, à medida que se notou o oposto nos ensaios com 100% O₃. O ensaio com maior massa removida de COT por massa consumida de ozônio foi o 2C (0,24 g/g) para as amostras brutas e o ensaio 2B (0,14 g/g) para as amostras solúveis.

Quanto à comparação das amostras brutas e solúveis, averiguou-se conduta semelhante ao tratamento 1.

É importante destacar que a análise por remoção de COT apenas leva a crer que o pré-tratamento por “*air-stripping*” foi mais efetivo que o tratamento aplicado ao lixiviado bruto, visto que a remoção de COT apresentou-se superior. Todavia, ao se considerar o lixiviado presente no Erlenmeyer nos ensaios com lixiviado bruto e a massa de ozônio consumida, demonstra-se que estes obtiveram maior êxito. Isto é importante, pois o sistema como um todo é considerado na análise, obtendo-se uma melhor acurácia na avaliação dos resultados.

A utilização do H₂O₂ combinado com o ozônio tinha o propósito de aumentar a geração de radicais ·OH. Contudo, o excesso de H₂O₂ atua como inibidor dos radicais hidroxilas. Por conseguinte, o aumento no tempo de contato nos ensaios com produção de 80% possivelmente contribuiu para o consumo do peróxido, ao passo que nos ensaios com produção de O₃ em 100%, conforme se constatou no ensaio 2F, o peróxido não foi totalmente consumido.

Tizaoui et al (2007) notaram que com relação ao COT, houve maior remoção de matéria orgânica para o sistema O₃/H₂O₂ em comparação ao O₃ apenas.

No tratamento 3 ou por foto-Fenton (gráficos 52 e 53), os ensaios com lixiviado bruto alcançaram uma remoção máxima de 74% no tratamento 3B (gráfico 54), enquanto no lixiviado pré-tratado a maior remoção se deu nas mesmas condições (3B') com 37% (gráfico 55). Portanto, a razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] igual a 2 foi considerada a mais efetiva quanto à remoção de COT. Assim, corrobora-se os diversos trabalhos na literatura que avaliaram a melhor razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] para o processo Foto-Fenton em torno de 1,5 a 2 para remoção de COT.

Conforme será demonstrado no item 5.4.2.14, após os tratamentos houve formação de sólidos sedimentáveis que possivelmente está associado à remoção de matéria orgânica por coagulação e precipitação química.

Com relação ao processo foto-Fenton, é notório que a radiação UV pode promover uma foto-descarboxilação dos carboxilatos de ferro formados durante o processo de coagulação após inserção dos sais de ferro, além de promover, pela fotólise, a redução dos íons férrico a ferroso incrementando a geração de radicais hidroxila (HERMOSILLA, CORTIJO, HUANG, 2009).

Diante do exposto, possivelmente durante o processo de alcalinização no pré-tratamento por “air-stripping”, a adição de cal comercial promoveu a precipitação química no lixiviado bruto, e conseqüentemente a remoção de compostos. Portanto, ao se aplicar o processo foto Fenton no lixiviado pré-tratado, o $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionado porventura não formou carboxilatos de ferro. Isto explicaria talvez a maior eficiência do processo foto-Fenton aplicado ao lixiviado bruto quando confrontado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

Silva et al (2006) relatam que o processo foto-Fenton é mais efetivo que o processo por Fenton apenas, pois a fração mais facilmente degradável da matéria orgânica é totalmente degradada no processo e os compostos refratários podem ser totalmente ou parcialmente degradados, dependendo das características do lixiviado.

Tizaoui et al (2007) notaram que com relação ao COT, houve maior remoção de matéria orgânica para o sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em comparação ao O_3 apenas.

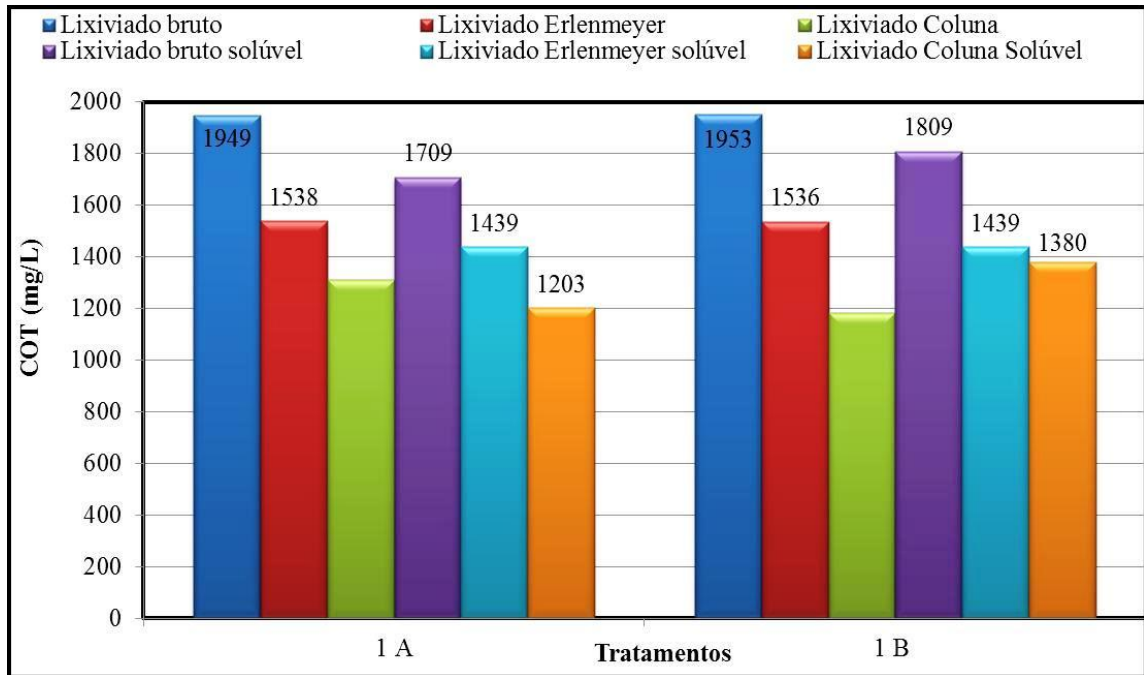


Gráfico 48 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

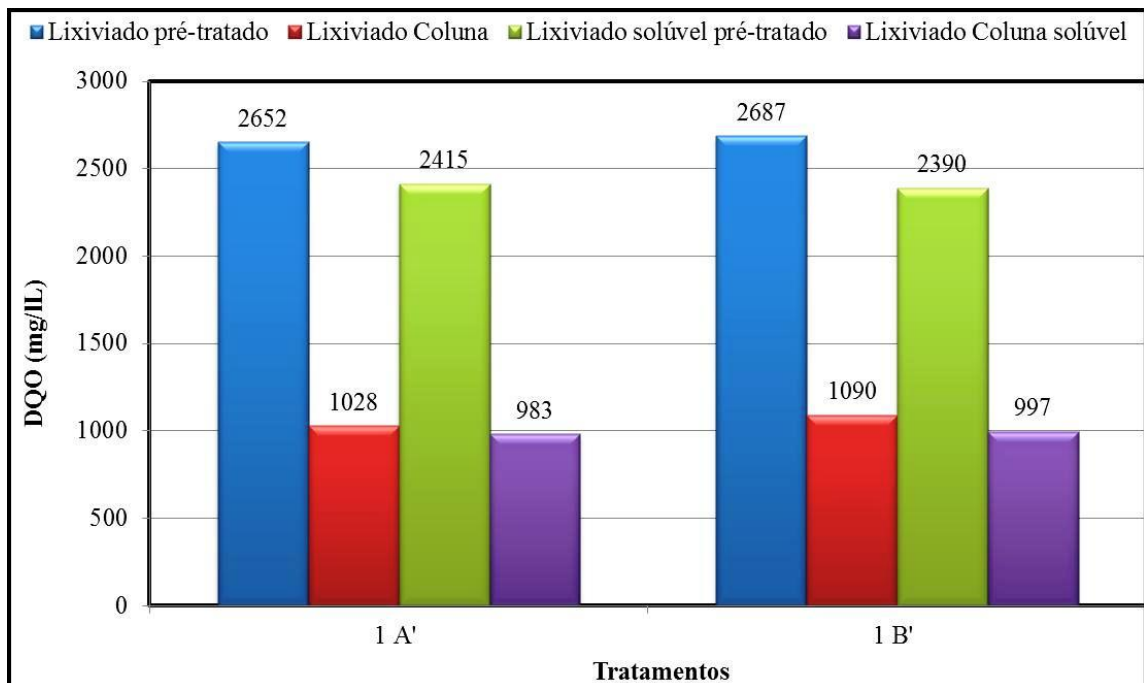


Gráfico 49 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

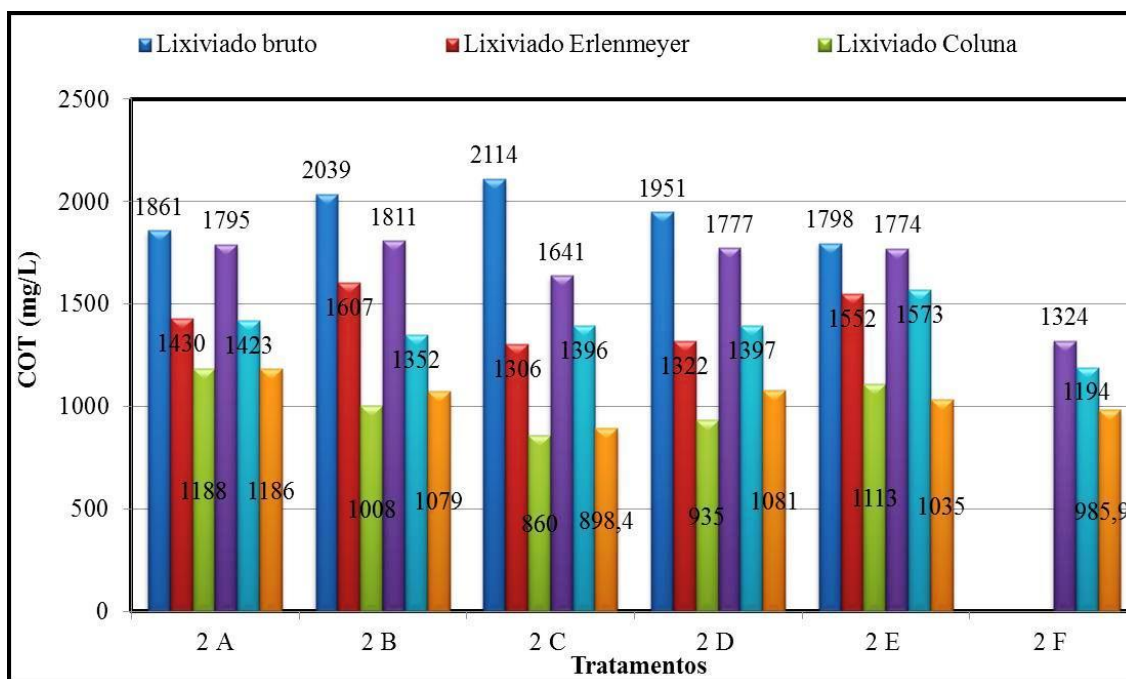


Gráfico 50 – COT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

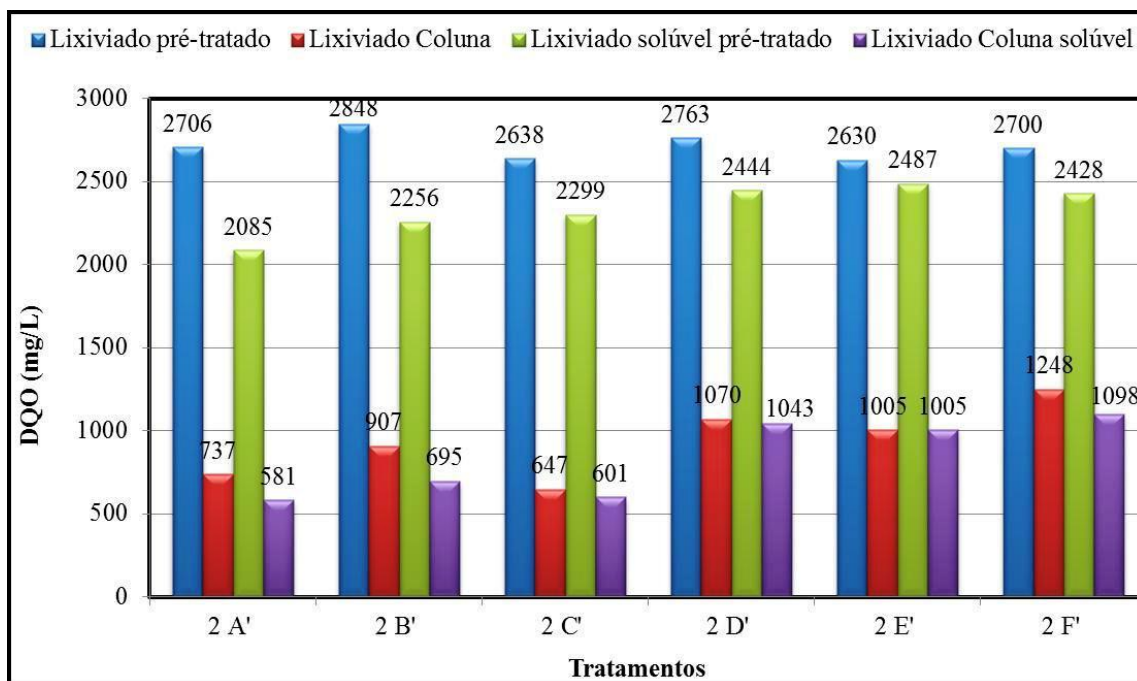


Gráfico 51 – COT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

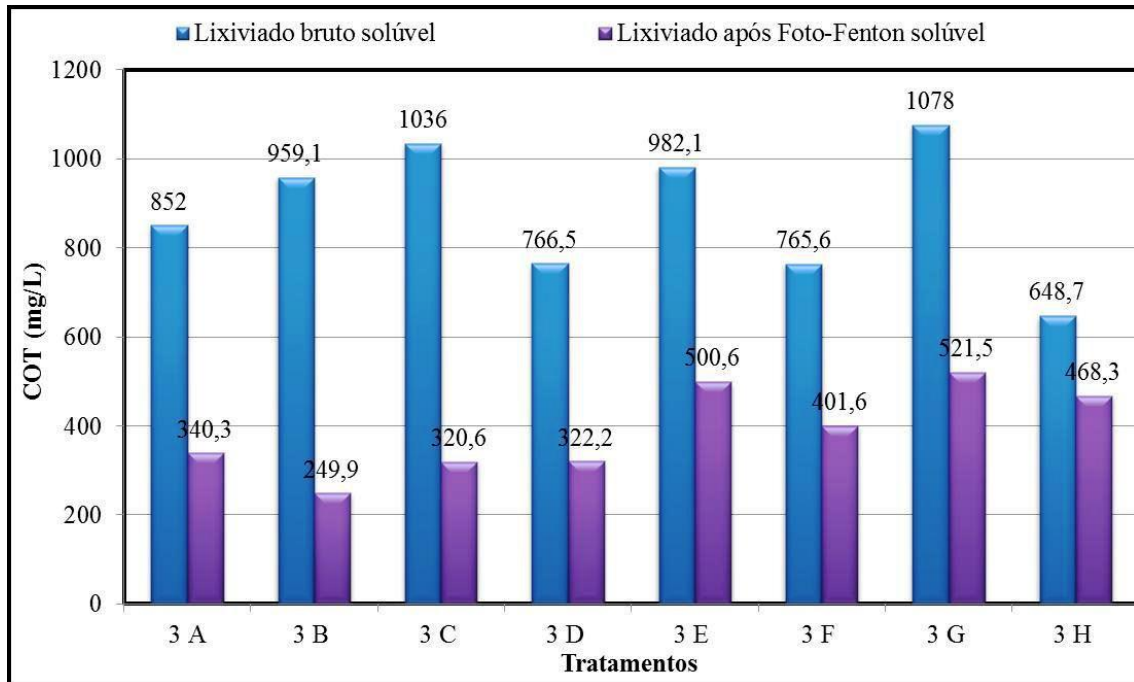


Gráfico 52 – COT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

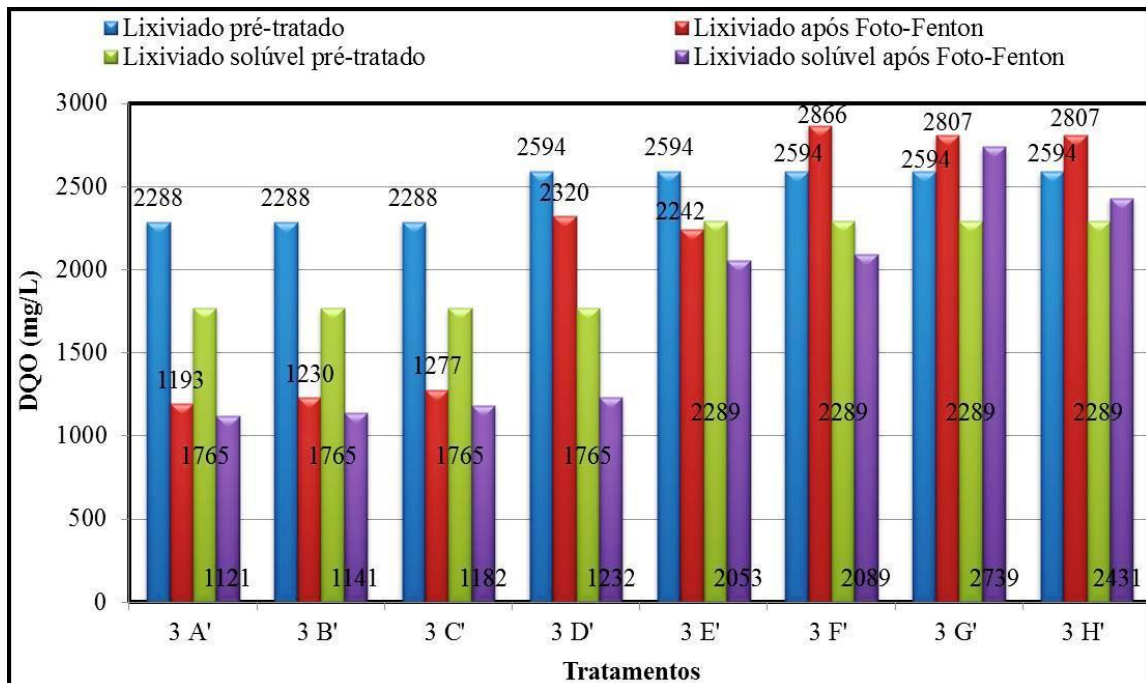


Gráfico 53 – COT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

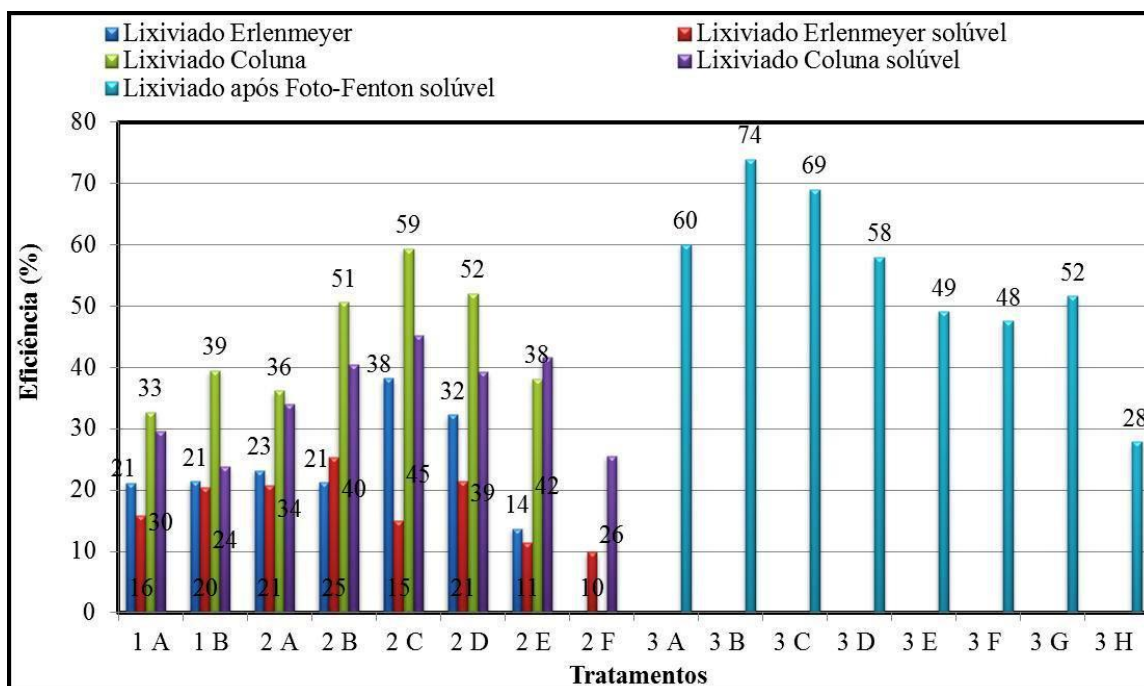


Gráfico 54 – Eficiência de remoção de COT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

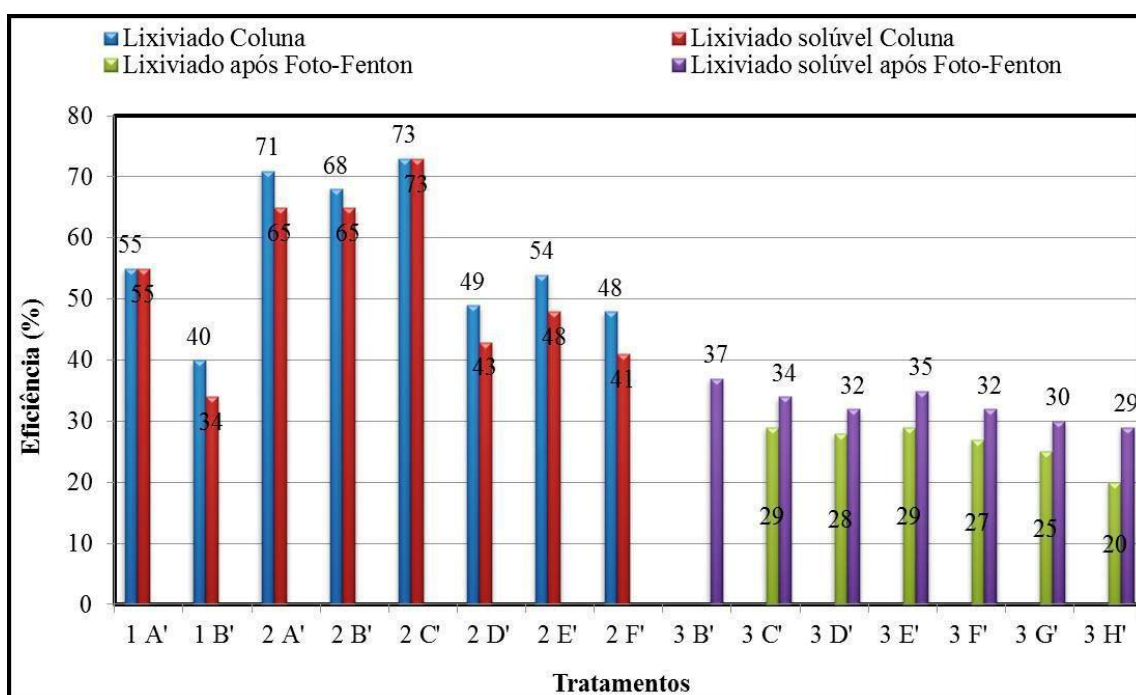


Gráfico 55 – Eficiência de remoção de COT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

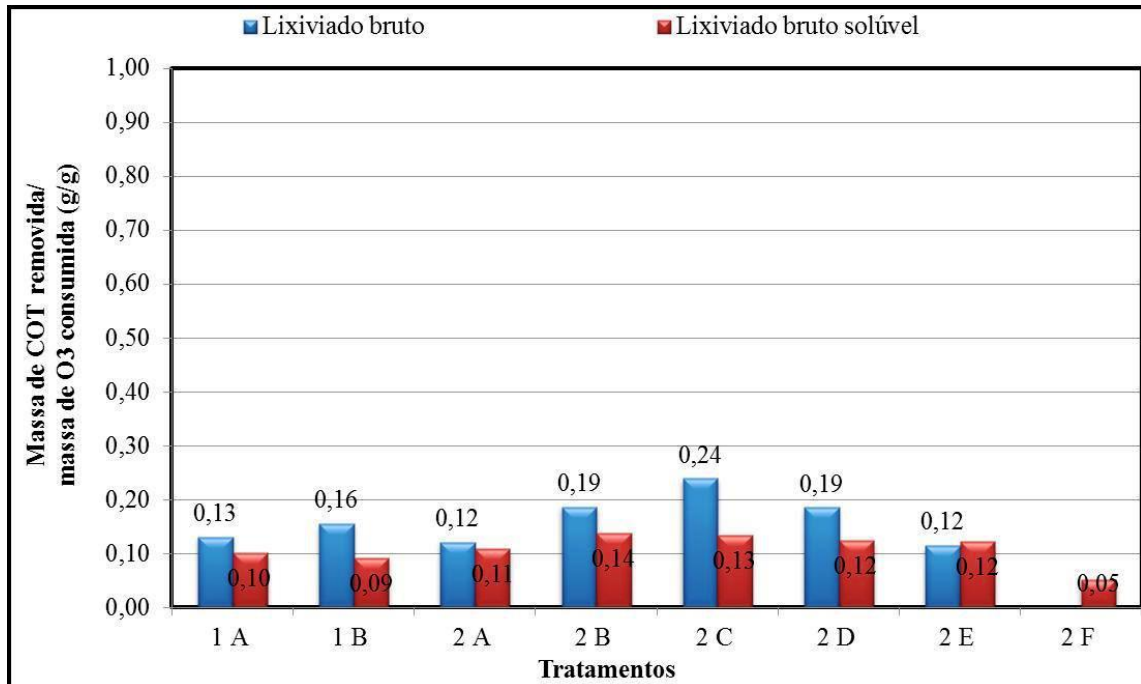


Gráfico 56 – Massa de COT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

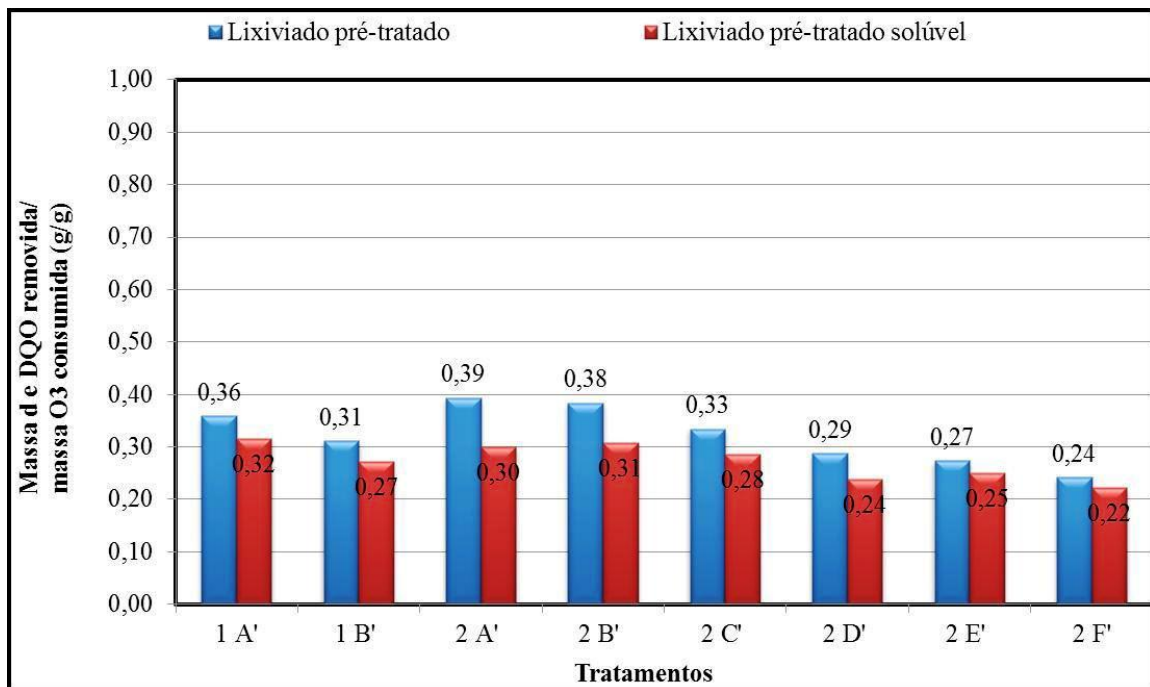


Gráfico 57 – Massa de COT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Todas as análises de DQO foram feitas em triplicata. As amostras brutas após aplicação dos POA_s apresentaram valores de remoção de DQO superiores às amostras solúveis após aplicação dos POA_s, especialmente quando se utilizou o lixiviado bruto. Nos ensaios com lixiviado pré-tratado, de maneira geral, os valores obtidos não variaram significativamente. Este comportamento foi verificado nos tratamentos 1 e 2. Com relação à massa removida de DQO por massa consumida de ozônio, os valores obtidos nas amostras solúveis apresentaram-se menores quando confrontados com os das amostras brutas. Em função da possível interferência de compostos presentes na amostra bruta, optou-se discutir os dados obtidos nas amostras solúveis.

No tratamento 3 que utilizou foto-Fenton, os valores de remoção de DQO foram maiores nas amostras solúveis em comparação as brutas nos experimentos com lixiviado bruto, enquanto no pré-tratado se averiguou o oposto.

No tratamento 1, que utilizou O₃ apenas, aplicado ao lixiviado bruto (gráfico 58) e pré-tratado (gráfico 59), no tocante a massa removida de DQO por massa de ozônio consumida (gráficos 66 e 67), notou-se que os resultados obtidos foram bem próximos nos ensaios com os dois afluentes. Todavia, a remoção foi maior para os tratamentos com produção de ozônio em 80% quando contraposto ao de 100%. A maior remoção de massa de DQO por massa de ozônio consumida foi obtida no ensaio 1A (0,35 g/g) aplicado ao lixiviado bruto com produção de 80% O₃.

Pasqualini (2010) utilizou condições semelhantes à desta pesquisa e obteve 40% e 44% de remoção de DQO para a dose de 6,0 g/L para a produção de 100% de O₃ aplicados ao lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”, respectivamente. Na presente pesquisa, os valores obtidos para as mesmas condições nas amostras brutas foram maiores.

No tratamento 2 (gráficos 60 e 61) foi usado o O₃ combinado com H₂O₂. Com relação à massa de DQO removida por massa de O₃ consumida (gráficos 66 e 67), de maneira geral, o pré-tratamento por “*air-stripping*” não removeu de maneira significativa a matéria orgânica em confronto ao lixiviado bruto. Verifica-se que a produção de ozônio em 80% incrementou a massa removida de COT com o aumento da dose de H₂O₂. Já quando se utilizou 100% produção de ozônio, averiguou-se o contrário. Não obstante, o tratamento 2D (1,2 g/L H₂O₂)

com produção de 100% O₃ aplicado ao lixiviado bruto foi o mais efetivo dentre os experimentos do tratamento 2 (0,43 g/g).

Cabe ressaltar que o aumento da produção de ozônio para 100% é acompanhado pela diminuição do tempo de contato para se alcançar a mesma dose de ozônio (6,0 g/L) aplicada no tratamento com 80% de produção de O₃. Assim, observa-se que uma menor dose de H₂O₂ aplicada provavelmente é suficiente para incrementar a geração de radicais hidroxilas, pois se percebe que um aumento na dose de peróxido de hidrogênio aplicada pode causar excesso de H₂O₂, interferindo no processo oxidativo pelo sequestro de radicais ·OH. No ensaio 2F, por exemplo, constatou-se residual de peróxido de hidrogênio.

Tizaoui et al (2007) notaram que com relação à DQO, houve maior remoção de matéria orgânica para o sistema O₃/H₂O₂ em comparação ao O₃ apenas.

No tratamento 3 (gráficos 62 e 63), o decréscimo da concentração de Fe²⁺ nos experimentos empregados ao lixiviado pré-tratado foi acompanhado pela redução da eficiência de remoção de DQO. Já nas bateladas com o lixiviado bruto não houve relação entre o decréscimo da concentração de íons ferroso e a remoção de DQO. No entanto, esta foi maior nos ensaios com lixiviado bruto (gráfico 64) em comparação ao pré-tratamento (gráfico 65), sendo o ensaio 3B (razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] igual a 2) o mais positivo quanto à remoção de DQO (65%). Assim, corrobora-se os diversos trabalhos na literatura que avaliaram a melhor razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] para o processo foto-Fenton em torno de 1,5 a 2 para remoção de DQO.

Dentre as razões pela quais algumas substâncias não são completamente oxidadas na análise de DQO, pode-se citar: a alta volatilidade, a substância já está no seu maior grau de oxidação e resistência à oxidação pelo dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). A solução ácida de dicromato de potássio também oxida o H₂O₂ a oxigênio molecular, interferindo no resultado da DQO. Logo, é essencial quantificar a contribuição do H₂O₂ de modo a evitar sua interferência (VOGUEL et al, 2000). Nesta pesquisa tomou-se o cuidado de utilizar o H₂O₂ de maneira a diminuir a interferência na análise de DQO, conforme apresentado no item 4.3.3.

Na análise de DQO, substâncias orgânicas e inorgânicas passíveis de oxidação pelo K₂Cr₂O₇ contribuirão para a DQO de uma amostra. Substâncias inorgânicas, a exemplo do sulfeto, nitrito, tiosulfato, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Co²⁺ e cloretos, podem ser os principais interferentes. Assim, ao se utilizar a DQO como parâmetro indicativo de remoção de matéria orgânica de um efluente, deve-se levar em conta estes interferentes (AQUINO et al, 2006).

Com relação ao lixiviado de aterro sanitário, a elevada concentração de alcalinidade, nitrogênio amoniacal e cloretos possivelmente podem interferir na análise de DQO.

No caso do ferro, a forma Fe^{2+} é estável e menos propensa à oxidação, quando o íon se encontra em ambiente ácido, conforme verificado por Aquino et al (2006). Logo, na análise de DQO, sua interferência é pequena.

A oxidação dos íons amônio é termodinamicamente favorável nas condições da análise de DQO, mas eles só causam interferência no teste em presença de elevada concentração de cloretos, possivelmente associados à formação de cloraminas. No entanto, a adição do catalisador sulfato de mercúrio (HgSO_4) provoca a precipitação dos íons cloreto, diminuindo sua interferência na análise de DQO (AQUINO et al, 2006).

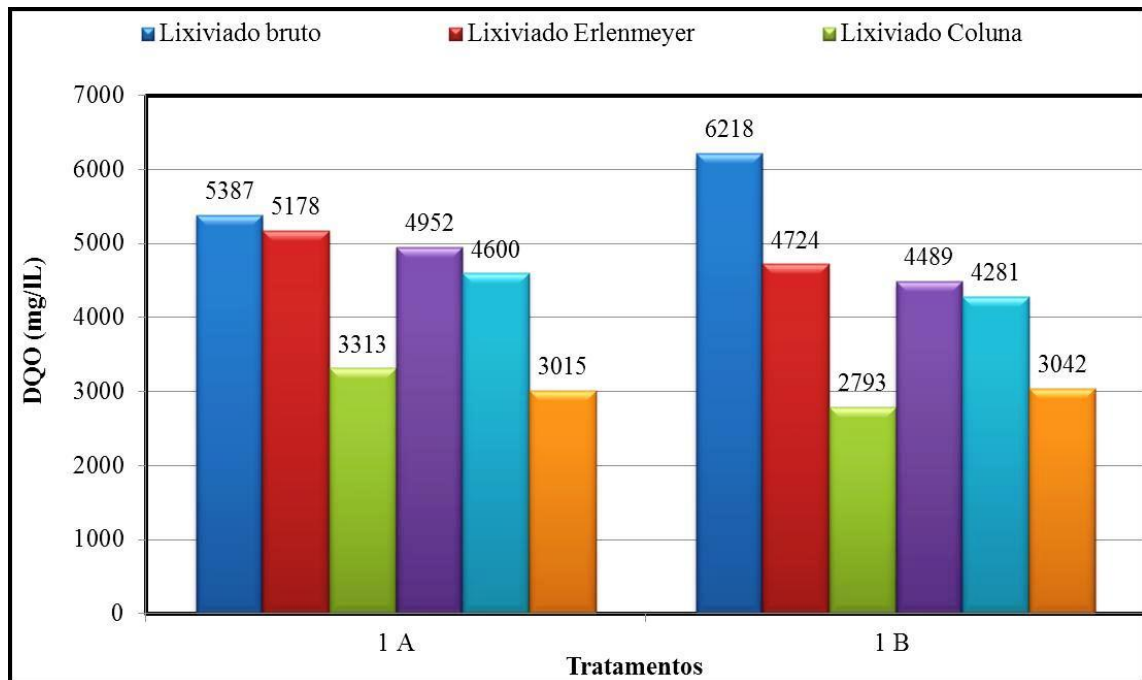


Gráfico 58 – DQO obtida no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

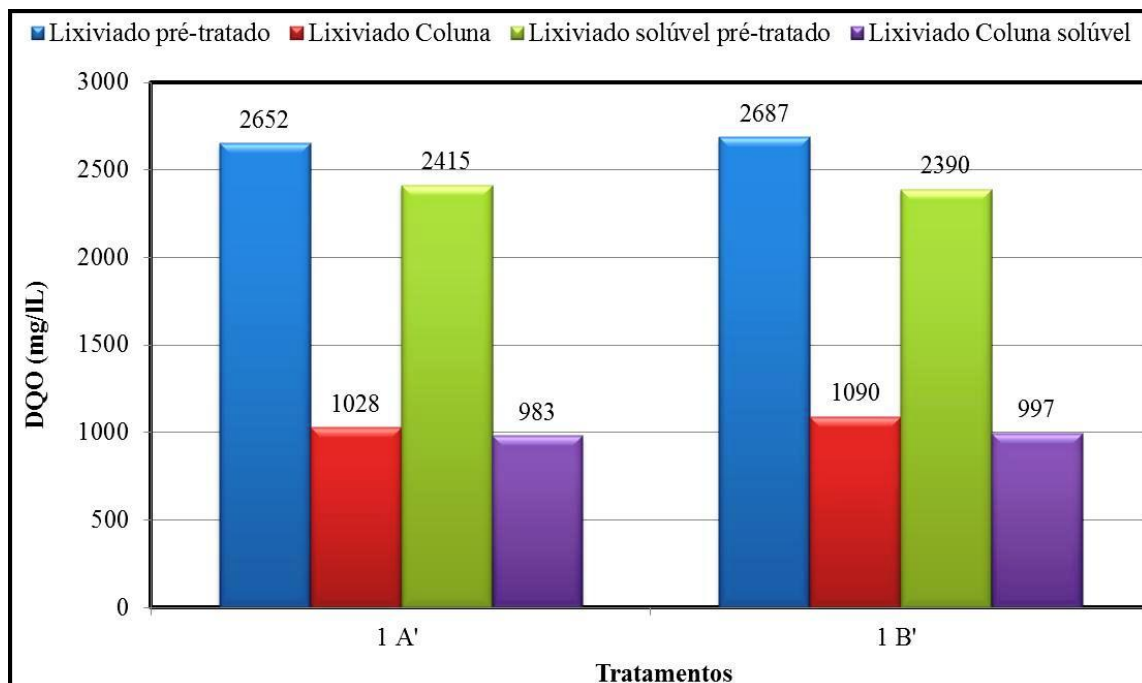


Gráfico 59 – COT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

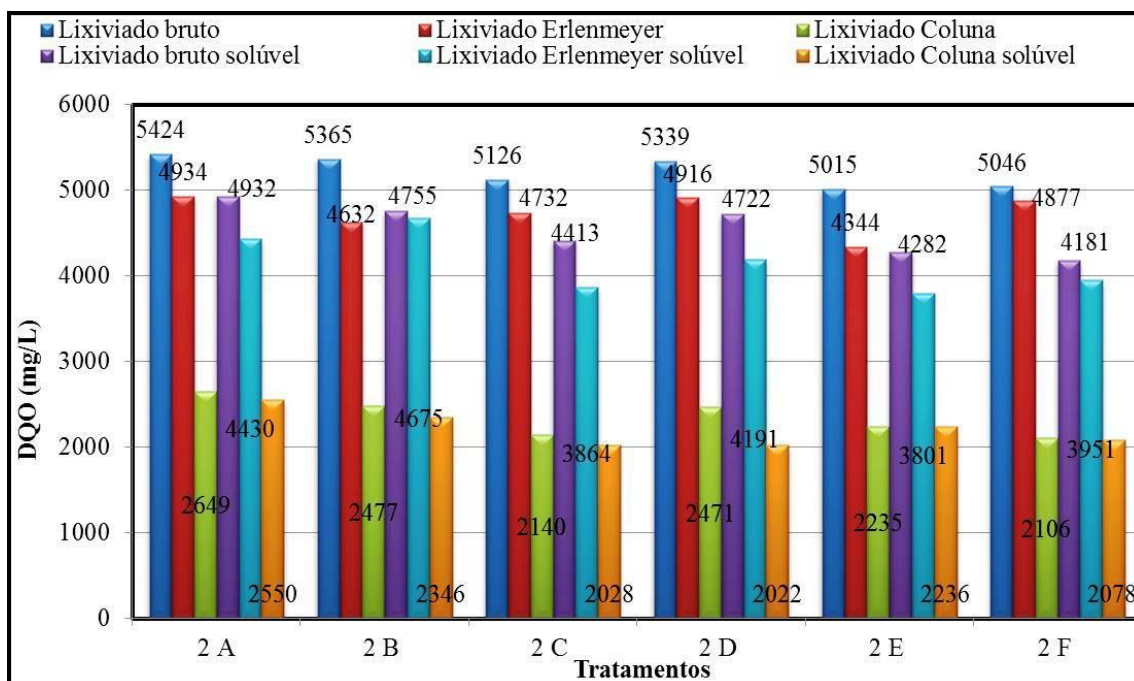


Gráfico 60 – DQO obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

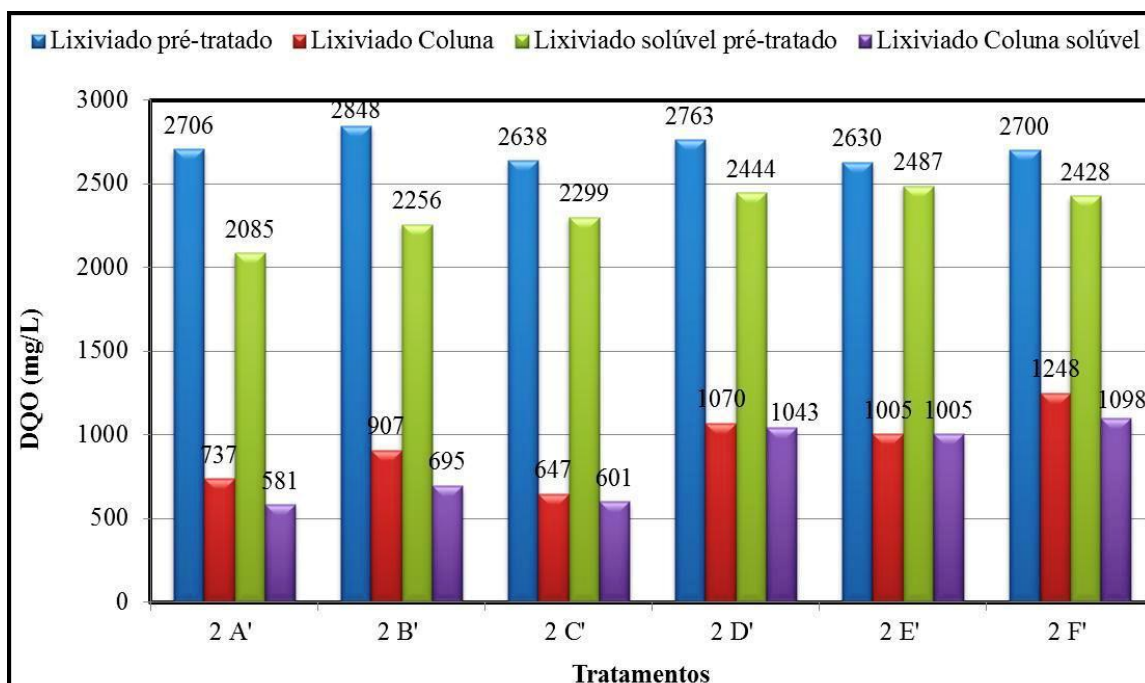


Gráfico 61 – DQO obtida no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

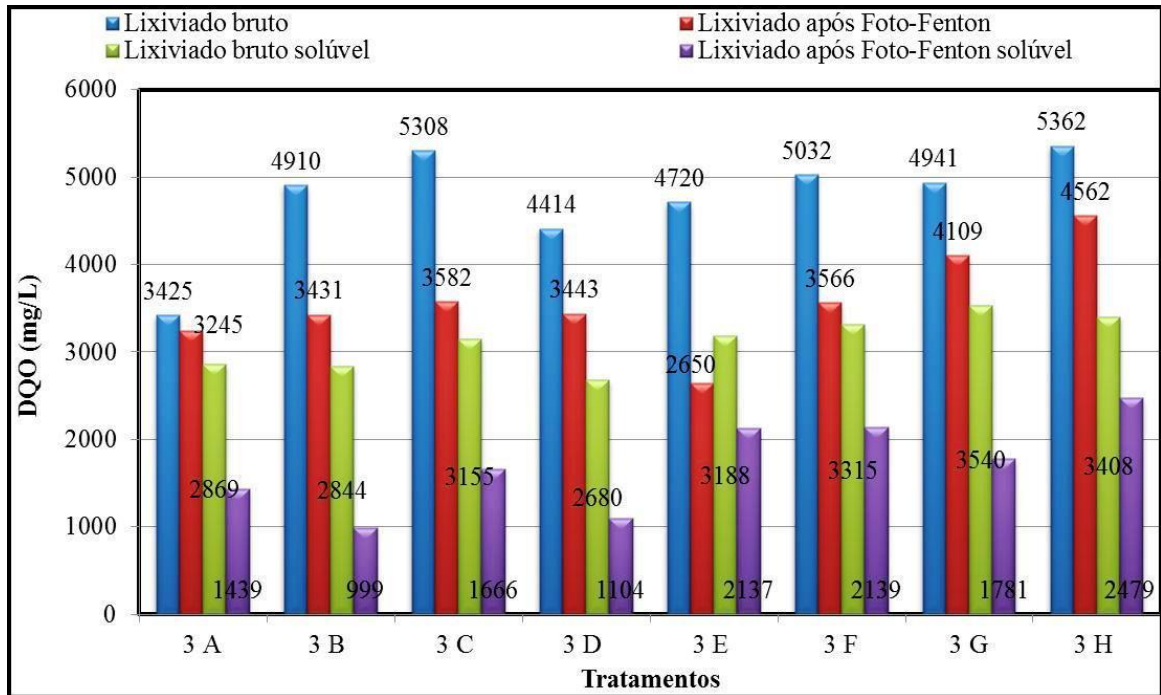


Gráfico 62 – DQO obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

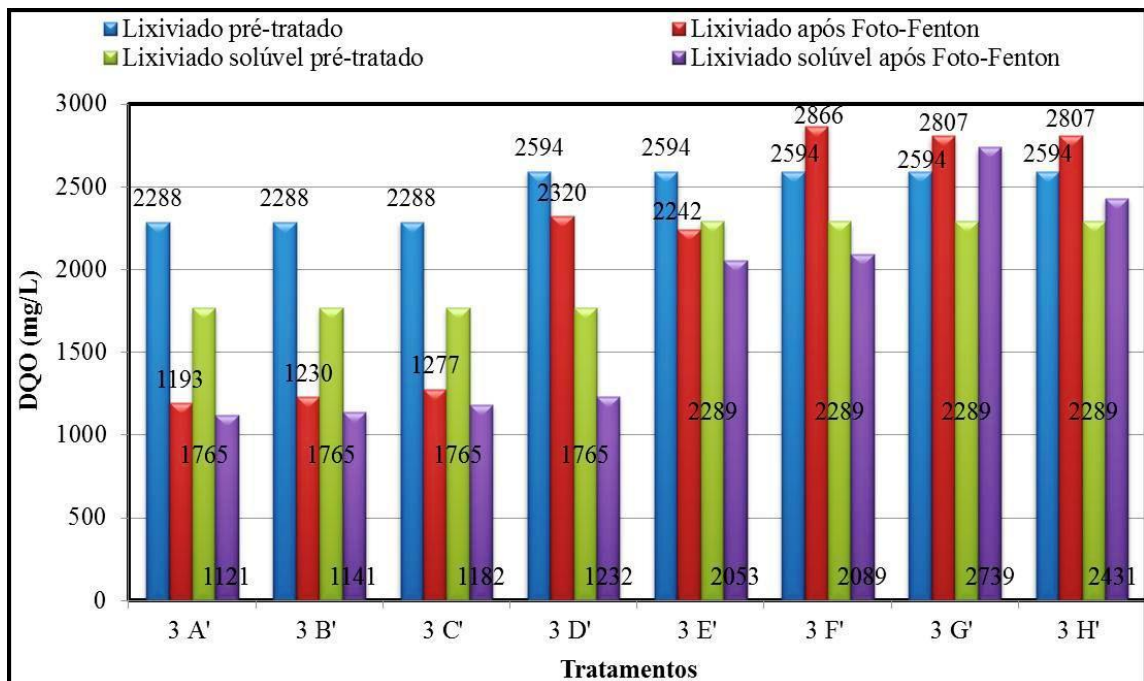


Gráfico 63 – DQO obtida no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

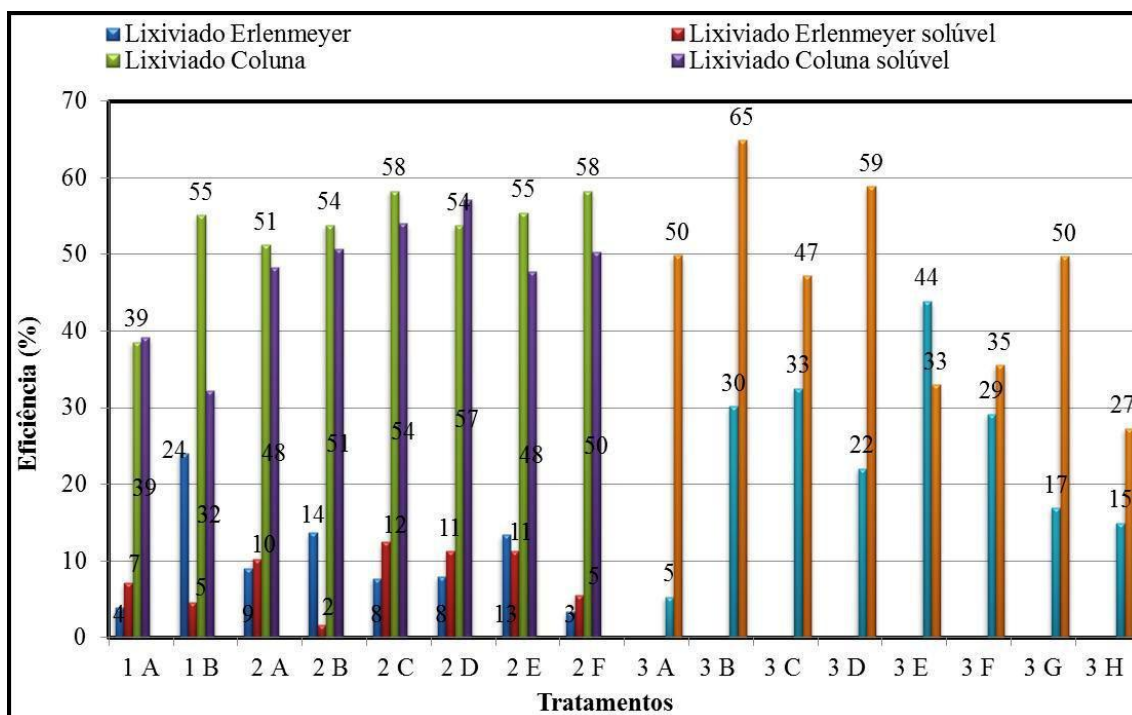


Gráfico 64 – Eficiência de remoção de DQO obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

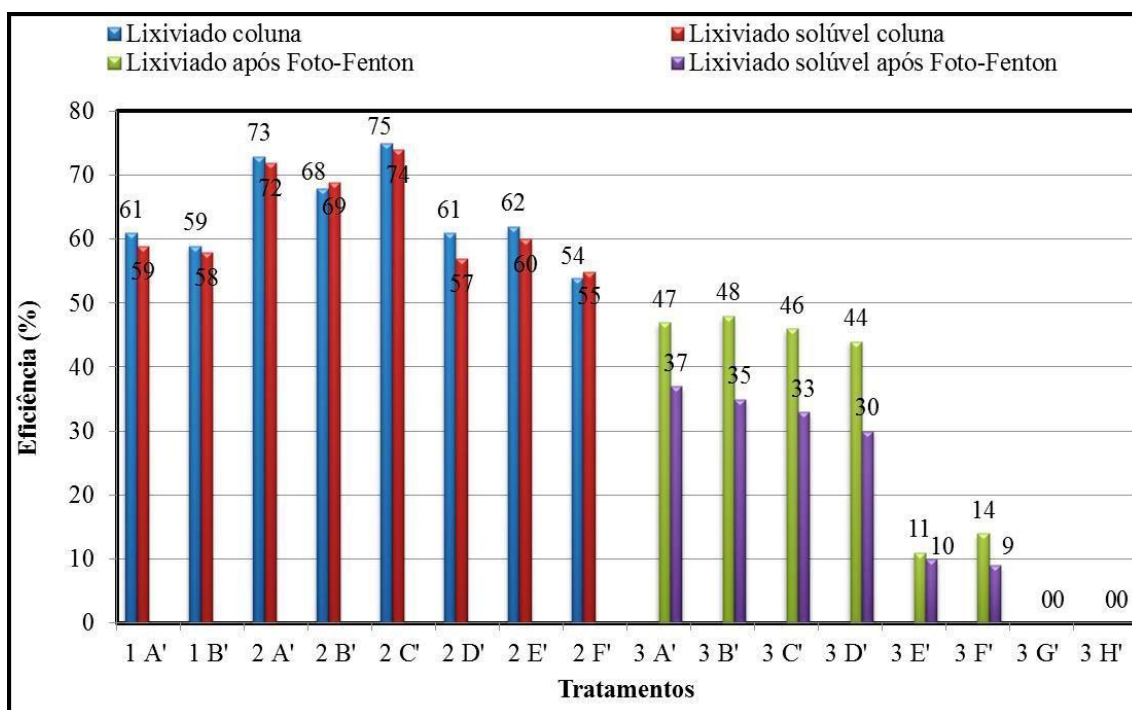


Gráfico 65 – Eficiência de remoção de DQO obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

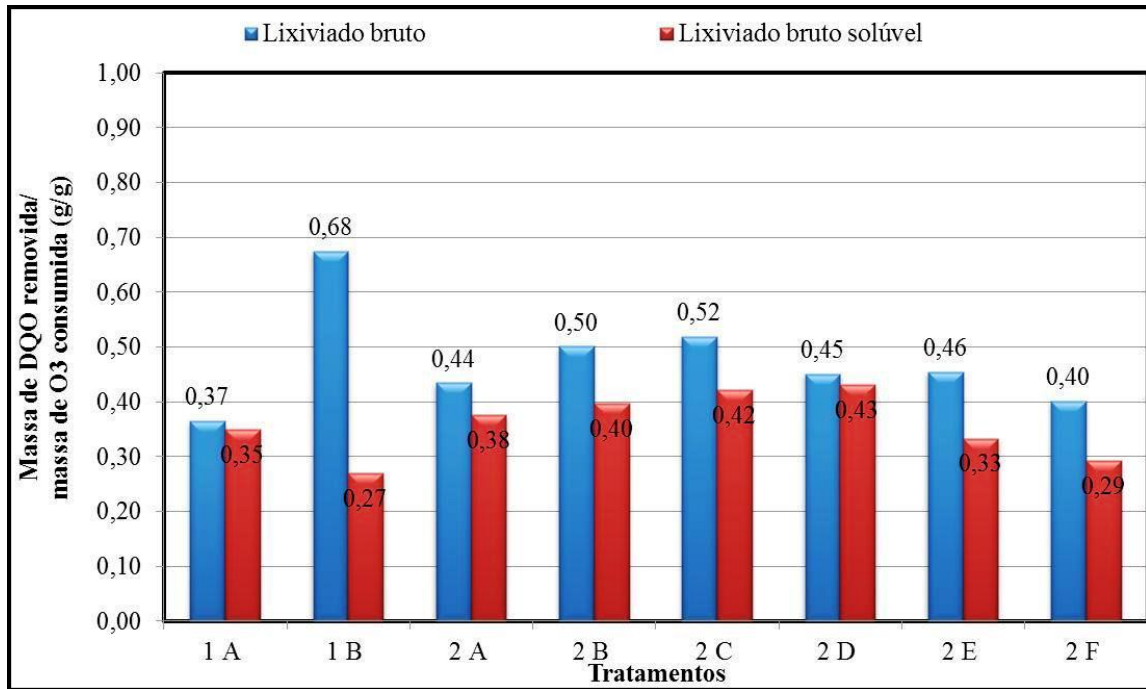


Gráfico 66 – Massa de DQO removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

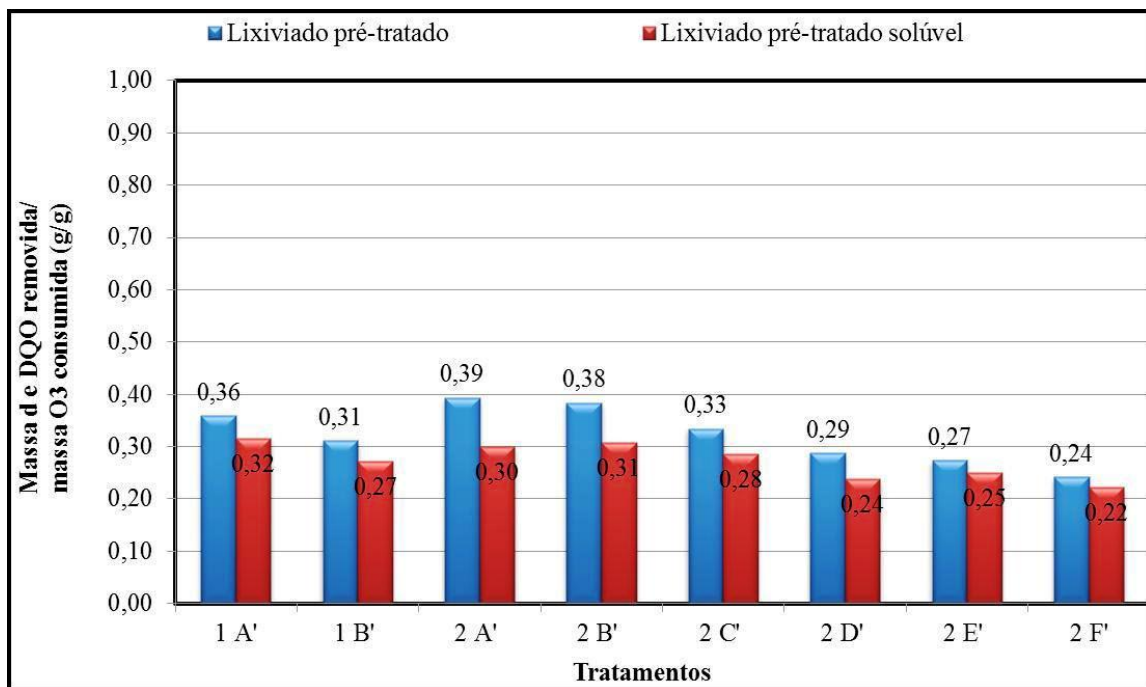


Gráfico 67 – Massa de DQO removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.8 Nitrogênio Amoniacal Total (NAT), nitrito e nitrato

Nesta pesquisa, foram analisados o NAT, nitrito e nitrato antes e após os POA_s. O nitrogênio orgânico não foi investigado nesta pesquisa, pois baseado em Ferraz (2010), o nitrogênio amoniacal constitui a maior parcela do nitrogênio presente no lixiviado.

No tratamento 1 (gráficos 68,69,78,79,85,86), nota-se que quanto à massa removida de NAT por massa de ozônio consumida (gráficos 76), no lixiviado bruto ocorreu maior remoção quando comparado ao pré-tratamento por “*air-stripping*” (gráfico 77). A produção de O₃ em 80% foi mais satisfatória confrontada com a de 100%. Por conseguinte, a maior remoção se deu no tratamento 1A (0,11 g/g). Com relação à massa produzida de nitrito por massa consumida de ozônio, nota-se que tanto nos experimentos com o lixiviado bruto quanto pré-tratado não houve produção de nitrito. Assim, desconfia-se que provavelmente todo o nitrito presente nos afluentes foi oxidado a nitrato após a aplicação dos POA_s. Entretanto, com relação à massa produzida de nitrato por massa consumida de O₃, a produção foi igual (0,05 g/g) nos ensaios com produção de O₃ em 80 e 100% no lixiviado bruto (gráfico 92). Todavia, a maior produção de nitrato foi no ensaio 1A’ (0,06 g/g) aplicado ao lixiviado pré-tratado (gráfico 93).

No tratamento 2 (gráficos 70,71,80,81,87,88) a massa removida de NAT no lixiviado pré-tratado (gráfico 77) foi inferior a do lixiviado bruto (gráfico 76) em todos os experimentos. Com relação aos ensaios aplicados ao afluente bruto, observa-se que a dose de 2,4 g H₂O₂/L foi a que forneceu maior eficácia (0,15 g/g) nos experimentos com 80% produção O₃, enquanto a dose de 1,2 g H₂O₂/L teve o melhor desempenho (0,15 g/g) quando se utilizou a produção de O₃ em 100%. De maneira geral, houve decréscimo na massa removida de NAT à medida que se aumentava a dose nas bateladas do lixiviado bruto com 100% O₃ produzido. Quanto à massa de nitrito produzida por massa de ozônio consumida, averiguou-se condição similar ao tratamento 1. A massa produzida de nitrato por massa consumida de ozônio foi superior no lixiviado pré-tratado (gráfico 93) cotejado ao lixiviado bruto (gráfico 92). Tanto nos ensaios com produção de ozônio em 80% quanto em 100%, observou-se que à medida que se aumentava a dose de H₂O₂, a remoção diminuía. Por conseguinte, a dose de 1,2 g H₂O₂/L empregada nos ensaios 2A’ e 2D’ no lixiviado pré-tratado alcançou a maior massa produzida de nitrato, 0,06 g/g e 0,05 g/g, respectivamente.

No tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto (gráfico 72), não houve remoção de NAT (gráfico 74) nos ensaios 3A, 3C e 3D. A maior remoção foi no ensaio 3E (29%). Já quando se utilizou o lixiviado pré-tratado (gráficos 73, 82 e 89), a remoção de NAT (gráfico 75) não ultrapassou 24% (experimento 3B'). Com relação à produção de nitrito, observa-se que a eficiência de produção foi elevada tanto no lixiviado bruto (gráfico 83) (80% experimento 3E) quanto no pré-tratado (gráfico 84) (94% experimento 3B'). A produção de nitrato também foi elevada quando se utilizou os dois afluentes, destacando-se a maior produção no lixiviado bruto (gráfico 90) no ensaio 3G (112%) e no lixiviado pré-tratado (gráfico 91) todos os experimentos tiveram uma média de 98 a 99% produção nitrato.

De maneira geral, em todos os três tratamentos estudados, houve remoção de NAT e produção de nitrato. Entretanto, nos ensaios com ozônio (tratamentos 1 e 2) não houve produção de nitrito, o que leva a desconfiar de que o nitrito presente no afluente foi oxidado a nitrato, assim como o NAT. Percebe-se que o NAT possui concentração elevada no lixiviado bruto. Mesmo com o pré-tratamento por "*air-stripping*", que tinha o principal objetivo de remover o NAT, notou-se que mesmo em concentração baixa o NAT não é totalmente oxidado a nitrito e nitrato. Assim, repara-se que o NAT exerce uma demanda de oxidante nos processos oxidativos.

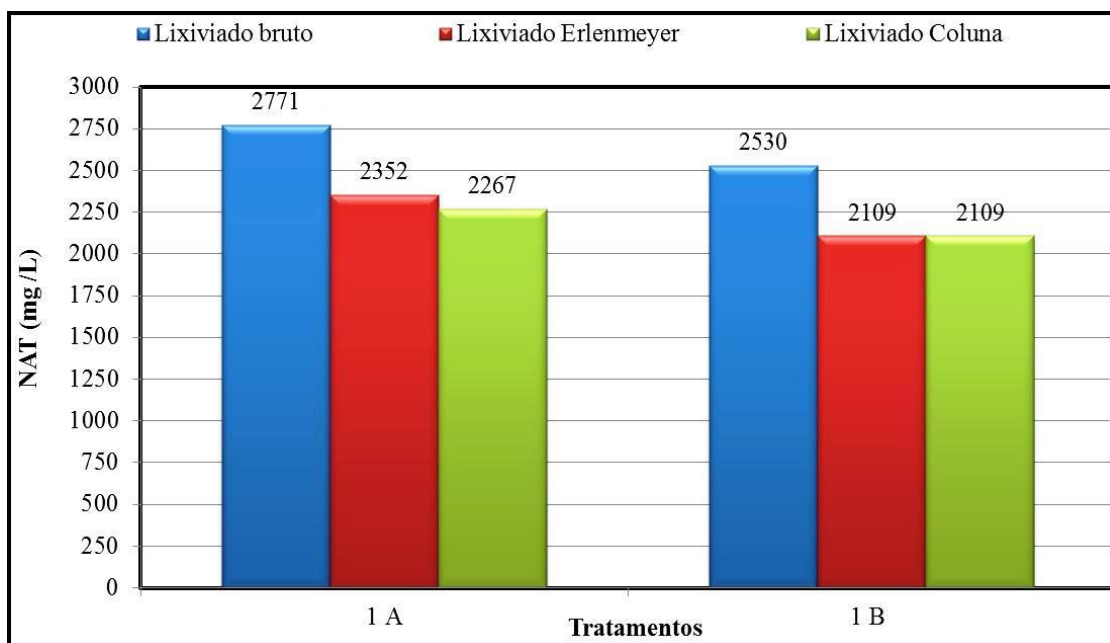


Gráfico 68 – NAT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

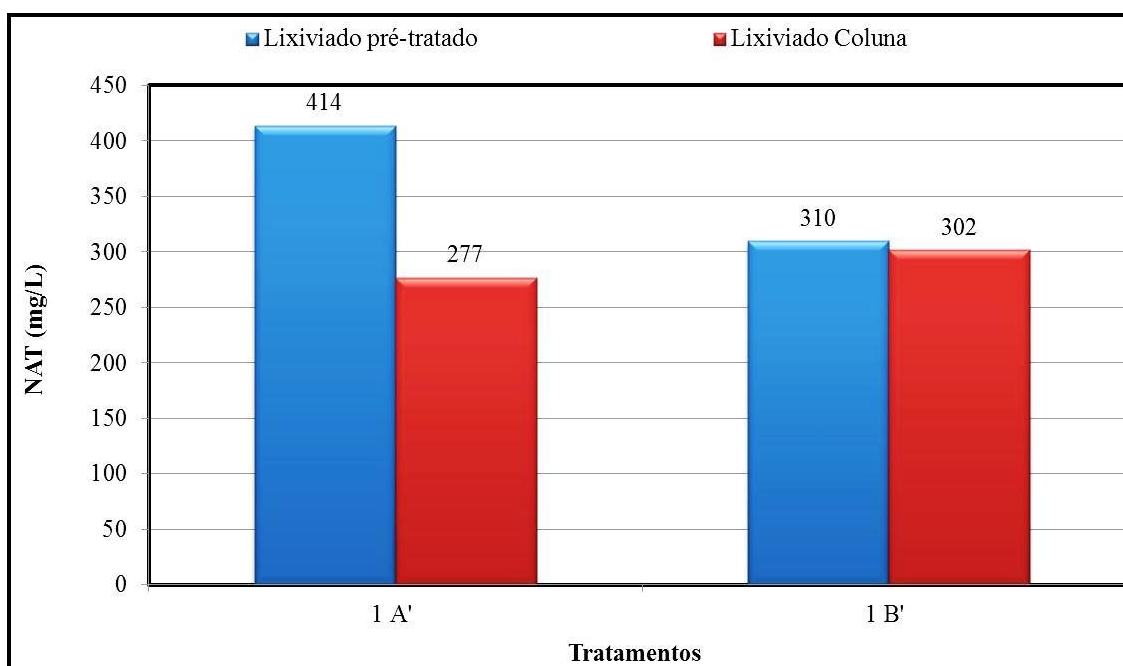


Gráfico 69 – NAT obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

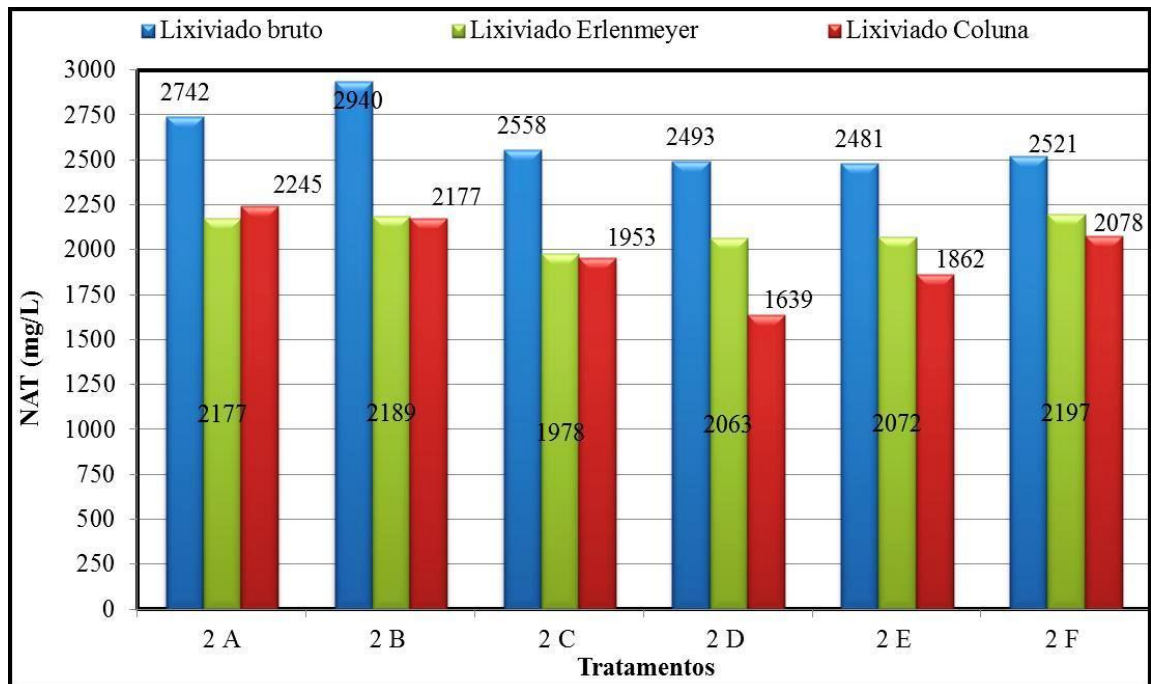


Gráfico 70 – NAT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

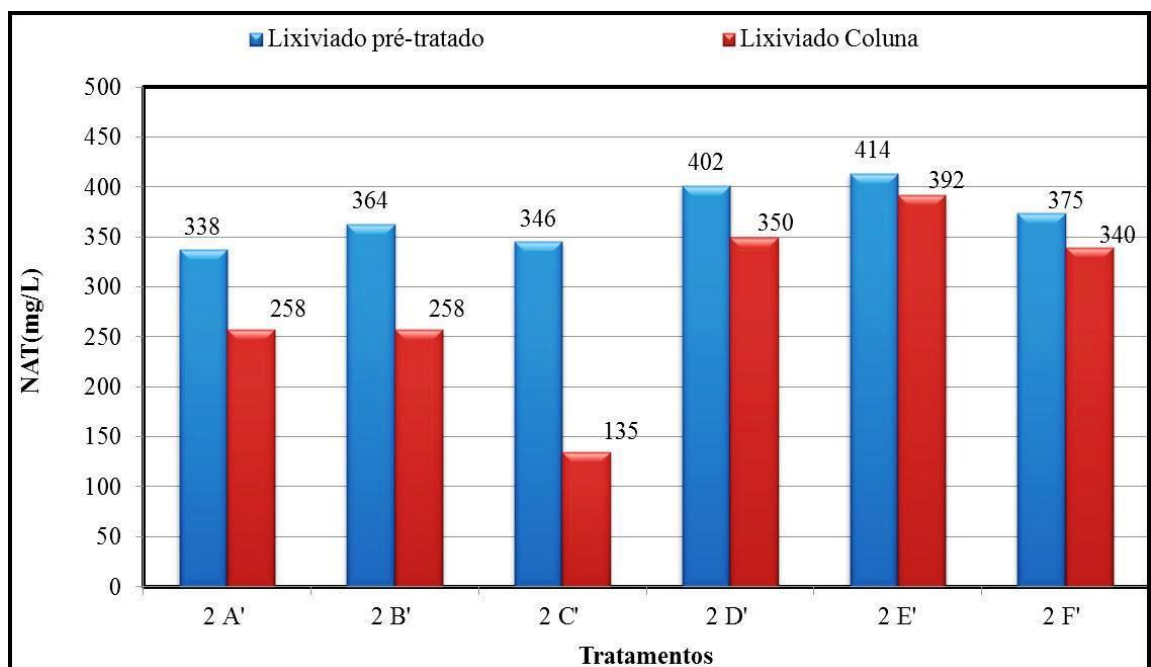


Gráfico 71 – NAT obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

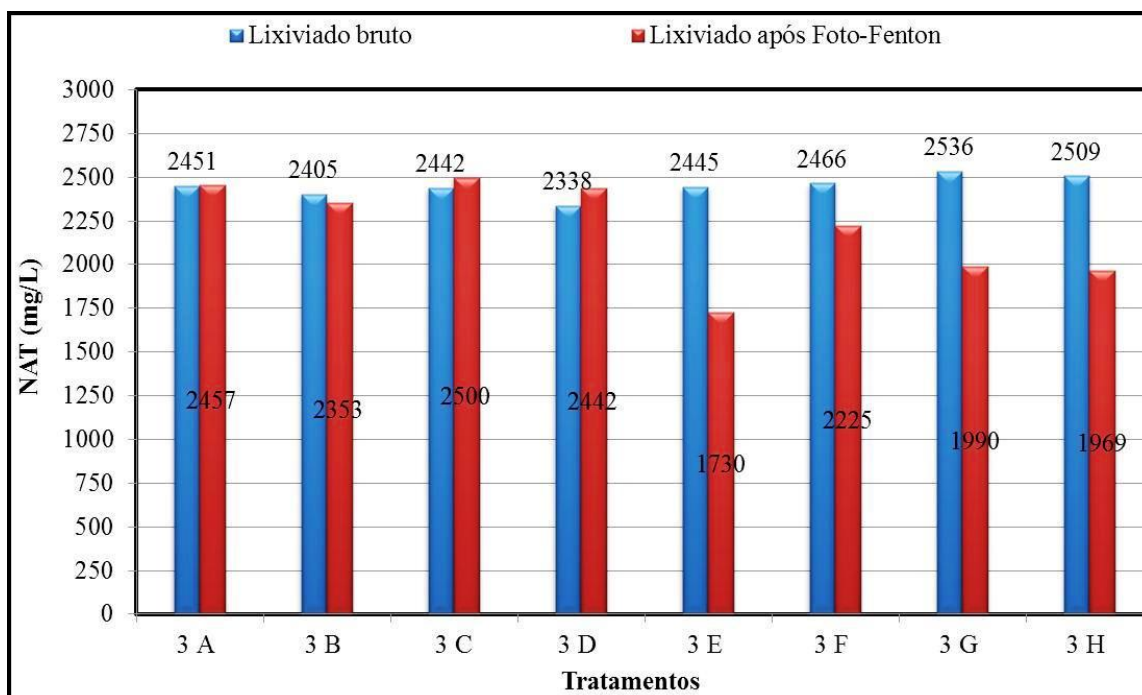


Gráfico 72 – NAT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

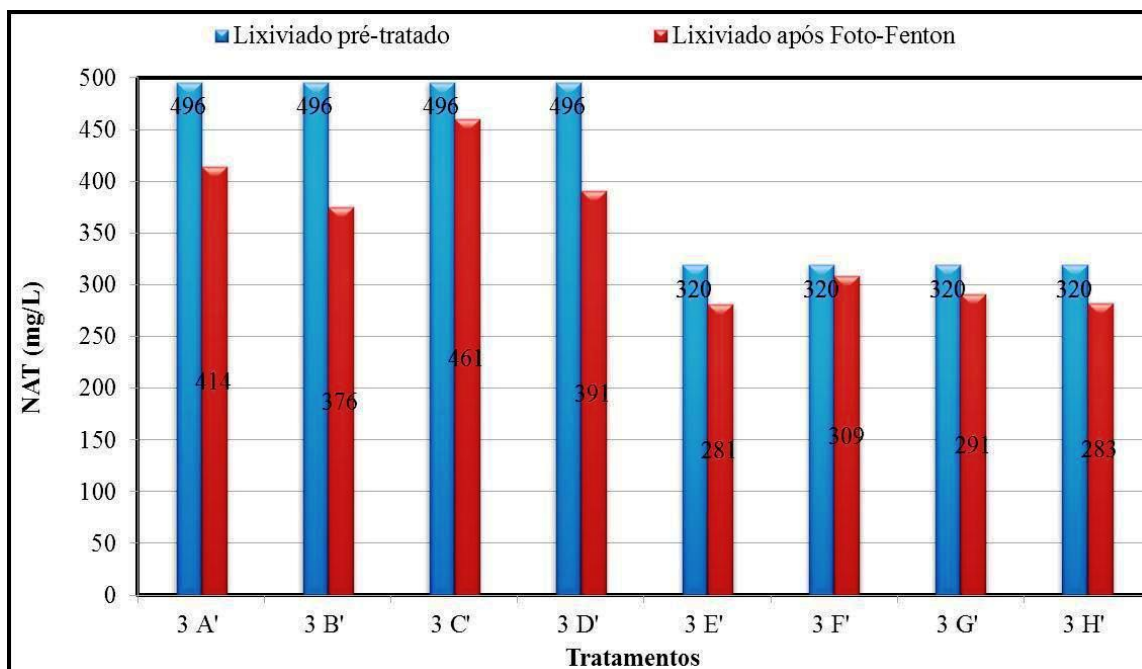


Gráfico 73 – NAT obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

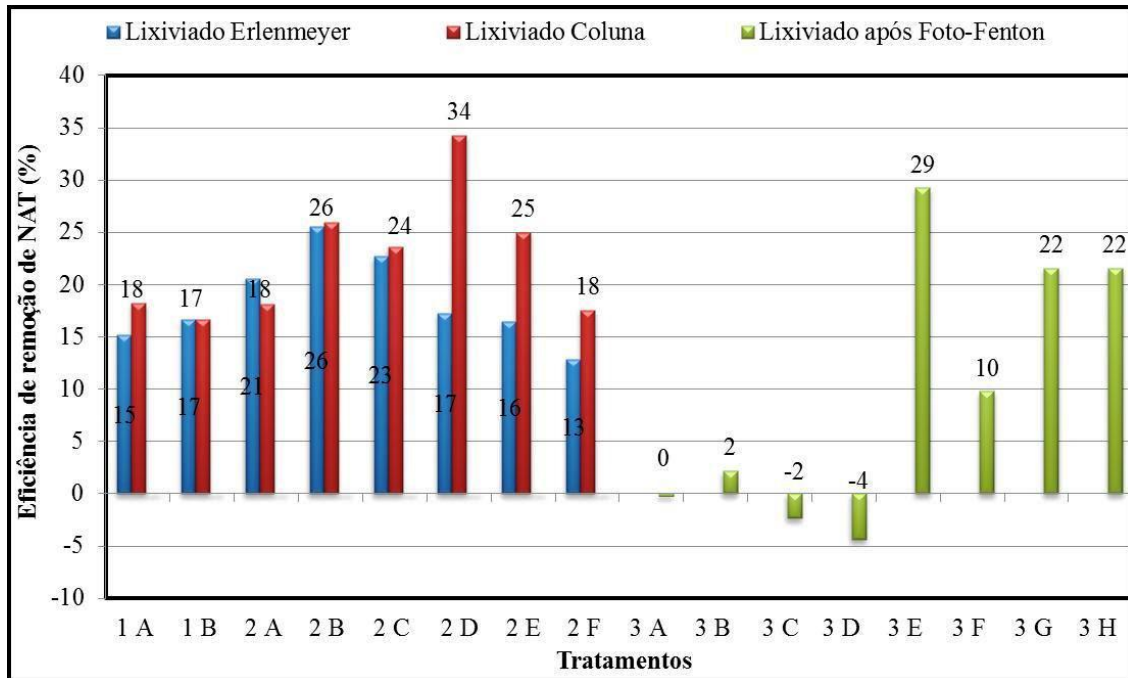


Gráfico 74 – Eficiência de remoção de NAT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

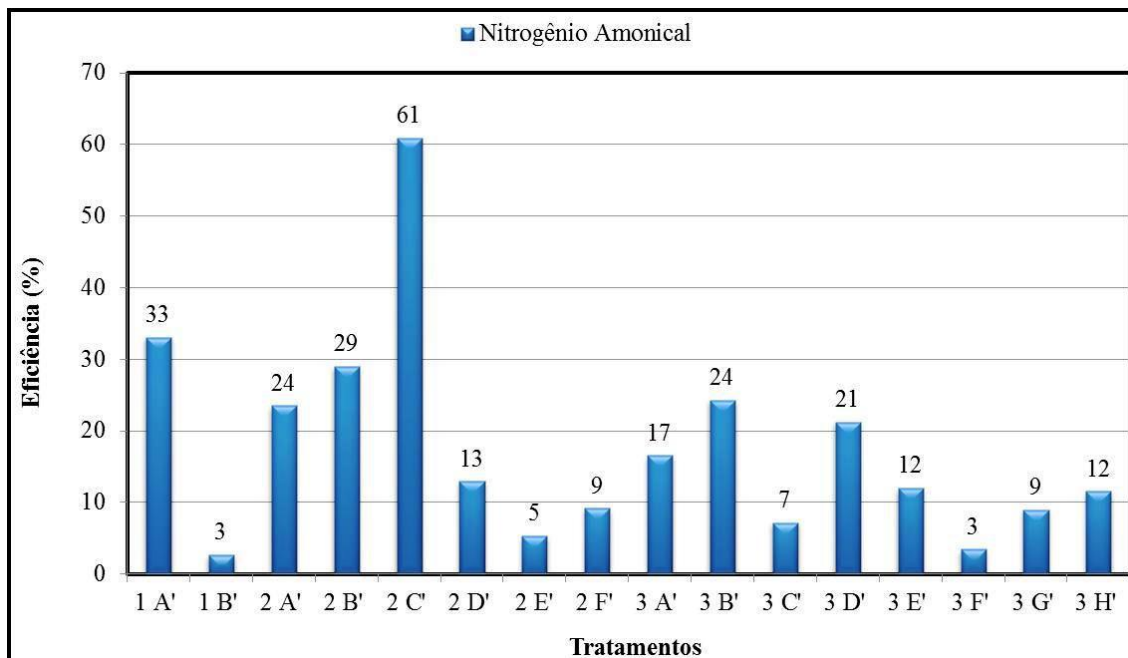


Gráfico 75 – Eficiência de remoção de NAT obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

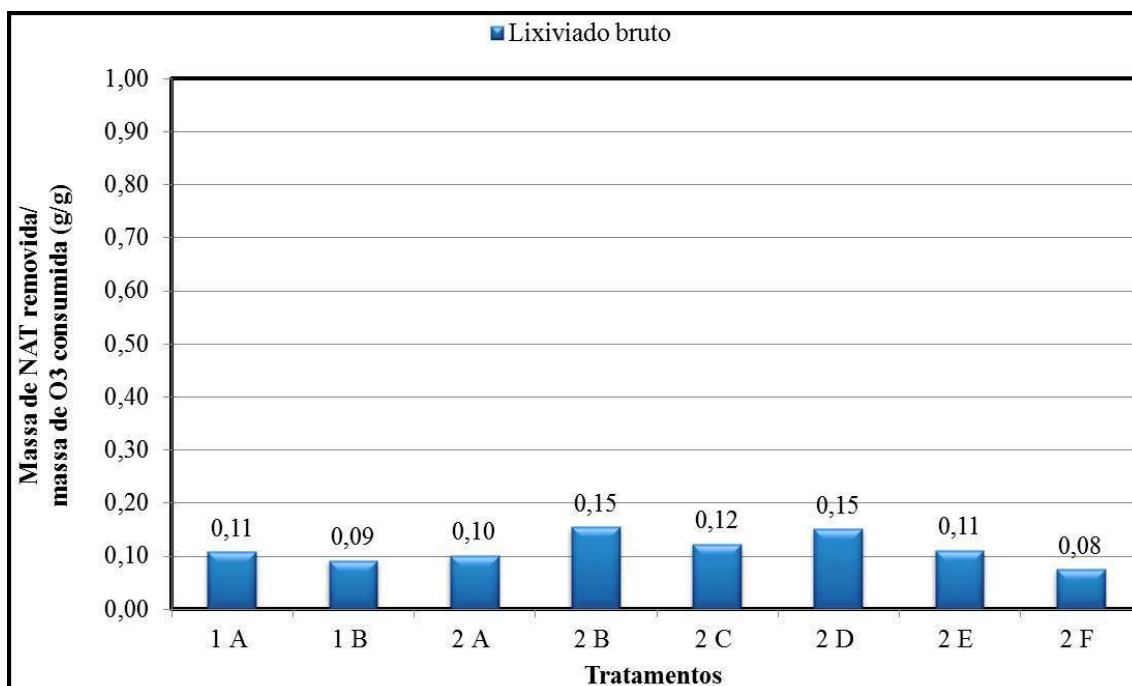


Gráfico 76 – Massa de NAT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

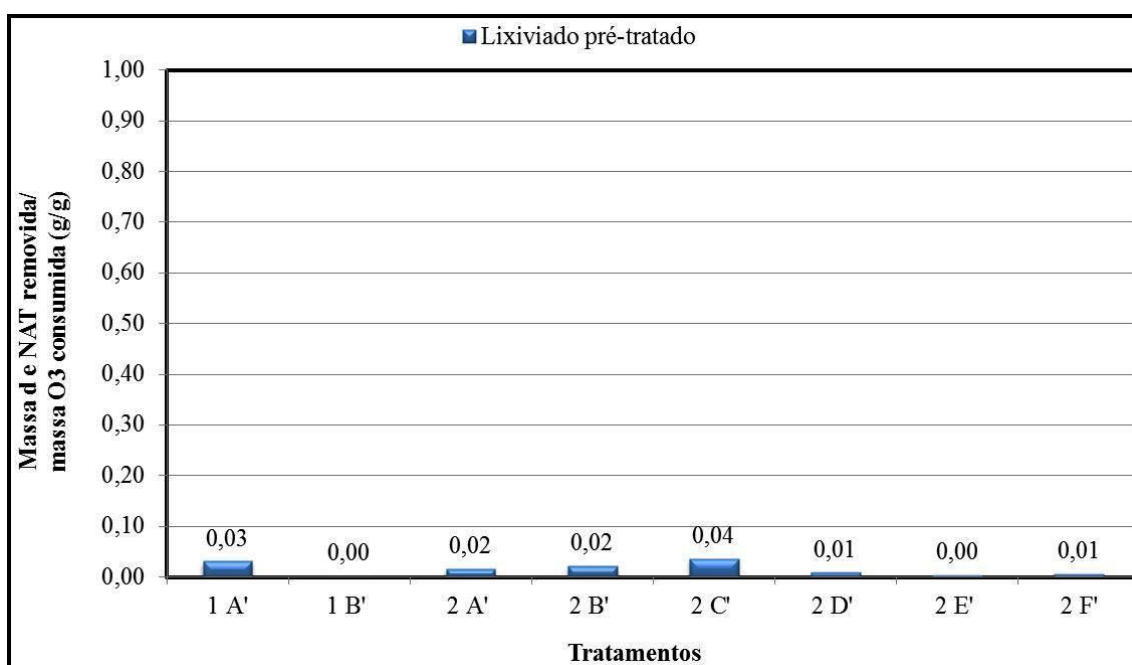


Gráfico 77 – Massa de NAT removida por massa de ozônio consumida obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

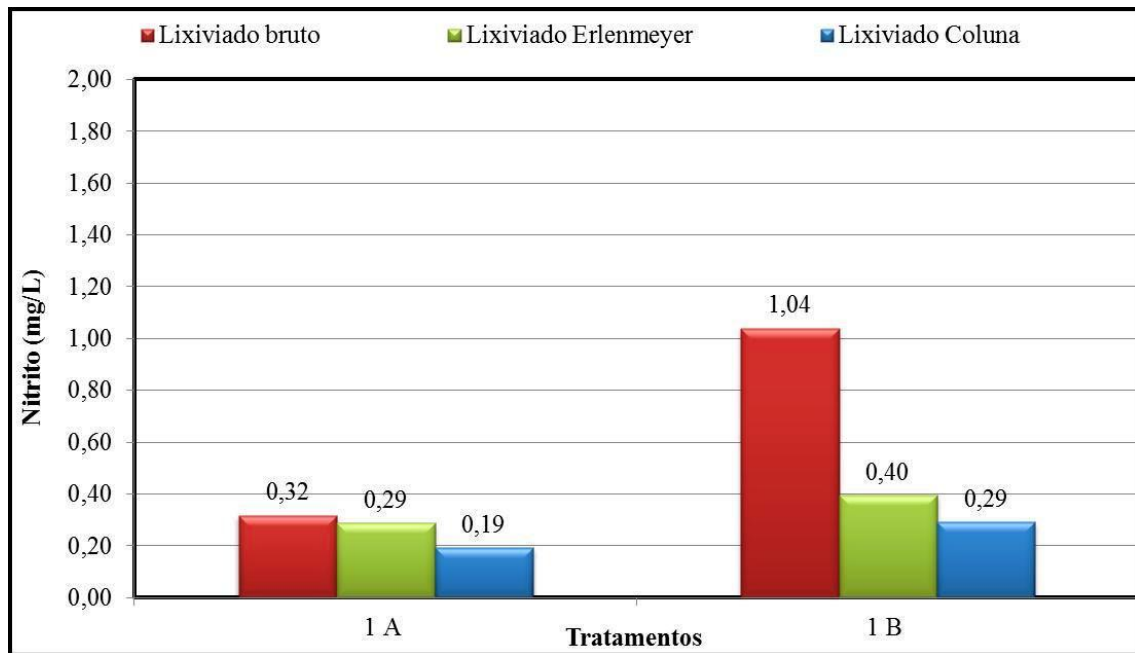


Gráfico 78 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

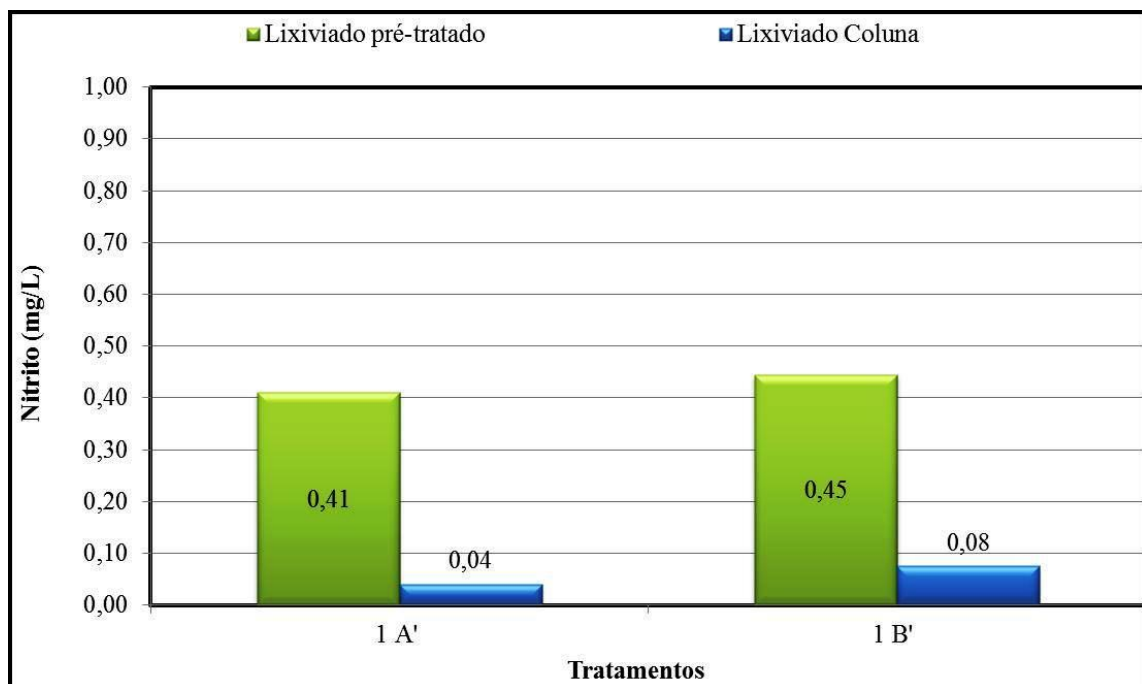


Gráfico 79 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

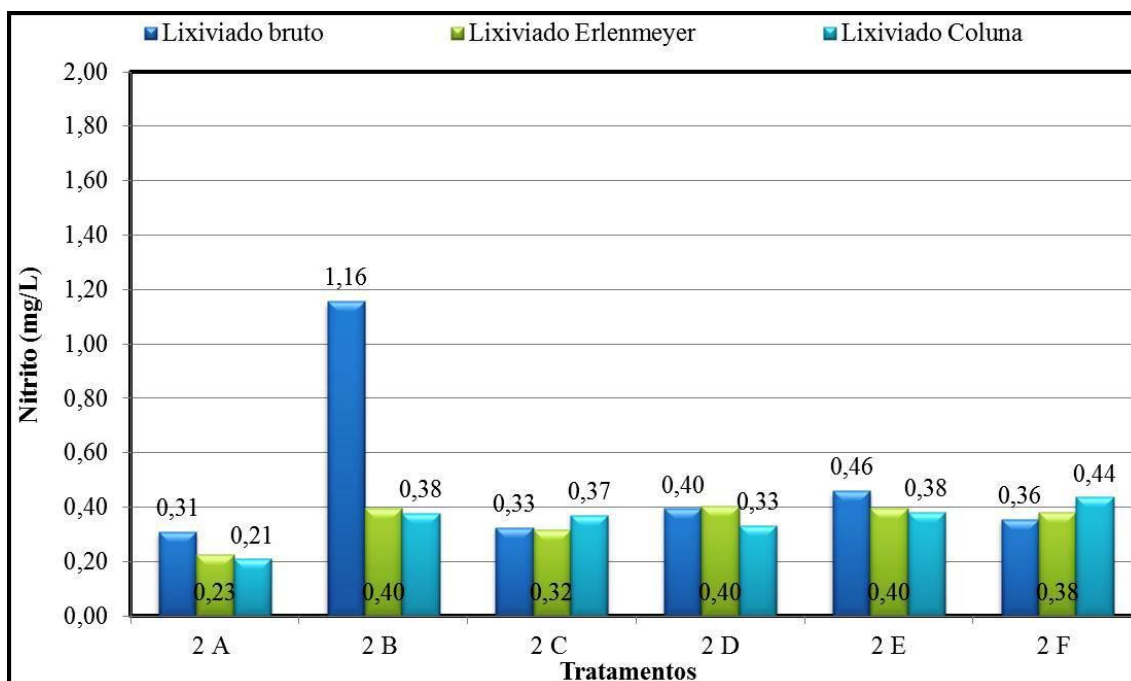


Gráfico 80 – Nitrito obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

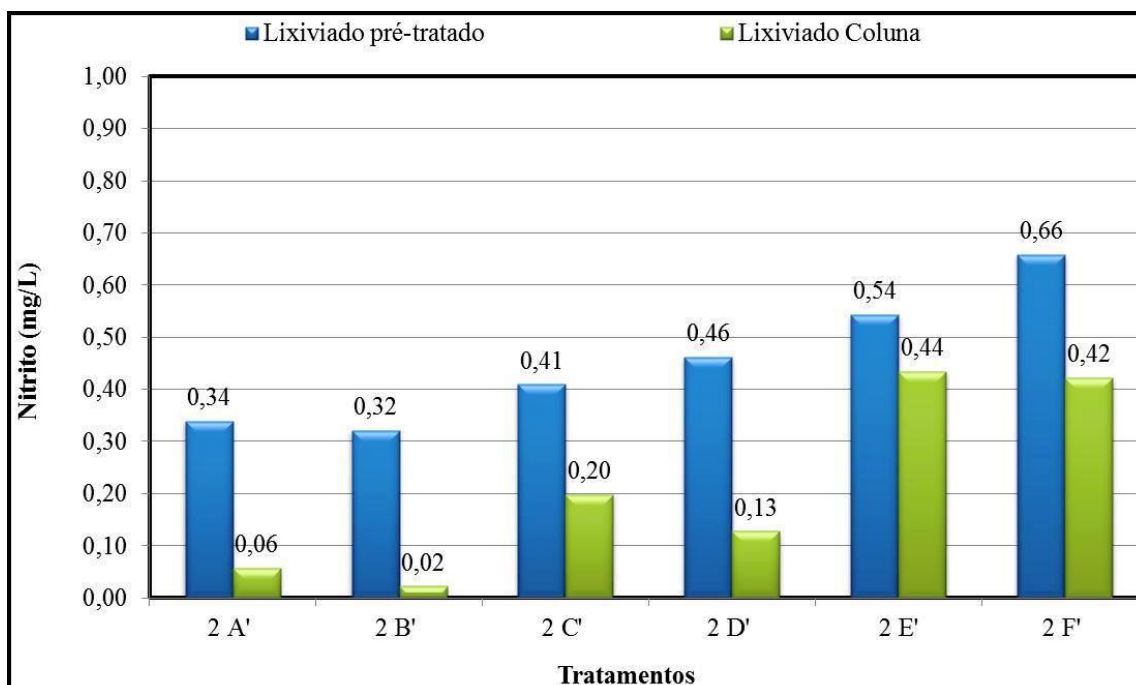


Gráfico 81 – Nitrito obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

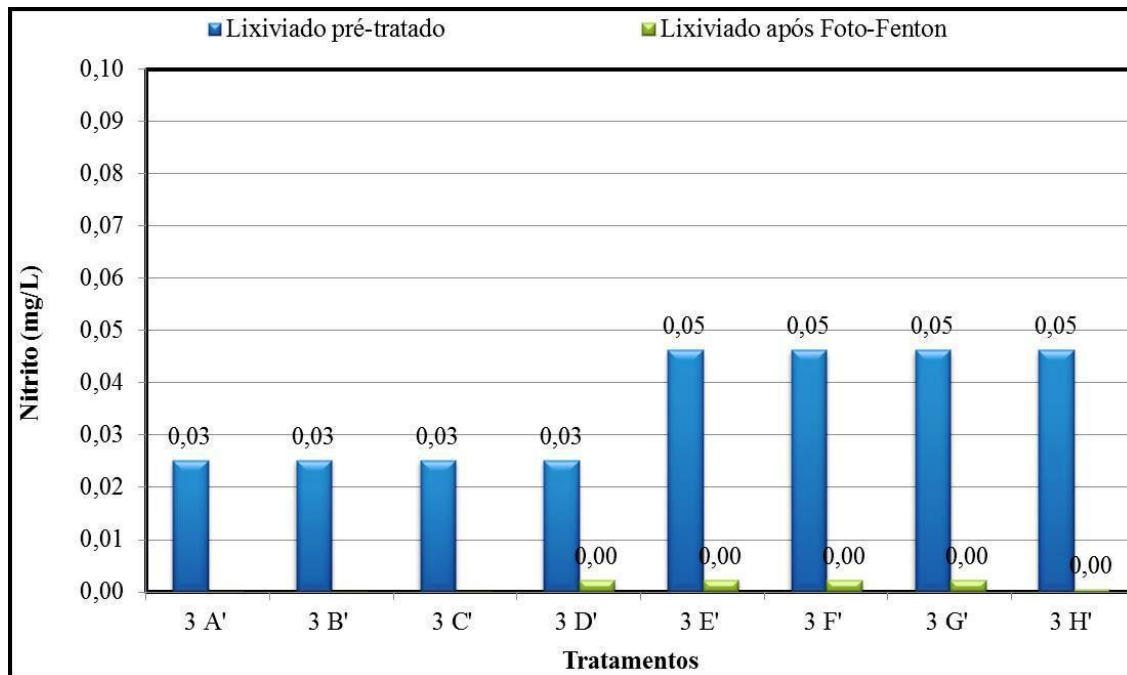


Gráfico 82 – Nitrito obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 9.

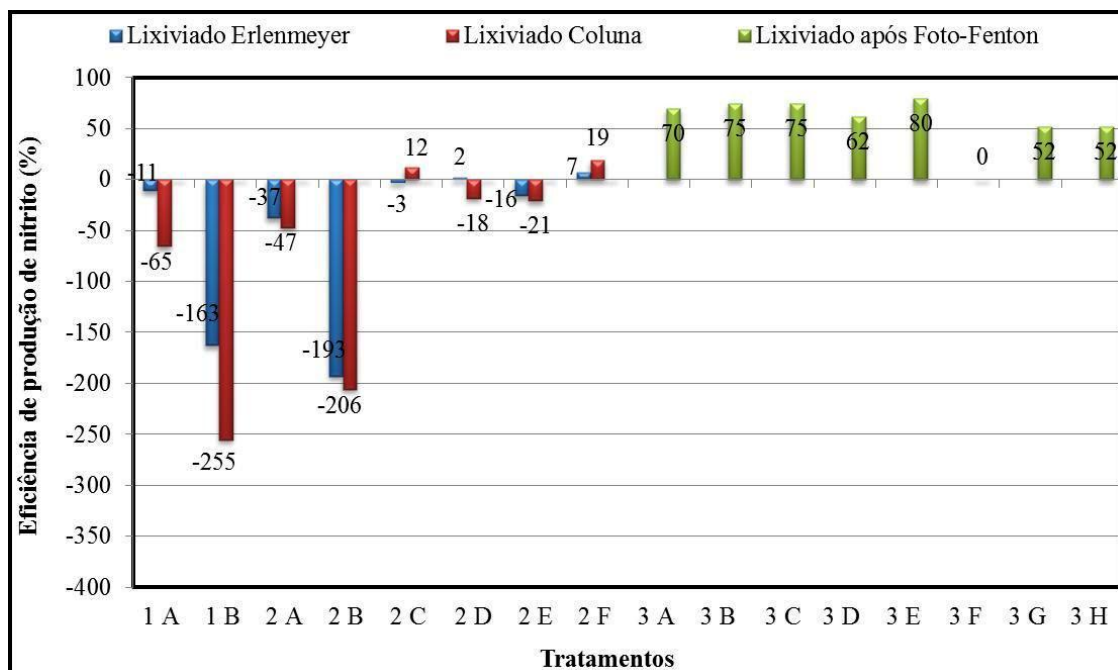


Gráfico 83 – Eficiência de produção de nitrito obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

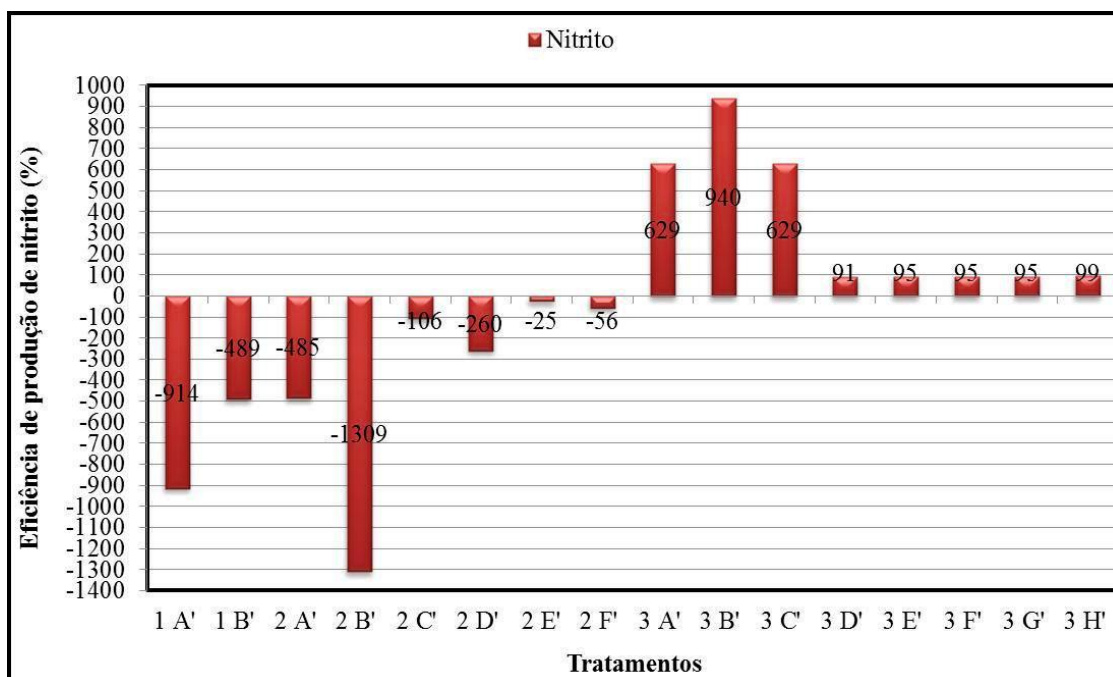


Gráfico 84 – Eficiência de produção de nitrito obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

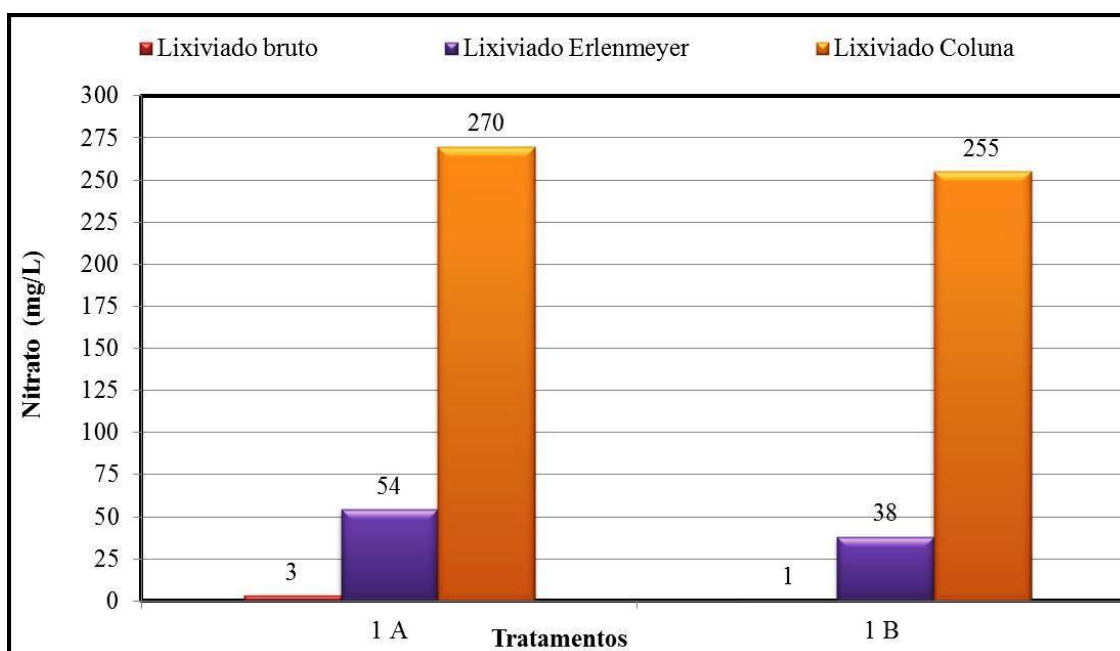


Gráfico 85 – Nitrato obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 4.

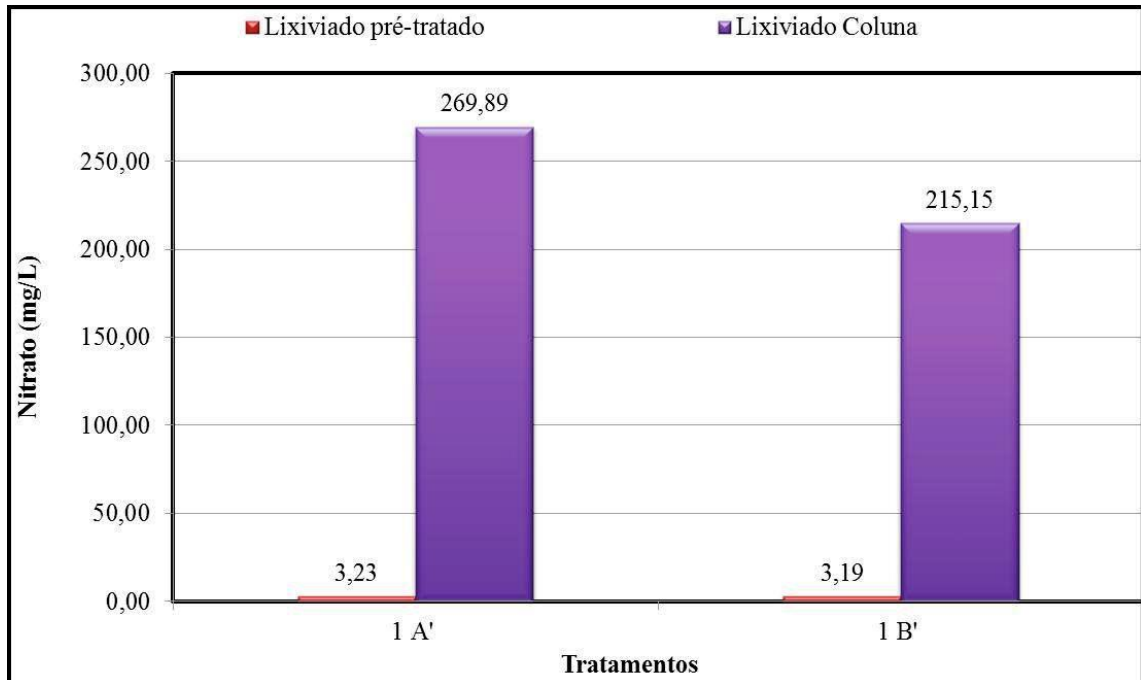


Gráfico 86 – Nitrito obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 5.

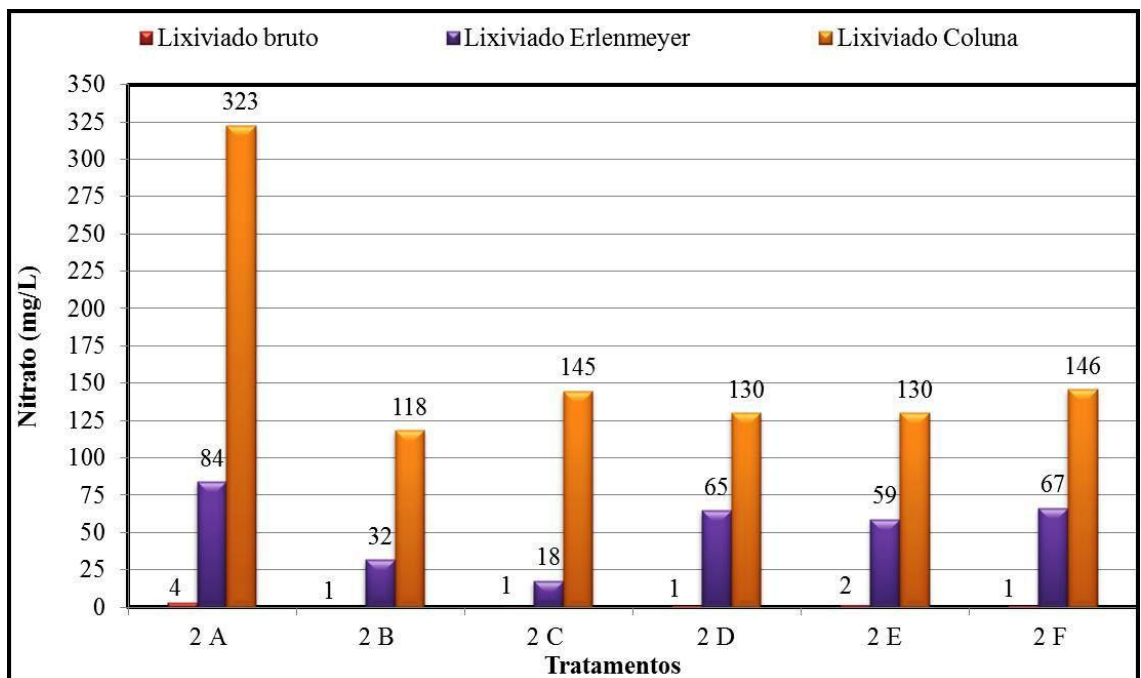


Gráfico 87 – Nitrito obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 6.

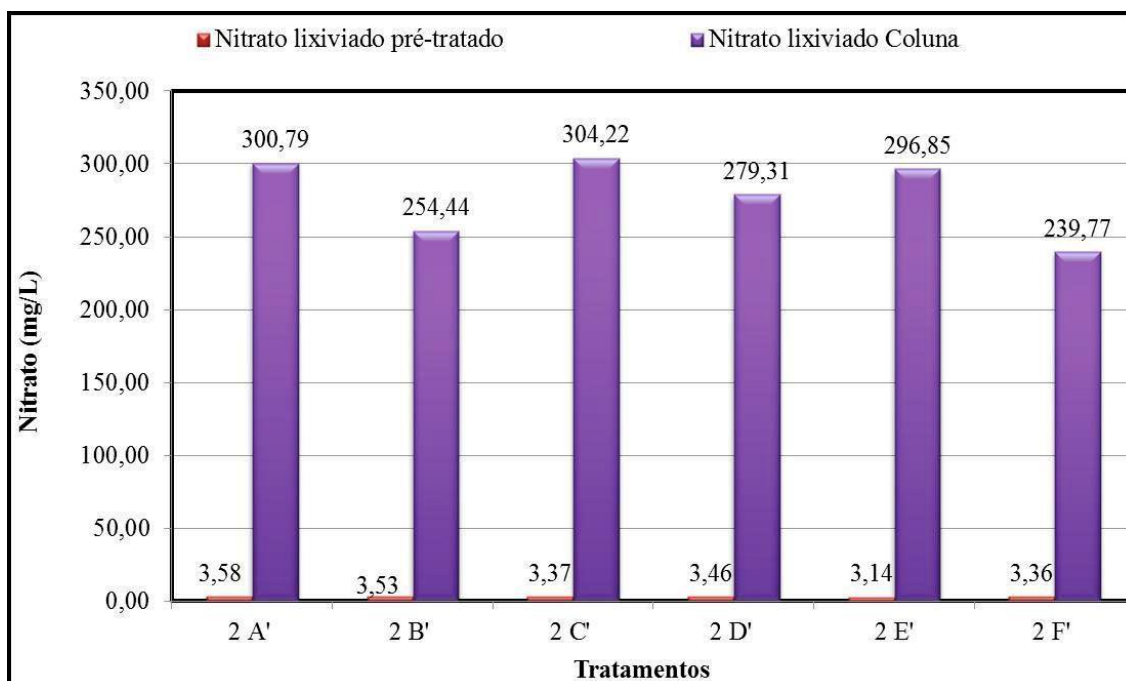


Gráfico 88 – Nitrato obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 7.

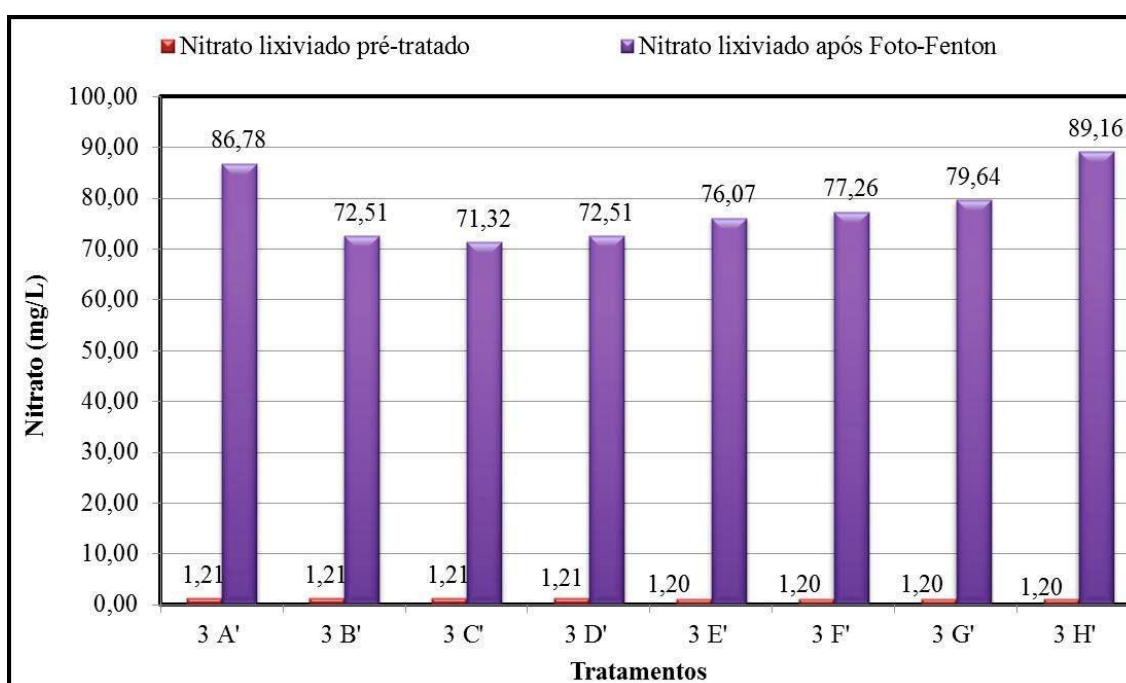


Gráfico 89 – Nitrato obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 9.

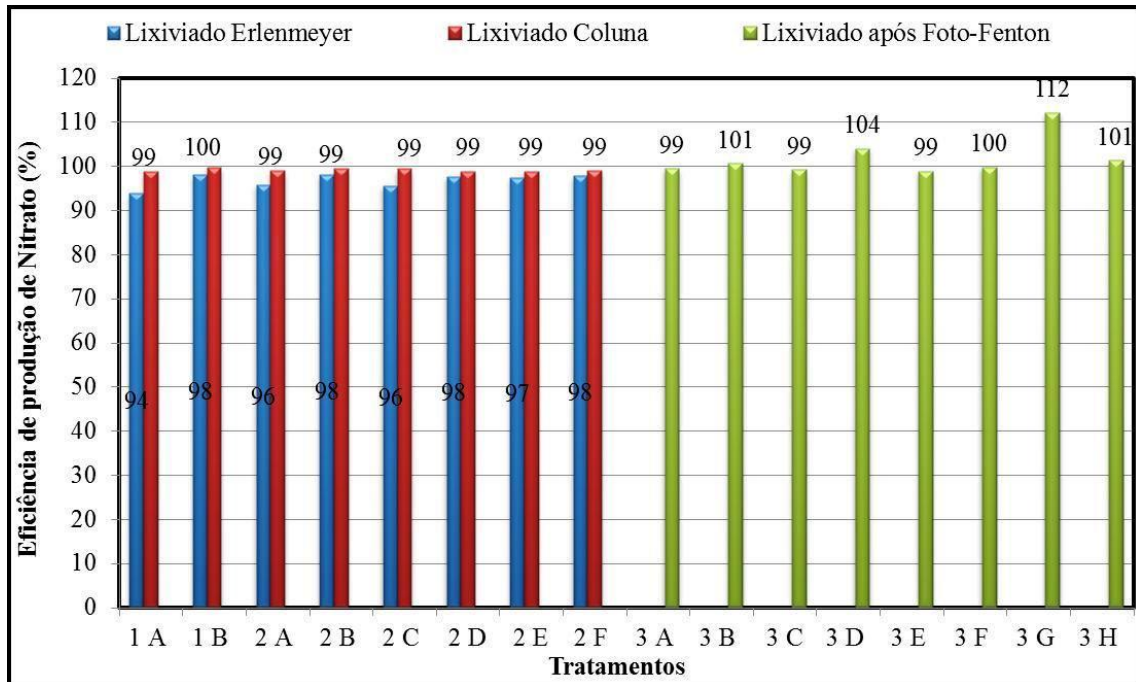


Gráfico 90 – Eficiência de produção de nitrato obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

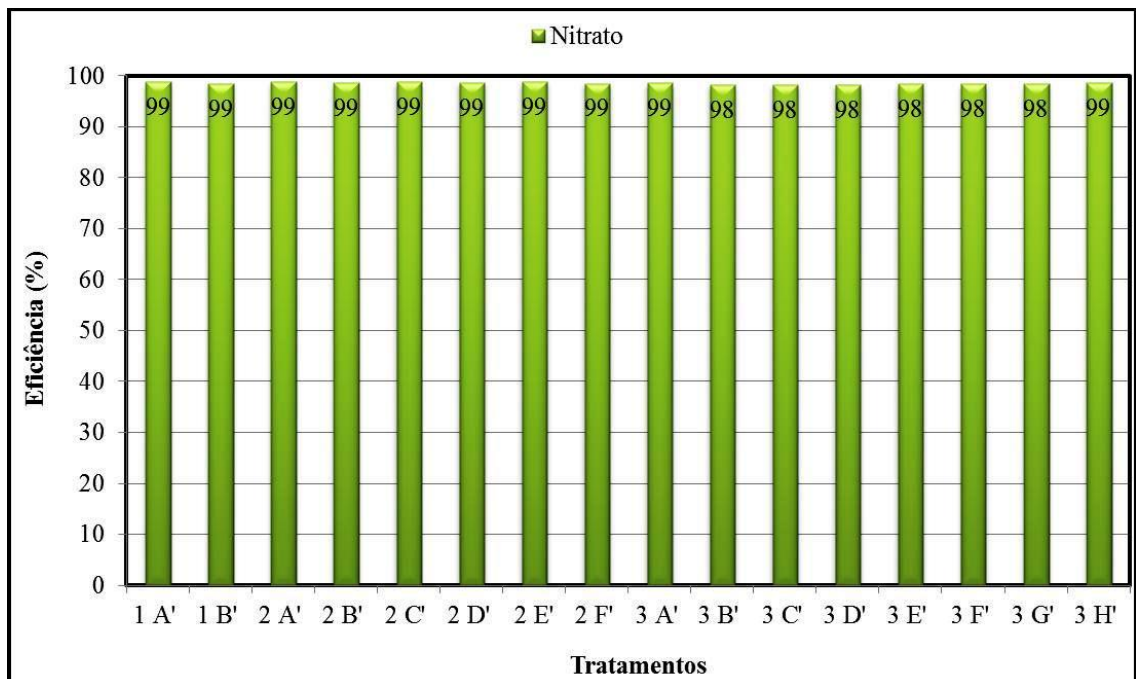


Gráfico 91 – Eficiência de produção de nitrato obtida nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

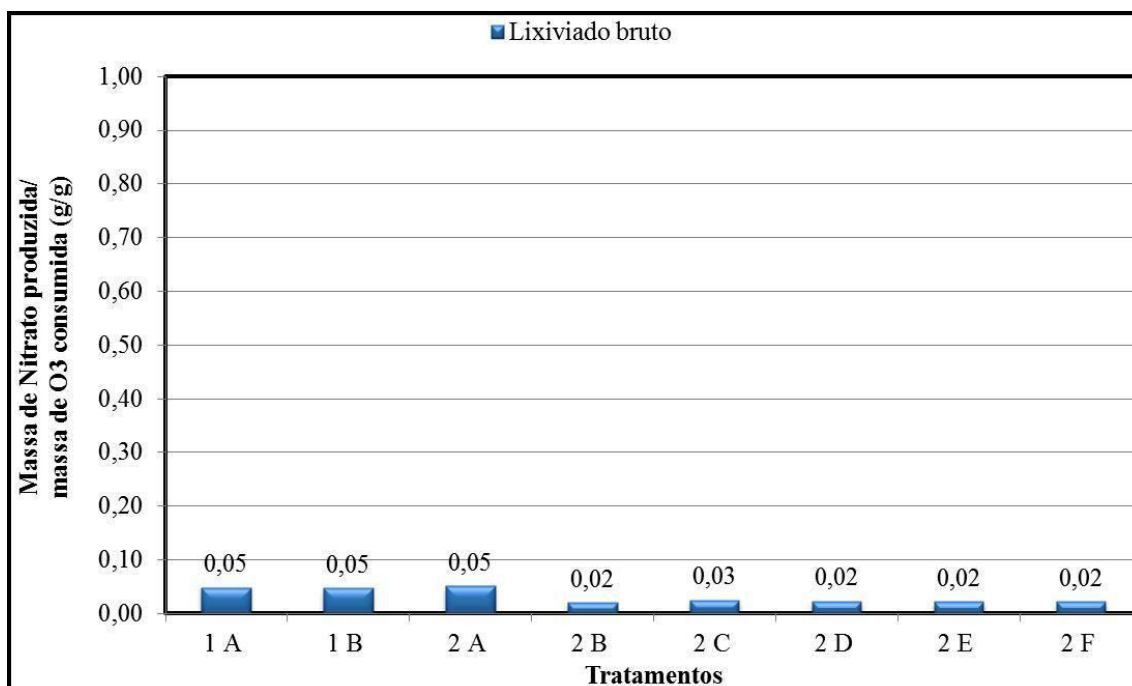


Gráfico 92 – Massa de nitrato produzida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

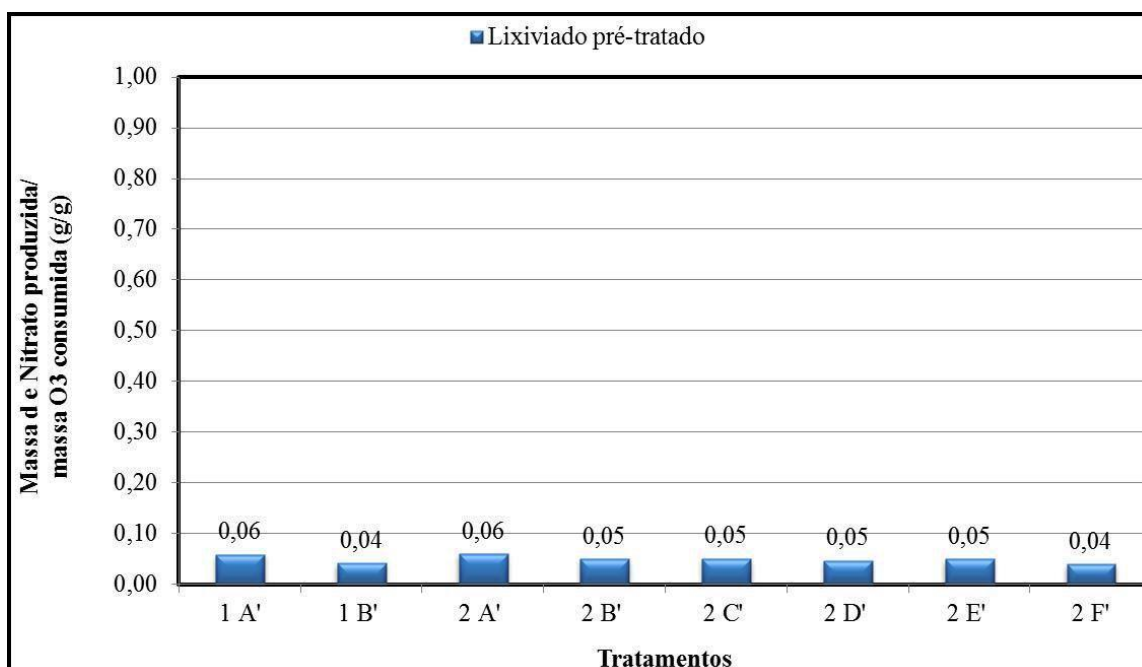


Gráfico 93 – Massa de nitrato produzida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”.

5.4.2.9 Número Médio de Oxidação do Carbono (NMOC)

O número médio de oxidação do carbono (NMOC) foi feito para todos os tratamentos efetuados nesta pesquisa, tanto para amostras brutas como solúveis. O objetivo do NMOC é avaliar a oxidação dos compostos com carbono presente nas amostras. Justamente por este motivo, conforme ressaltado anteriormente, foi utilizada amostras solúveis afluentes e efluentes aos tratamentos de maneira a evitar a presença de interferentes e confrontar com os valores obtidos nas amostras brutas.

O NMOC depende do valor da DQO e COT da amostra, conforme descreve a equação 51.

$$\text{NMOC} = 4 - (1,5 * (\text{DQO}/\text{COT})) \quad (51)$$

Dentre as limitações para a aplicação do NMOC está a presença de cloretos na amostra. O NMOC deve variar na faixa de -4 a +4. Valores fora desta faixa são quimicamente impossíveis e indicam problemas durante a determinação analítica do COT ou DQO. Com relação à interferência causada por compostos nitrogenados, o NMOC considera que o estado de oxidação dos compostos nitrogenados não muda durante a análise de DQO (VOGEL et al, 2000). Para o lixiviado de aterro sanitário, que possui elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, esta condição não é atendida. O mesmo pode-se inferir dos cloretos, presentes em alta concentração no lixiviado.

De posse destas considerações, o NMOC foi avaliado de modo a verificar se houve de fato variação no NMOC a partir da comparação entre afluente e efluente nos processos. Não foi detectado problemas durante a determinação analítica de COT ou DQO nesta pesquisa, visto que os valores se concentraram dentro da faixa -4 a +4, conforme descrito na metodologia proposta por Vogel et al (2000). Pasqualini (2010), todavia, constatou valores fora desta faixa e assim o NMOC não foi adequado à sua pesquisa.

Nota-se que tanto nos POAs aplicados ao lixiviado bruto quanto no pré-tratado, houve aumento do NMOC na maioria dos ensaios, o que indica que ocorreu oxidação da matéria orgânica nos POAs utilizados. Verifica-se que nas amostras brutas possivelmente há interferentes nas análises de DQO e COT, visto que há diferença visível no NMOC quando confrontadas com as amostras solúveis.

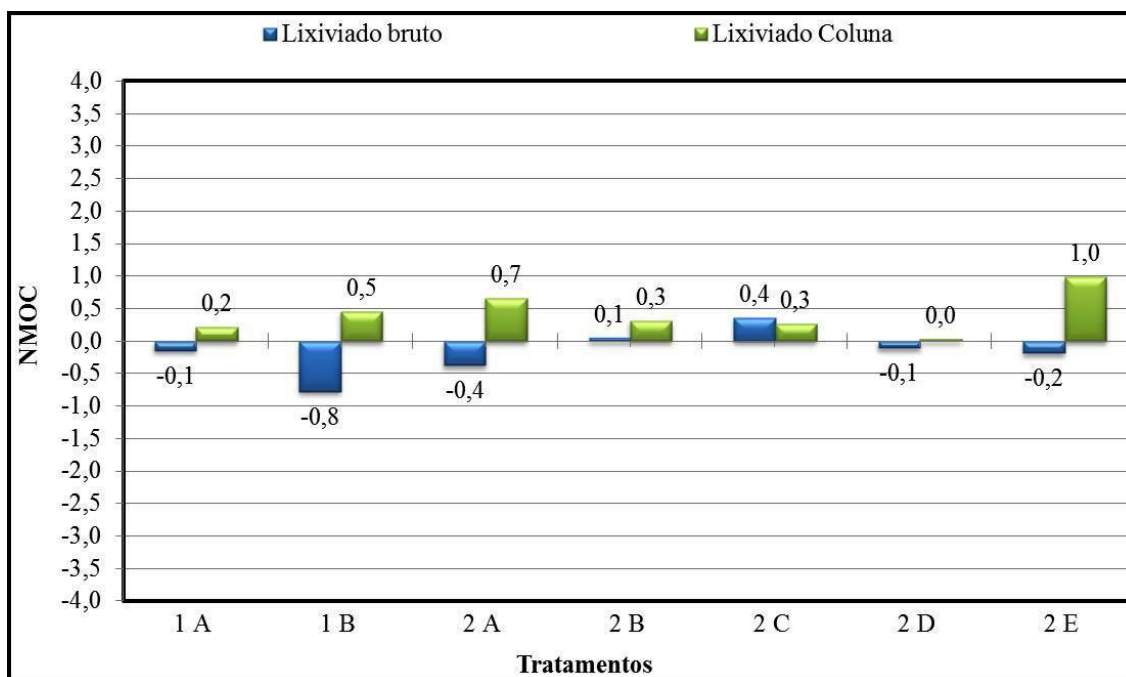


Gráfico 94 – NMOC de amostras brutas obtidas nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

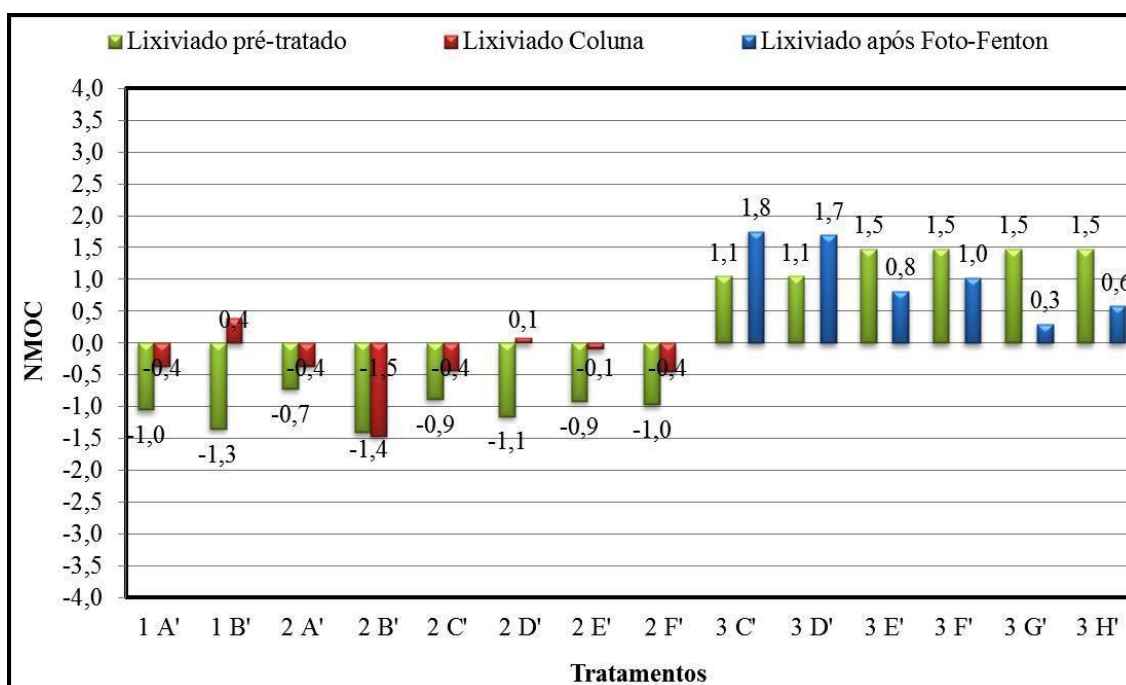


Gráfico 95 – NMOC de amostras brutas obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

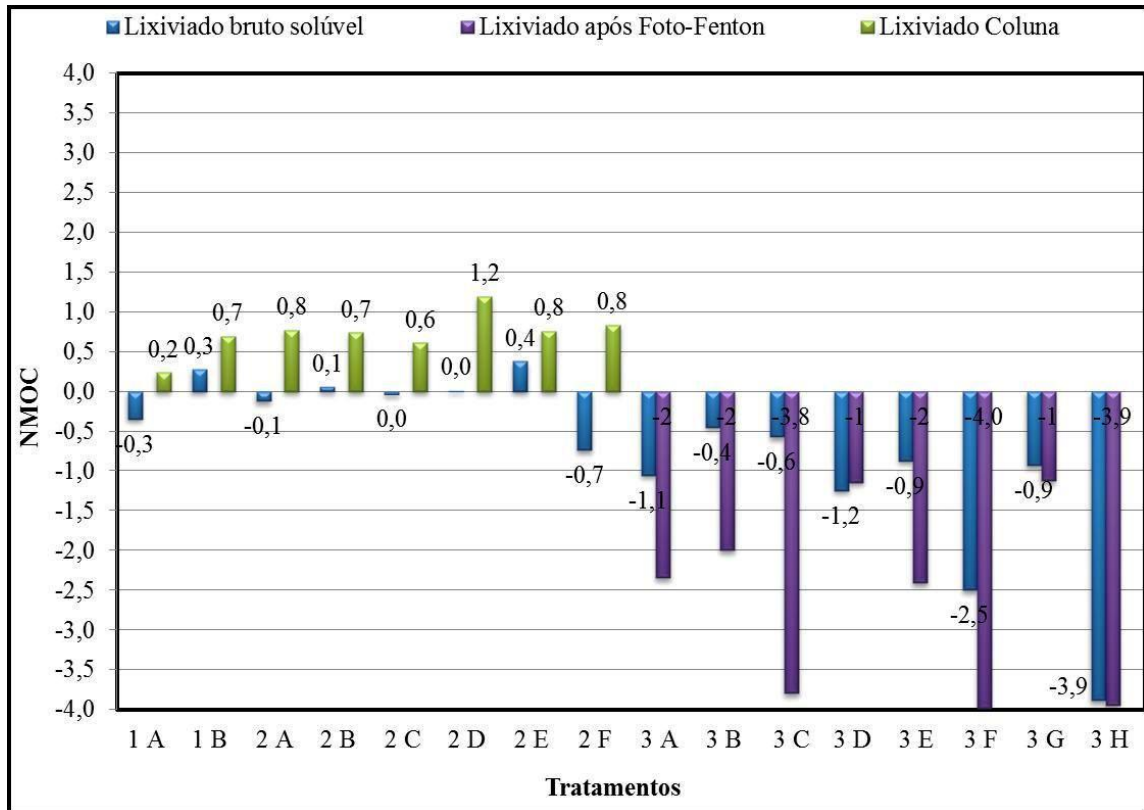


Gráfico 96 – NMOc de amostras solúveis obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado bruto.

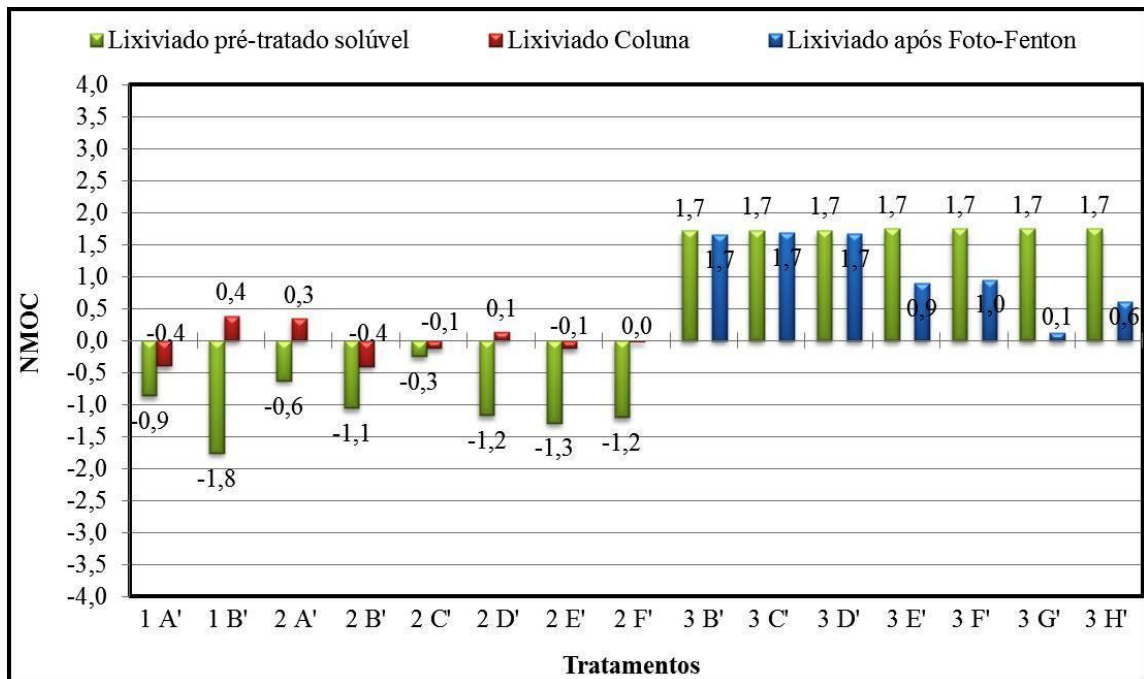


Gráfico 97 – NMOc de amostras solúveis obtidas nos tratamentos 1, 2 e 3 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.10 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH nos tratamentos com ozônio (tratamentos 1 e 2) se mostraram nitidamente diferentes quanto ao lixiviado bruto (gráficos 98 e 100) e pré-tratado por “air-stripping” (gráficos 99 e 101) afluente e efluente aos POAs. Nos ensaios com lixiviado bruto, em ambos os tratamentos 1 e 2, se verificou aumento do pH após a aplicação dos processos oxidativos. Nos experimentos com lixiviado pré-tratado, ocorreu decréscimo nos valores do tratamento 1 quanto do tratamento 2 após emprego dos POAs. Contudo, os valores finais de pH em ambas as bateladas com lixiviado afluente bruto e pré-tratado são bem próximos.

Pasqualini (2010) que utilizou o lixiviado bruto e pré-tratado por “air-stripping” na sua pesquisa, cita que provavelmente o aumento do pH nos ensaios com lixiviado bruto é devido ao arraste do CO_2 durante o processo de borbulhamento do gás com O_3 na coluna de ozonização. Wu *et al* (2004) também relacionam o aumento do pH após a ozonização ao “stripping” do CO_2 e dos ácidos graxos. Entretanto, o aumento do pH não significa, necessariamente, remoção de alcalinidade.

Com relação ao declínio do pH nos ensaios com lixiviado pré-tratado após os POAs, Zhang, Choi & Huang (2005) citam que em um primeiro momento, os íons bicarbonato se convertem a ácido carbônico ocasionando a redução do pH. Entretanto, o H_2CO_3 se dissolve na massa líquida como CO_2 e assim, em função do borbulhamento, ocorre seu arraste e o pH aumenta. Visto que atingido o equilíbrio das reações, o pH se estabiliza, corroborando a ressalva de Tizaoui et al (2007) de que a elevada concentração de bicarbonatos é benéfica pelo fato de impedir a diminuição brusca do pH e assim manter o processo de decomposição do O_3 em OH^- .

No POA $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ o pH é um fator importante no processo. Em meio alcalino, ambas as espécies OH^- e HO_2^- iniciam a decomposição do ozônio mais rapidamente e mais efetivamente em $\cdot\text{OH}$ do que somente a espécie OH^- (KURNIAWAN et al, 2006).

Com relação ao tratamento 3, houve diminuição do pH após os POAS em ambos os afluentes utilizados (gráficos 102 e 103). O pH afluente em torno de 2,5 foi importante no processo Foto-Fenton utilizado nesta pesquisa, uma vez que valores inferiores a 2 aumentam o efeito sequestrador do íon H^+ e valores superiores a 3 aumentam o efeito de hidrólise do Fe^{3+} na solução, reduzindo a taxa de produção de $\cdot\text{OH}$ (GUO et al, 2010).

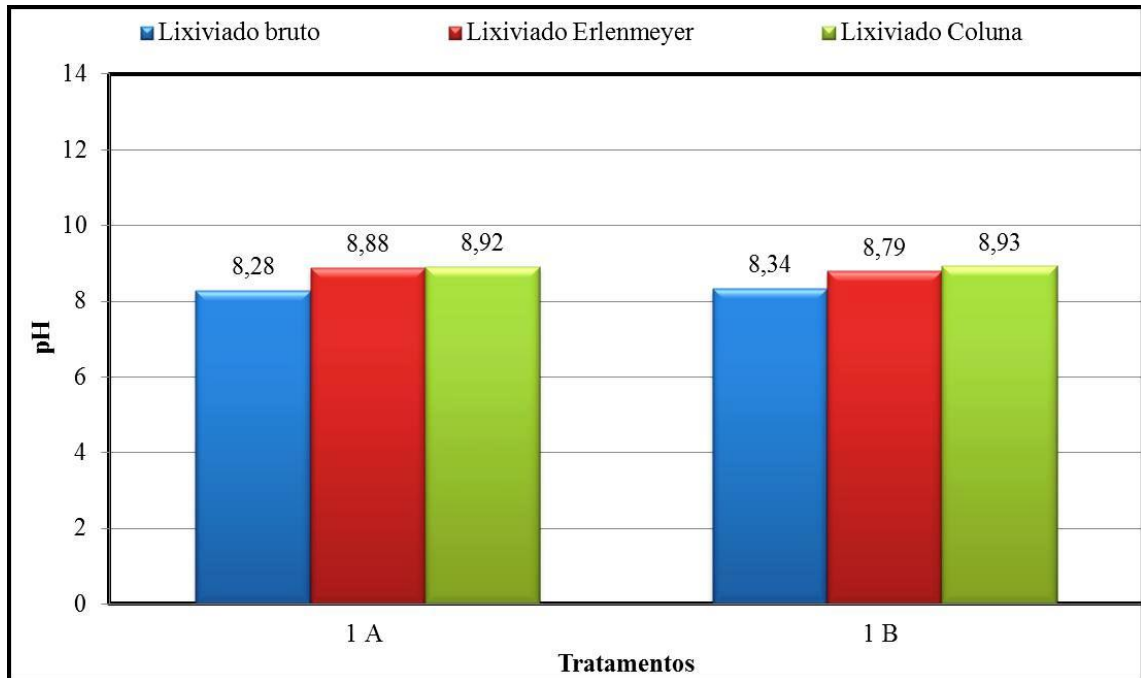


Gráfico 98 – pH obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 4.

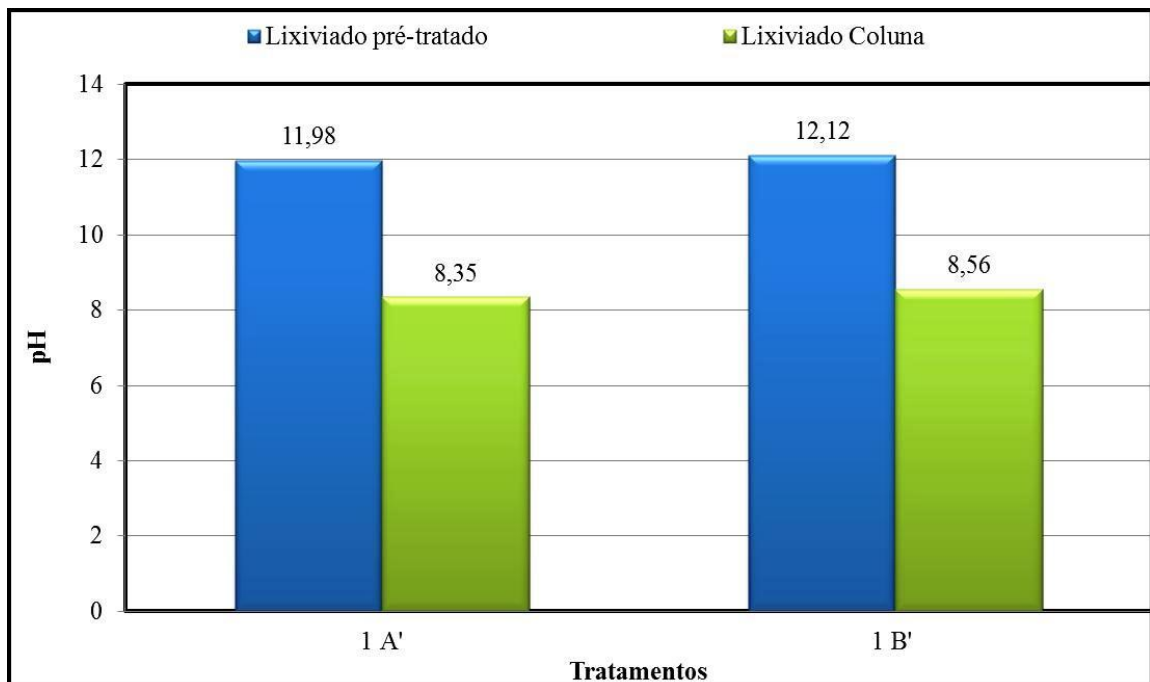


Gráfico 99 – pH obtido no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 5.

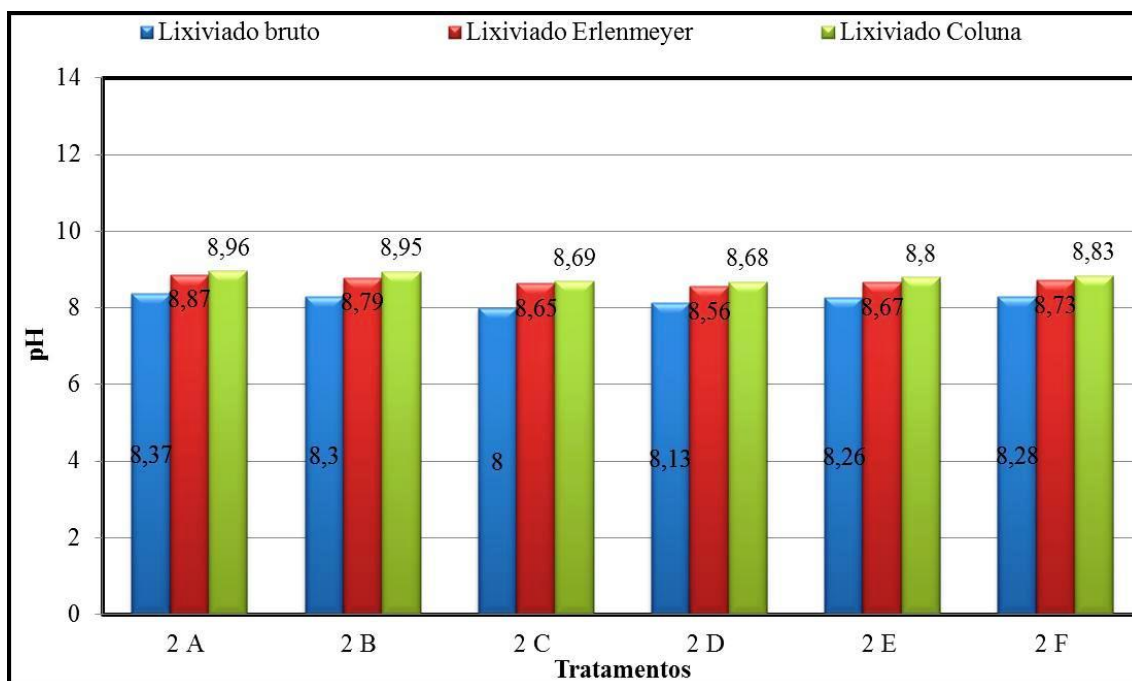


Gráfico 100 – pH obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 6.

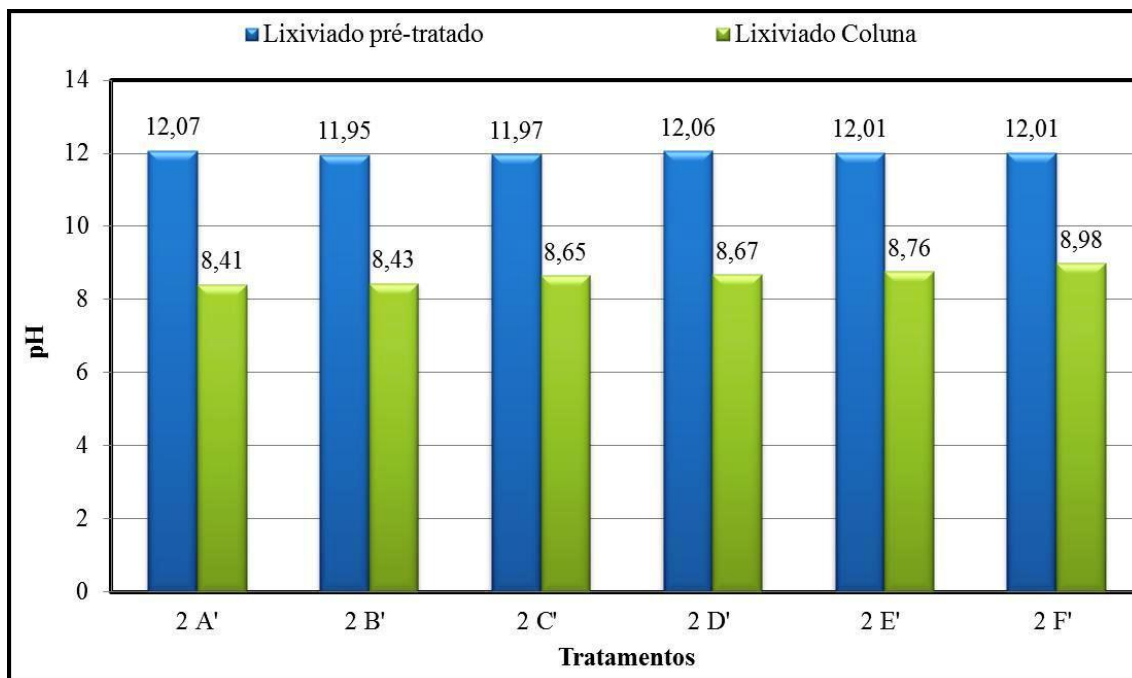


Gráfico 101 – pH obtido no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”. Maiores informações, consultar tabela 7.

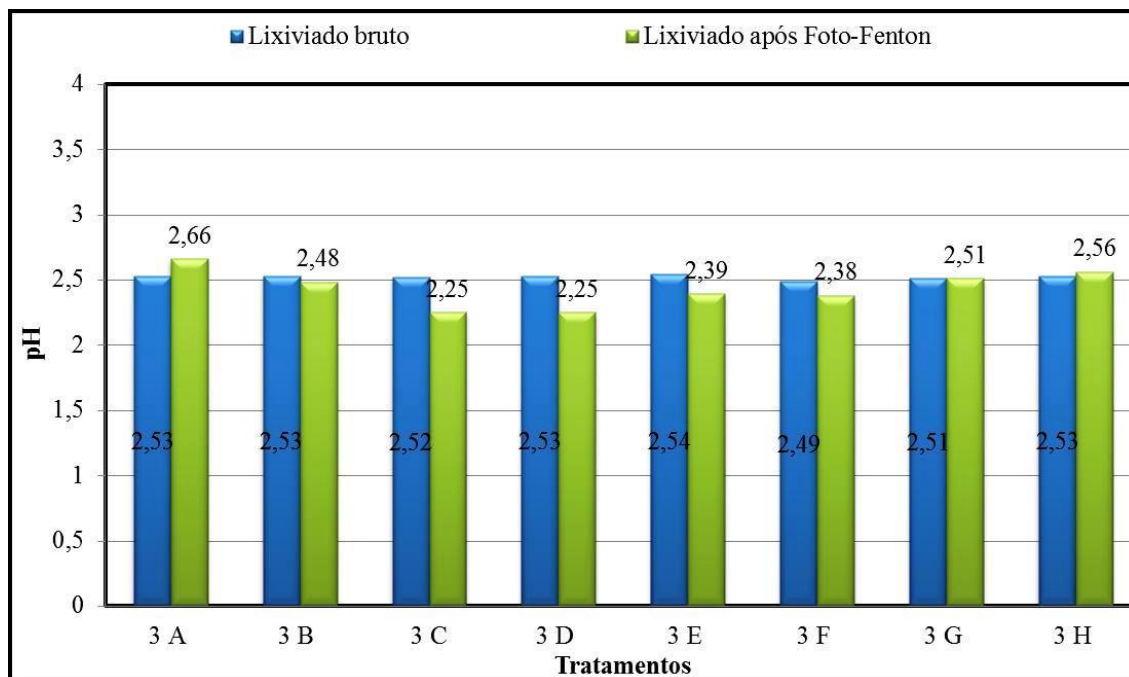


Gráfico 102 – pH obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto. Maiores informações, consultar tabela 8.

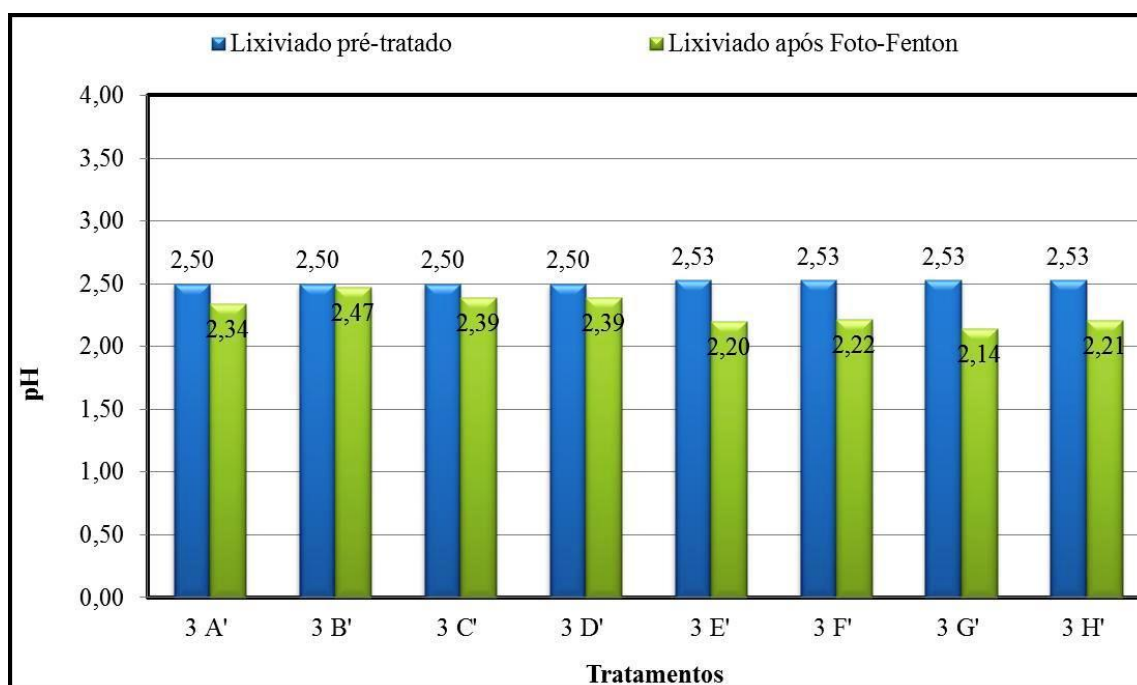


Gráfico 103 – pH obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping". Maiores informações, consultar tabela 9.

5.4.2.11 Potencial Redox

O potencial redox é indicativo da ocorrência ou não do processo oxidativo nas amostras afluentes e efluentes aos POA_s. Ressalta-se que a oxidação da matéria orgânica não é avaliada por esta variável.

Nos tratamentos 1 e 2, onde se empregou o ozônio, apreende-se que houve aumento do potencial redox em todos os tratamentos (gráficos 104 e 105). Entretanto, apenas no ensaio 2C' aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” houve a passagem de um ambiente redutor (potencial redox negativo) para um ambiente oxidado (potencial redox positivo). Nos experimentos com lixiviado bruto, nota-se que no lixiviado presente no Erlenmeyer houve aumento do potencial redox, todavia, com menor magnitude comparado ao lixiviado presente na coluna.

No tratamento 3, em ambos os afluentes utilizados (gráficos 106 e 107), percebe-se que o processo de acidificação muda o ambiente redutor para oxidado ao comparar os valores afluentes aos POA_s do potencial redox do lixiviado bruto com o lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. Igualmente se presencia que a oxidação foi maior no lixiviado bruto defronte ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”.

Pasqualini (2010) avaliou o potencial redox nos ensaios com O₃ e O₃/H₂O₂ e averiguou que houve oxidação nos processos, pois conforme nesta pesquisa, ocorreu aumento nos valores do potencial redox no efluente quando confrontados aos valores medidos no afluente.

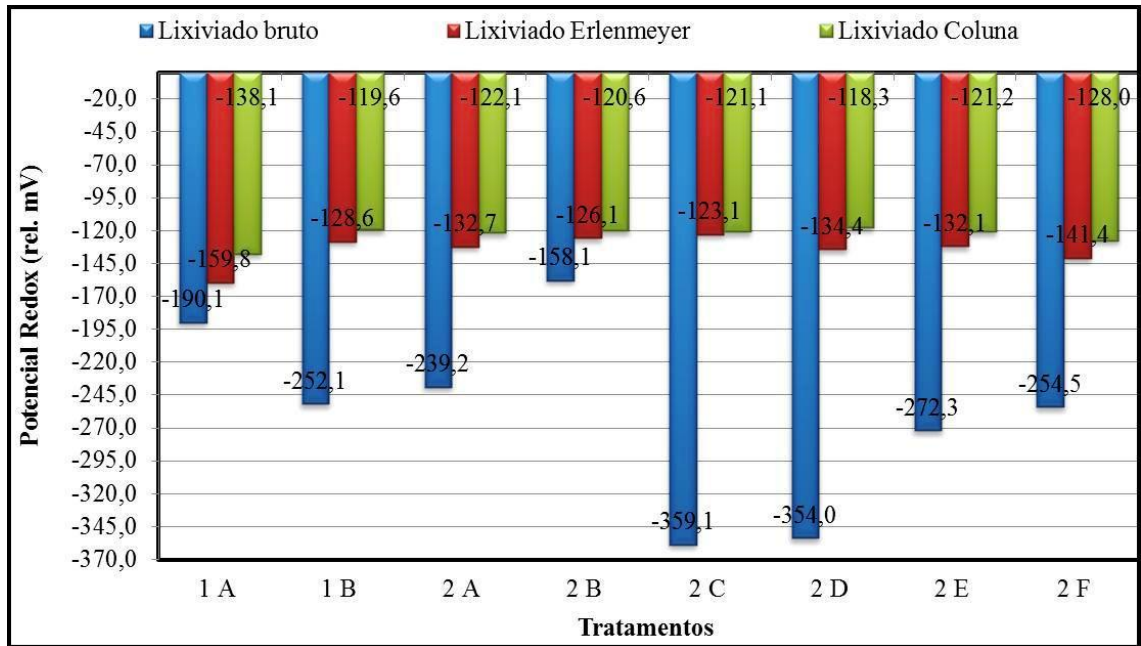


Gráfico 104 – Potencial Redox obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

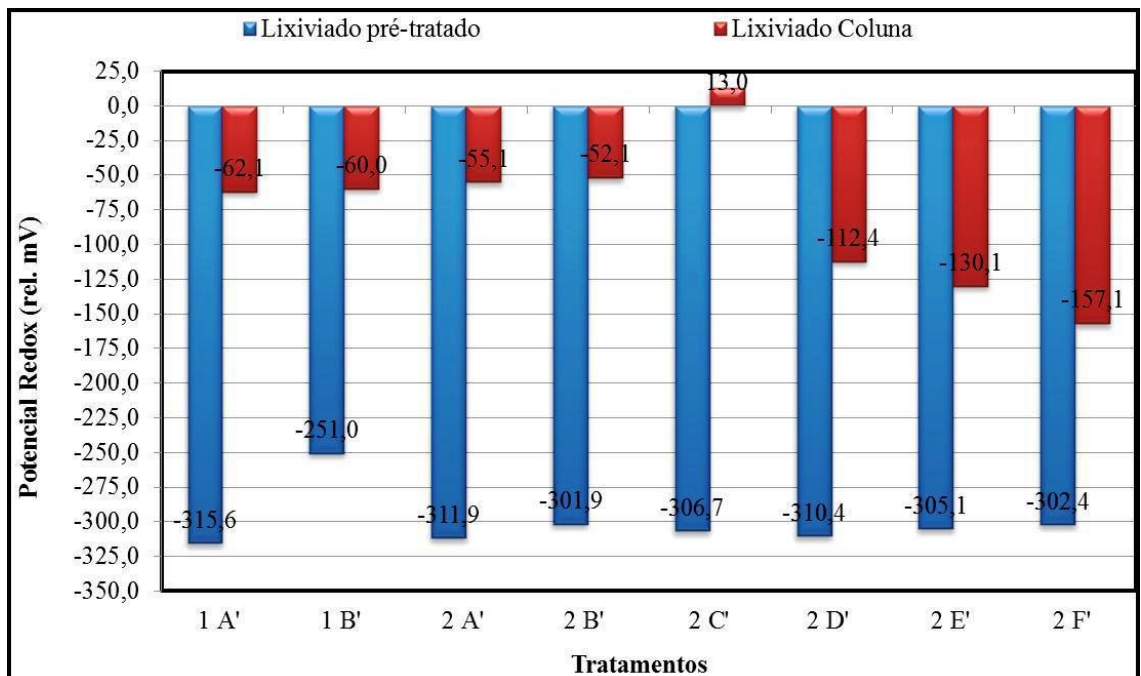


Gráfico 105 – Potencial Redox obtido nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

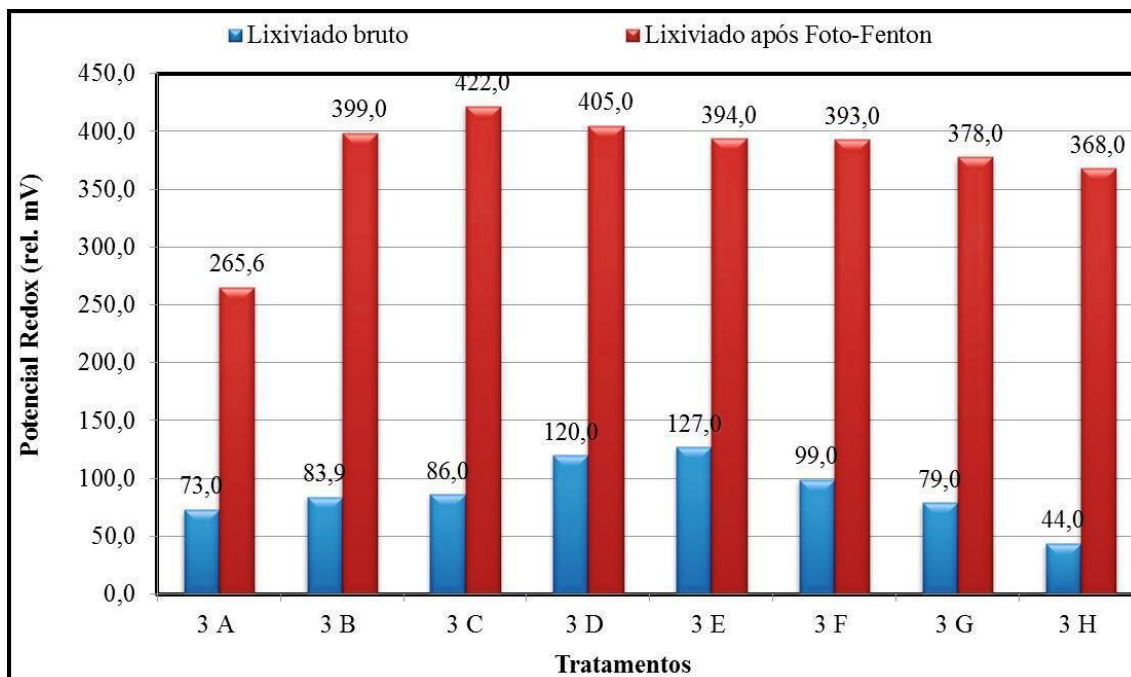


Gráfico 106 – Potencial Redox obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

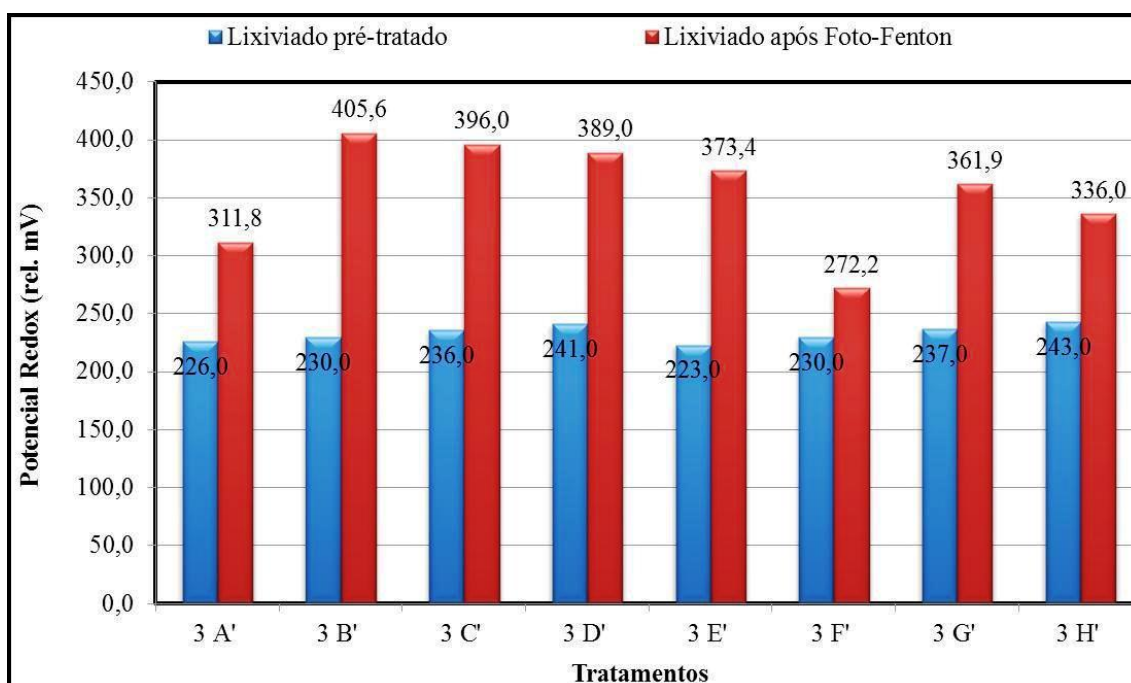


Gráfico 107 – Potencial Redox obtido no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

5.4.2.12 Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e Sólidos Sedimentáveis

Nos tratamentos em que se utilizou ozônio (tratamentos 1 e 2) nota-se que a massa de sólidos totais removida por massa de ozônio consumida nos experimentos com lixiviado bruto (gráfico 114) foi superior aos ensaios com lixiviado pré-tratado (gráfico 115).

No tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto, a produção de ozônio em 100% alcançou maior remoção em relação a produção de 80% (1,56 g/g).

No tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto, quando se utilizou 80% da produção de O_3 notou-se decréscimo da massa removida de ST conforme se aumentava a dose de H_2O_2 . Nos experimentos com 100% produção O_3 averiguou-se que a dose intermediária de peróxido de hidrogênio (2,4 g/L) foi a menos efetiva na remoção de massa de ST, ao passo que a menor dose (1,2 g H_2O_2 /L) teve maior sucesso na remoção de massa de ST. Logo, a maior remoção de massa de ST por massa de ozônio consumida no tratamento 2 foi no experimento 2A (2,29 g/g).

No tratamento por foto-Fenton ou 3, em ambos os ensaios aplicados ao lixiviado bruto (gráfico 112) e pré-tratado (gráfico 113) se observou aumento na concentração de sólidos totais após o emprego do foto-Fenton. A adição do sal sulfato ferroso heptahidratado e a formação de sólidos sedimentáveis possivelmente contribuíram para este aumento.

Quanto aos sólidos suspensos totais, nos tratamentos 1 e 2, onde se utilizou ozônio, notou-se que a massa removida de SST por massa de O_3 consumida nos experimentos com lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” (gráfico 122) foi superior aos ensaios com lixiviado bruto (gráfico 123).

No tratamento 1 a produção de ozônio em 80% no ensaio 1A’ incrementou a remoção de SST (0,02 g/g) em comparação a produção em 100% (experimento 1B’).

No tratamento 2 observou-se que o aumento das doses de H_2O_2 decresceu a remoção de SST nos ensaios com produção de O_3 em 80% assim como nos experimentos com 100%. Os experimentos 2A’ (1,2 g H_2O_2 /L) e 2B’ (2,4 g H_2O_2 /L) aplicados ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” alcançaram o valor máximo de 0,04 g/g de massa removida de SST por

massa de ozônio consumida dentre os tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”.

No tratamento 3, que utilizou o processo foto-Fenton, houve grande geração de SST após a aplicação do POA, sendo a quantidade formada nos ensaios com lixiviado bruto (gráfico 120) superior aos experimentos com lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” (gráfico 123). Ressalta-se que provavelmente a produção de sólidos sedimentáveis contribui para este incremento. Nota-se que os ensaios com maior concentração de íons Fe^{2+} obtiveram a maior concentração de SST.

Com relação aos sólidos dissolvidos totais, observa-se que eles são a maior parcela dos ST. Nos ensaios com ozônio, os experimentos com lixiviado bruto (gráfico 130) apresentaram maior massa removida de SDT do que quando se realizou o pré-tratamento (gráfico 131).

No tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto, nota-se que o aumento da produção de ozônio acresceu a massa removida de SDT. O ensaio 1B alcançou 1,55 g/g de massa removida de SDT por massa de ozônio consumida.

No tratamento 2, onde se empregou O_3 combinado com H_2O_2 , observou-se que o aumento da dose de H_2O_2 decresceu a remoção de massa de SDT quando de utilizou a produção de O_3 em 80%. Nos ensaios com produção de O_3 em 100%, não se verificou o mesmo. Todavia, a remoção de massa de SDT foi maior nos experimentos com produção de O_3 em 80% quando confrontados com os de 100%. O ensaio 2A (1,2 g H_2O_2 /L) apresentou a maior massa removida de SDT, 2,28 g/g.

No tratamento 3 por Foto-Fenton de maneira geral, verificou-se comportamento similar ao SST (gráficos 128 e 129).

Com relação aos sólidos sedimentáveis formados após o processo por foto-Fenton, observa-se que os ensaios com lixiviado bruto (gráfico 132) apresentaram maior geração de sólidos sedimentáveis quando confrontados aos experimentos com lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” (gráfico 133). A maior formação se deu no ensaio 3A (550 ml/L), que foi o que teve a maior concentração de íons Fe^{2+} , seguidos pelos ensaios 3F e 3B, com 390 e 380 ml/L, respectivamente. De maneira geral, pode-se suspeitar que a formação de sólidos sedimentáveis e a remoção de matéria orgânica estão correlacionados, conforme apresentado nos itens 5.4.2.6 e 5.4.2.7.

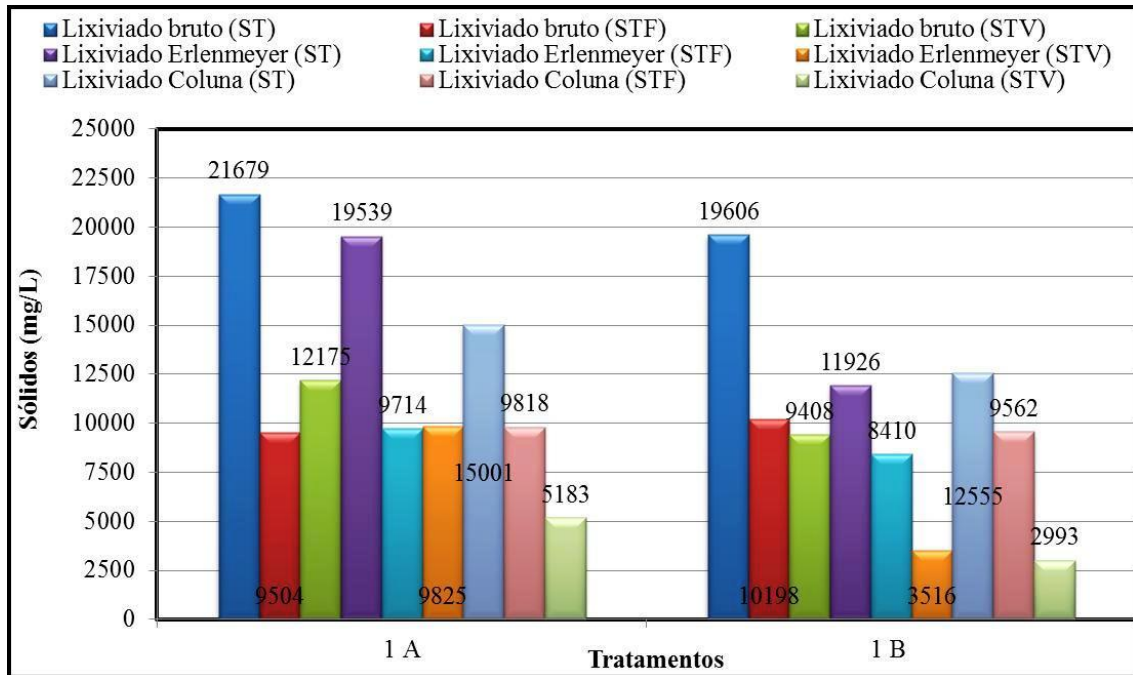


Gráfico 108 – ST, STF e STV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

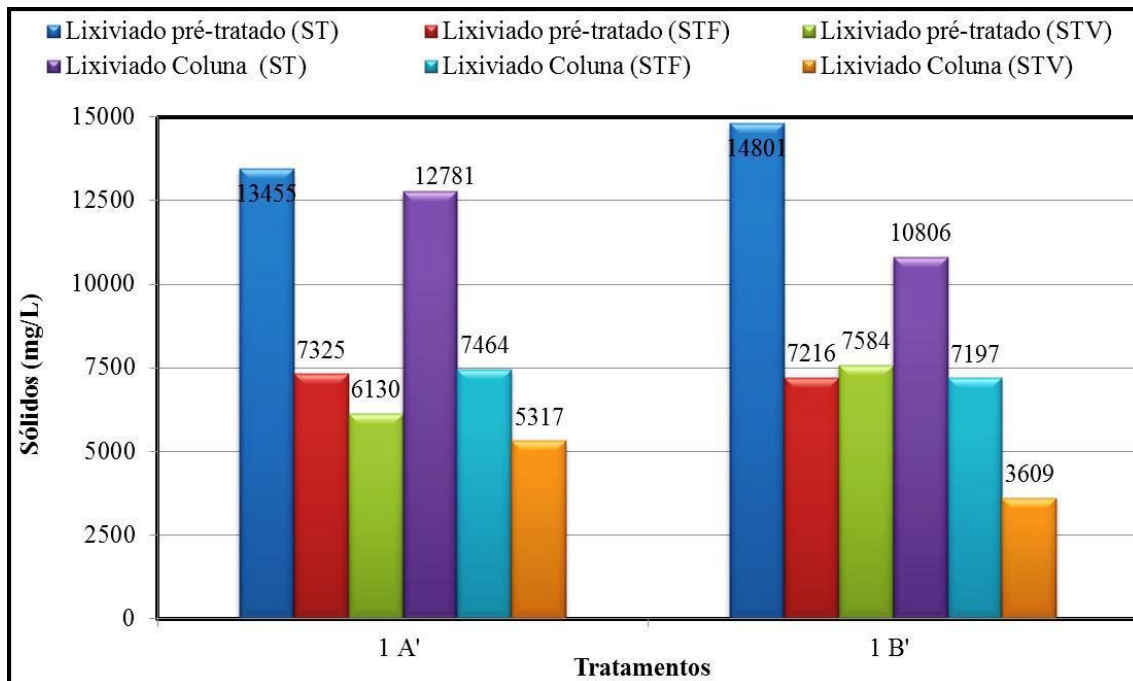


Gráfico 109 – ST, STF e STV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

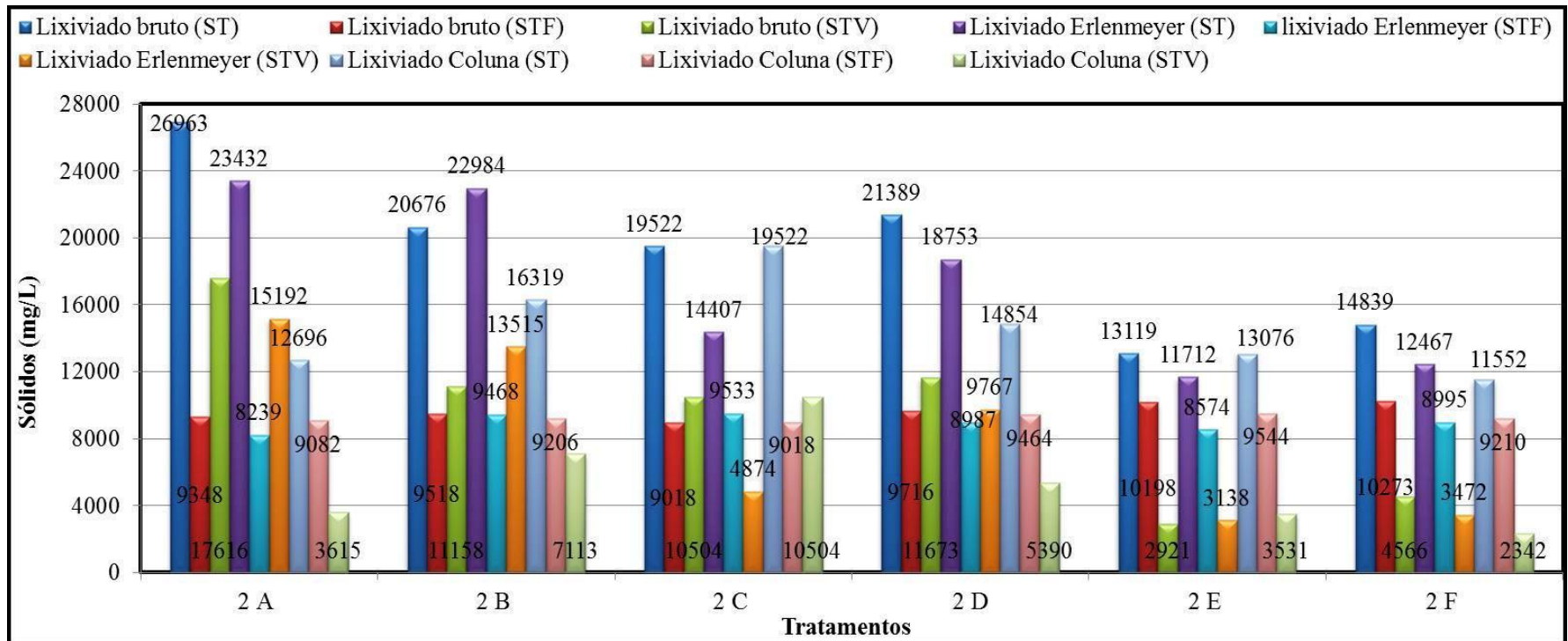


Gráfico 110 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

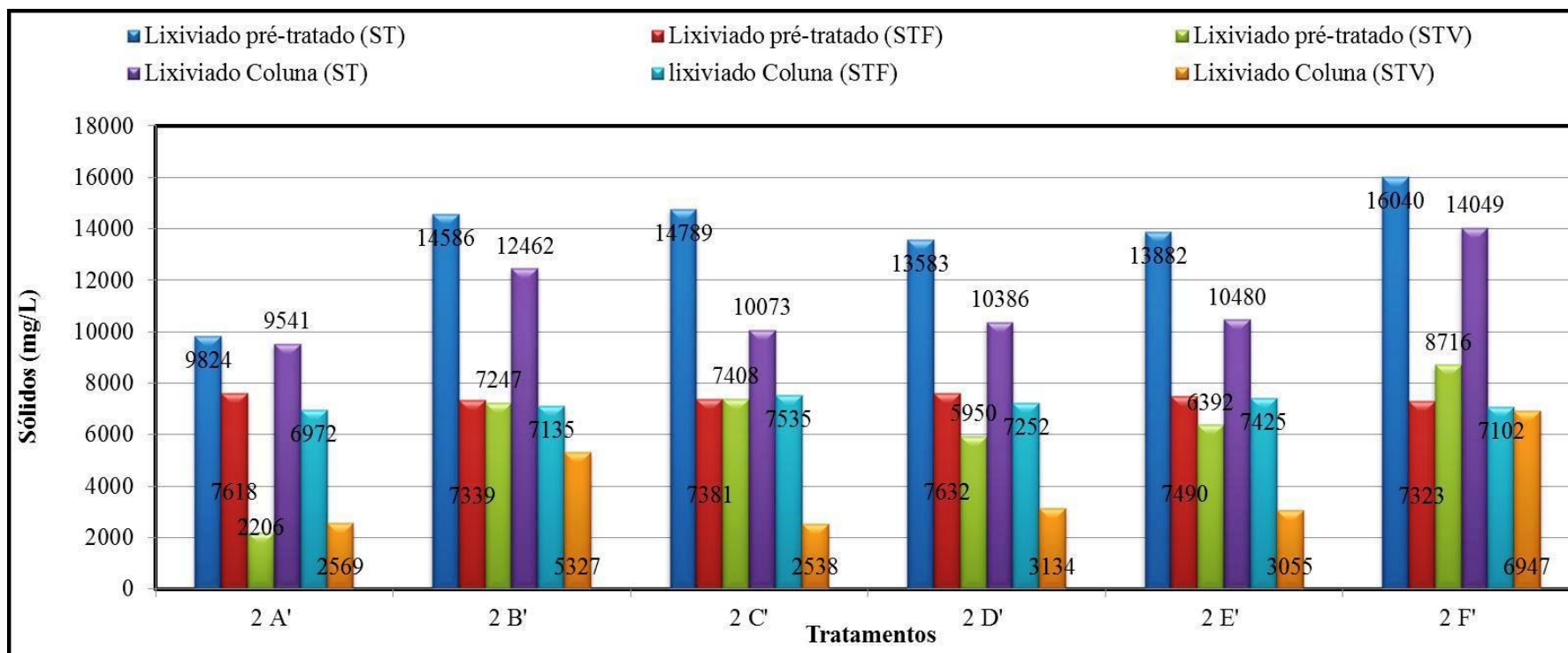


Gráfico 111 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

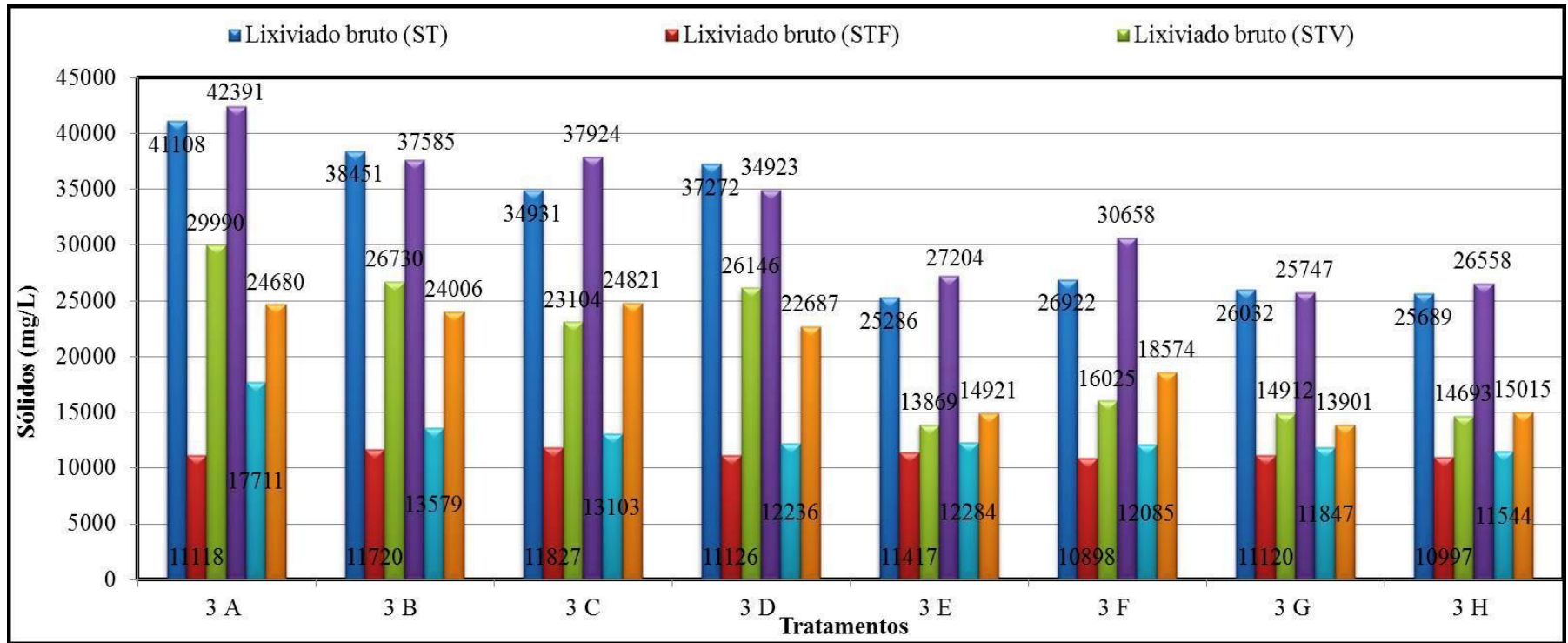


Gráfico 112 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

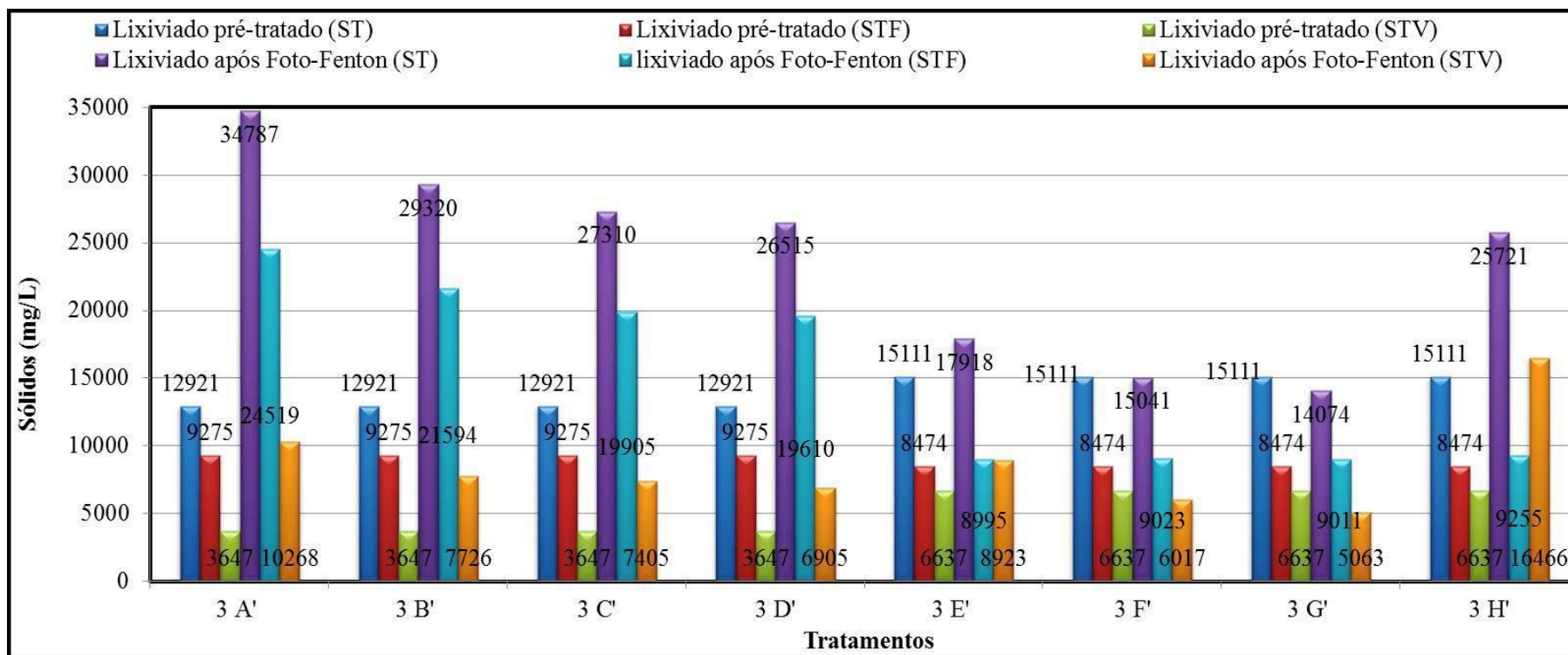


Gráfico 113 - ST, STF e STV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

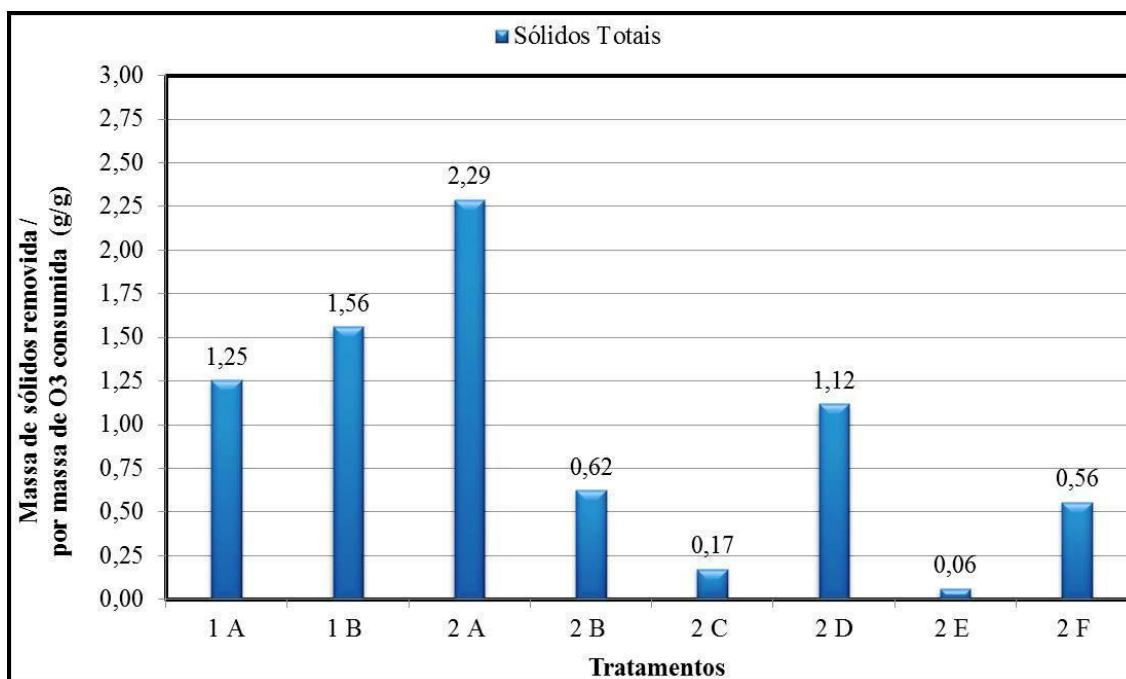


Gráfico 114 – Massa de ST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

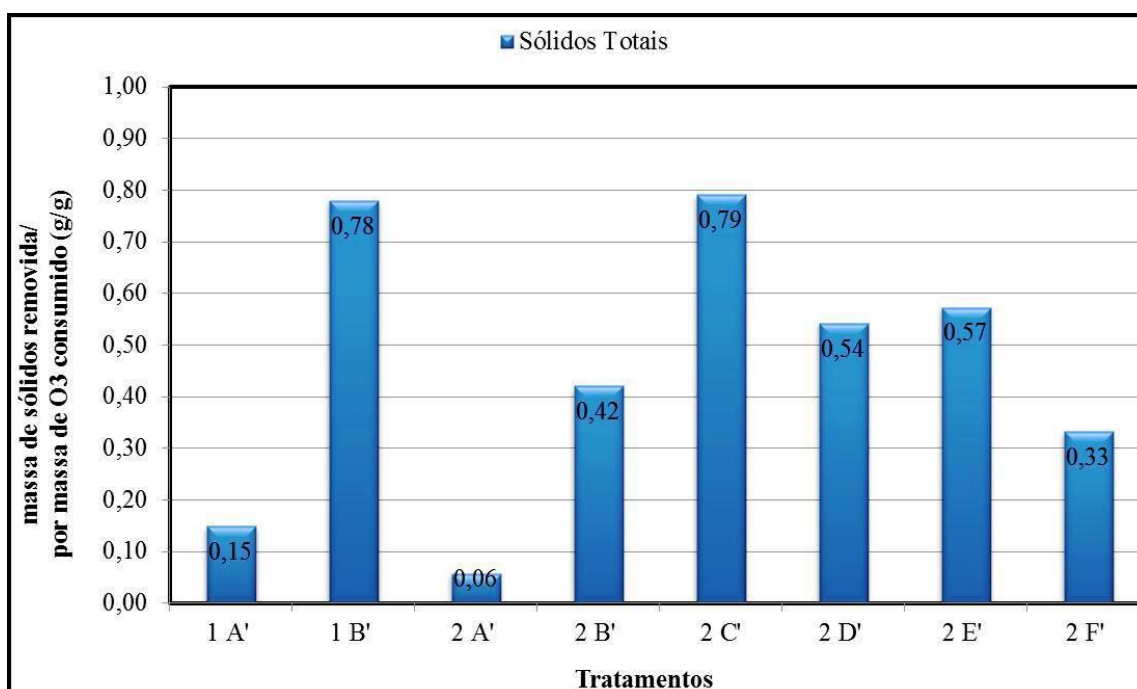


Gráfico 115 – Massa de ST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

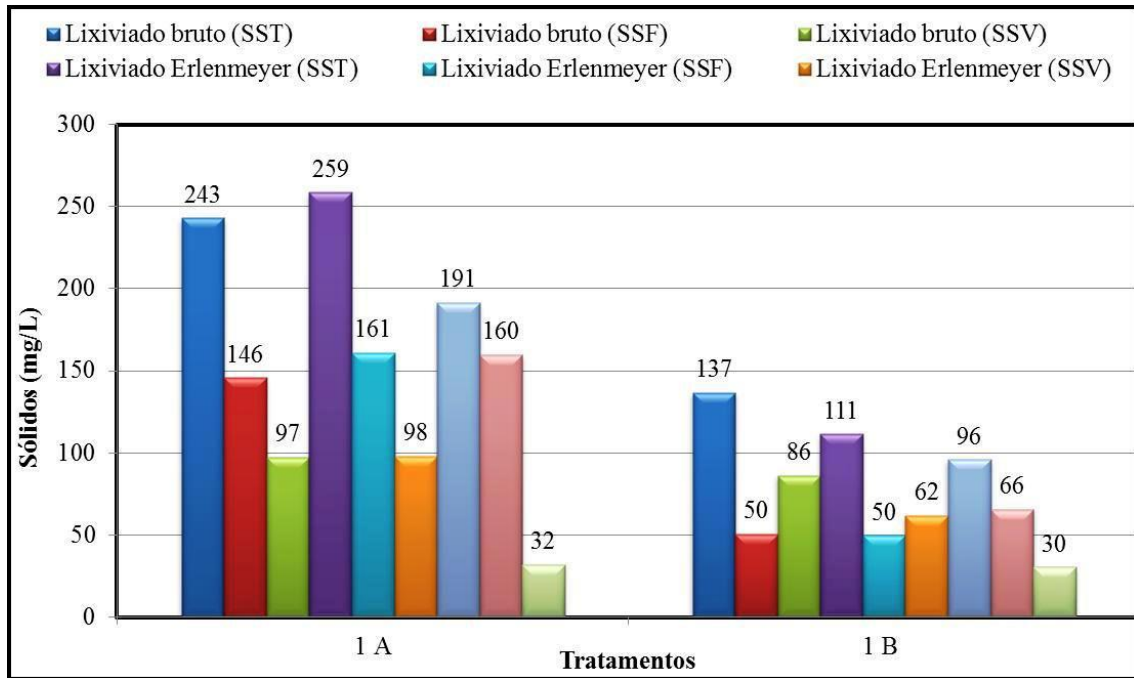


Gráfico 116 – SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

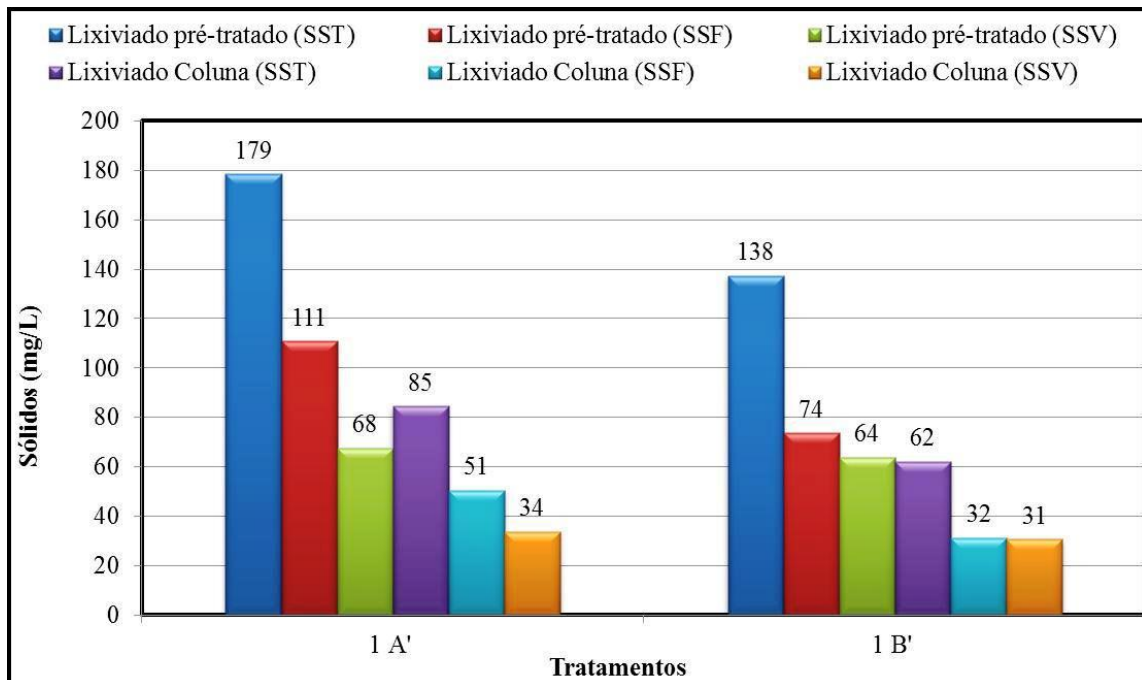


Gráfico 117 – SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

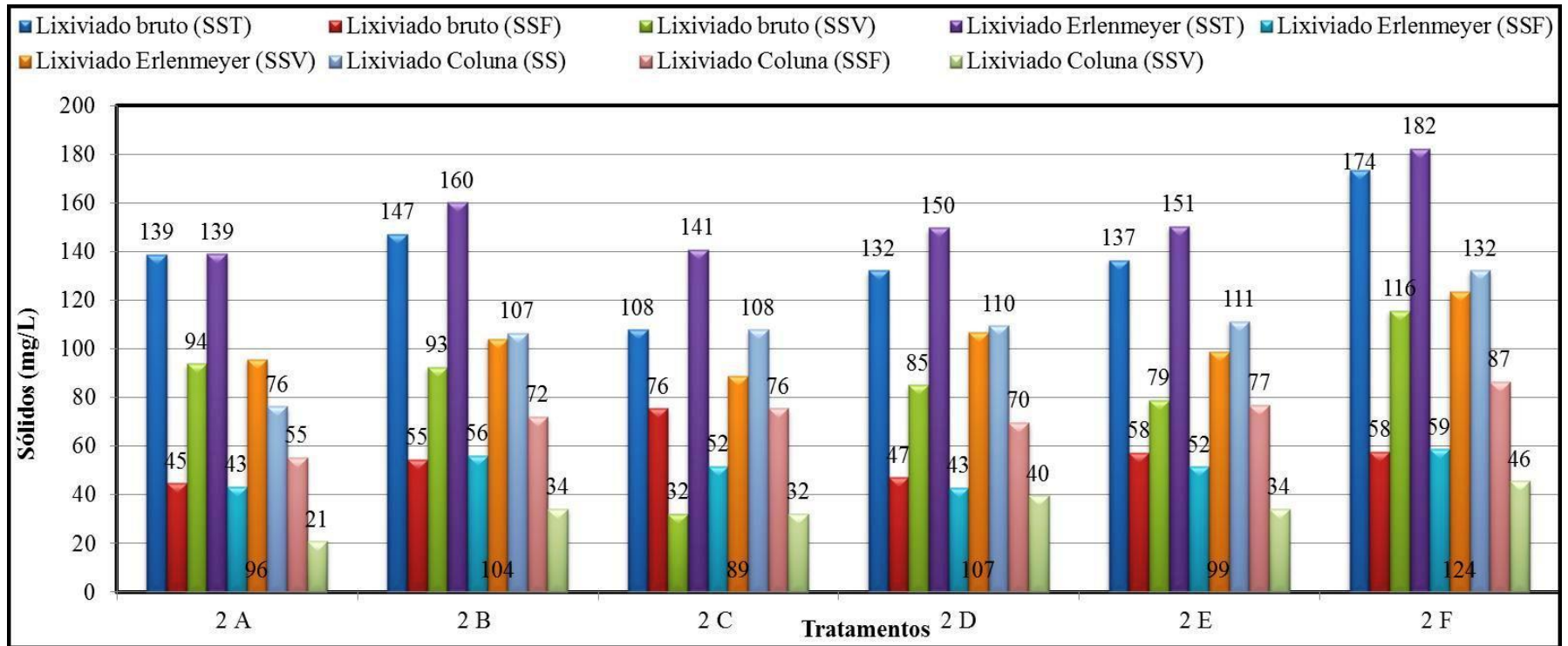


Gráfico 118 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

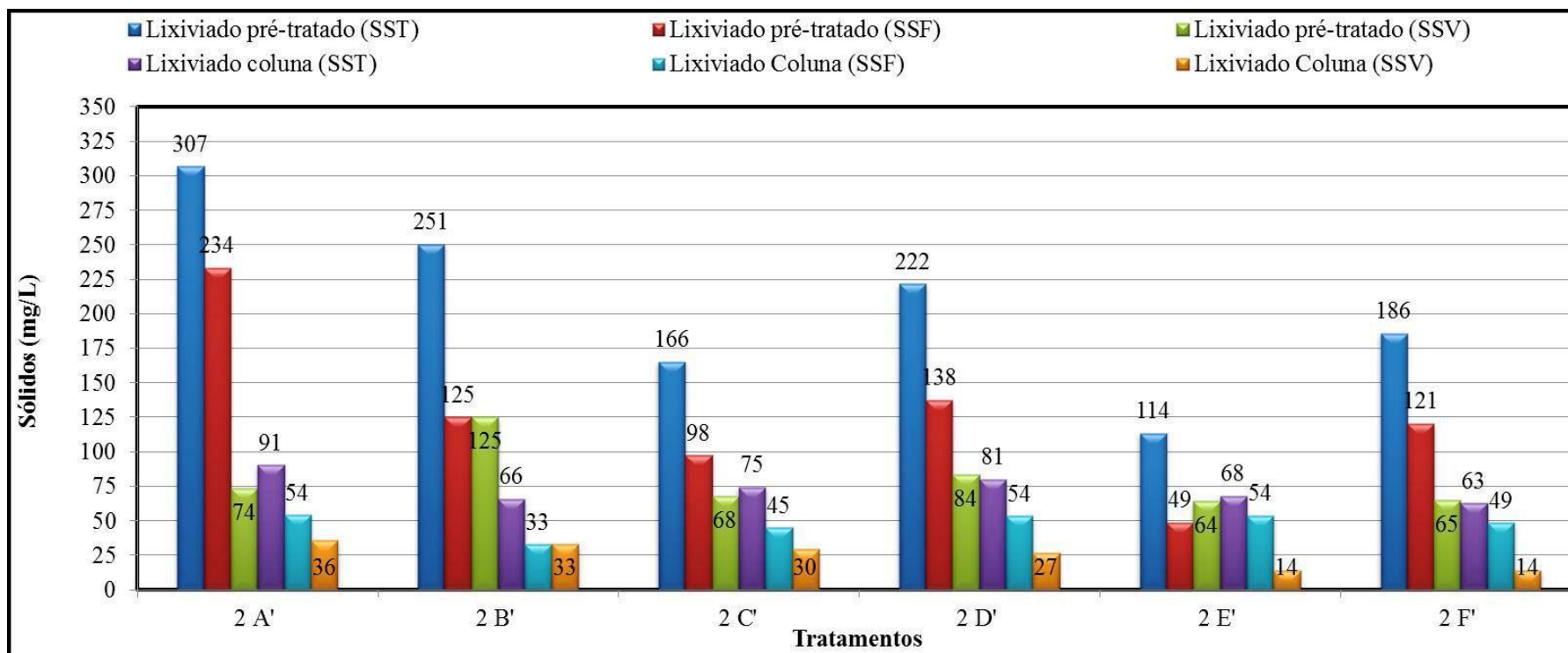


Gráfico 119 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por "air-stripping".

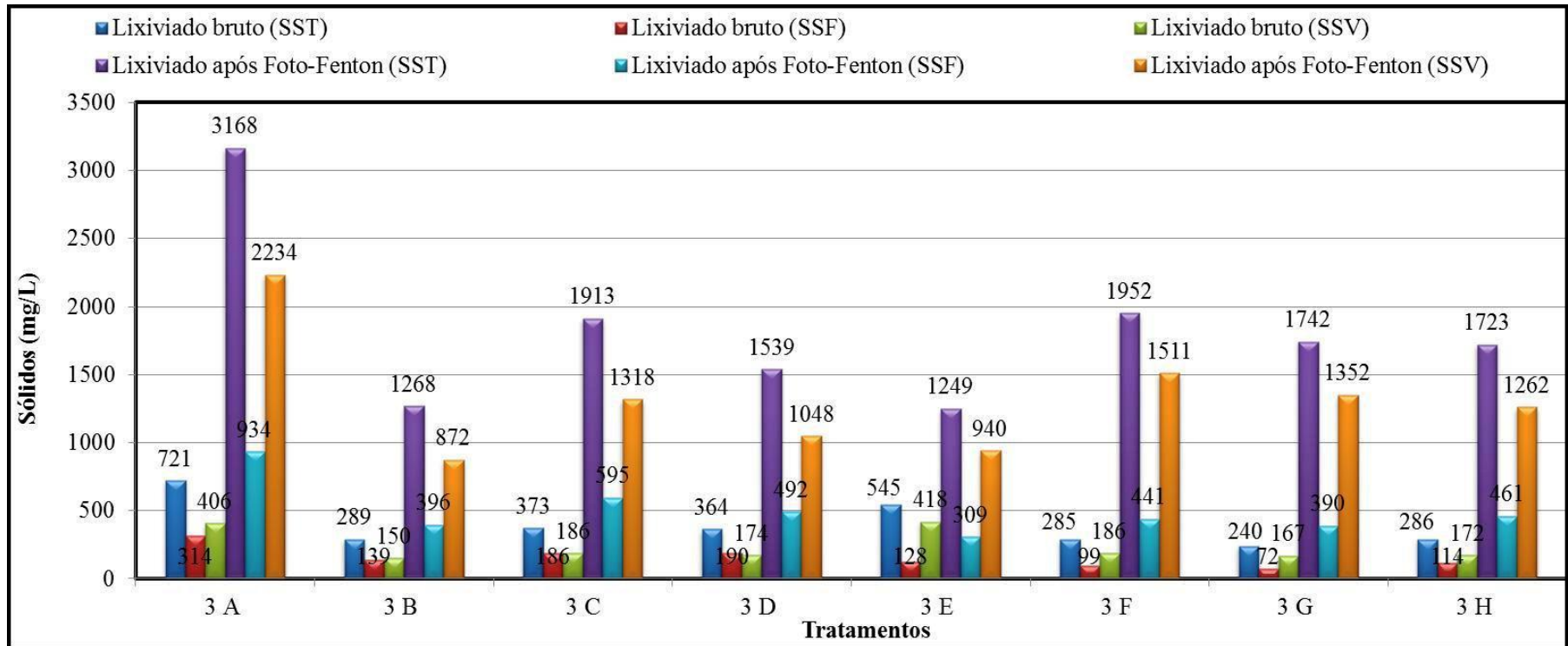


Gráfico 120 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

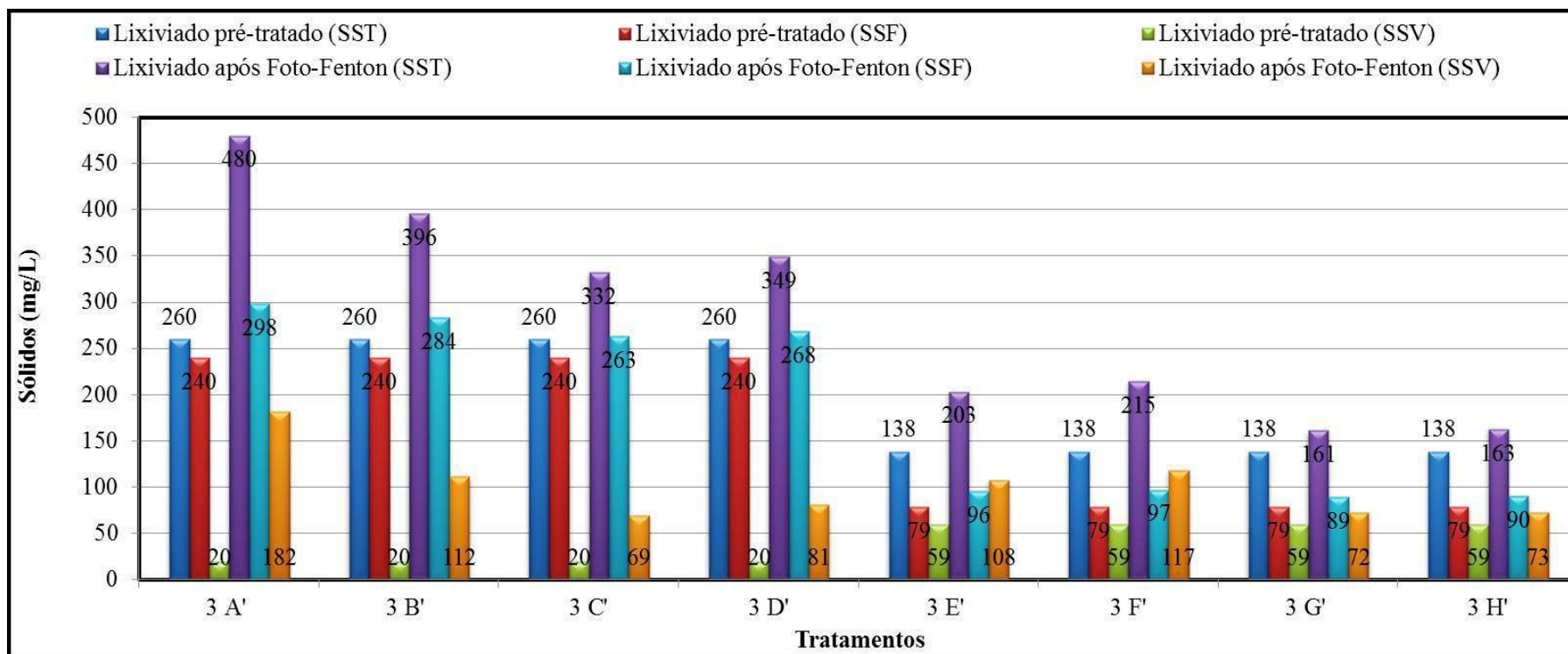


Gráfico 121 - SST, SSF e SSV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

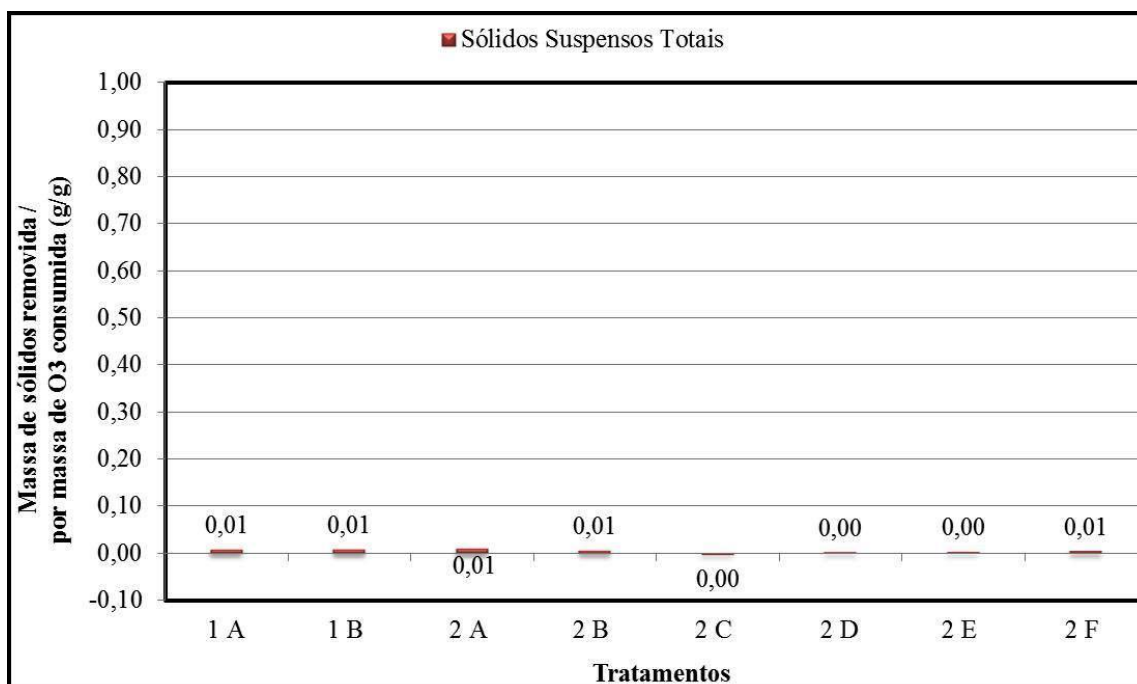


Gráfico 122 – Massa de SST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

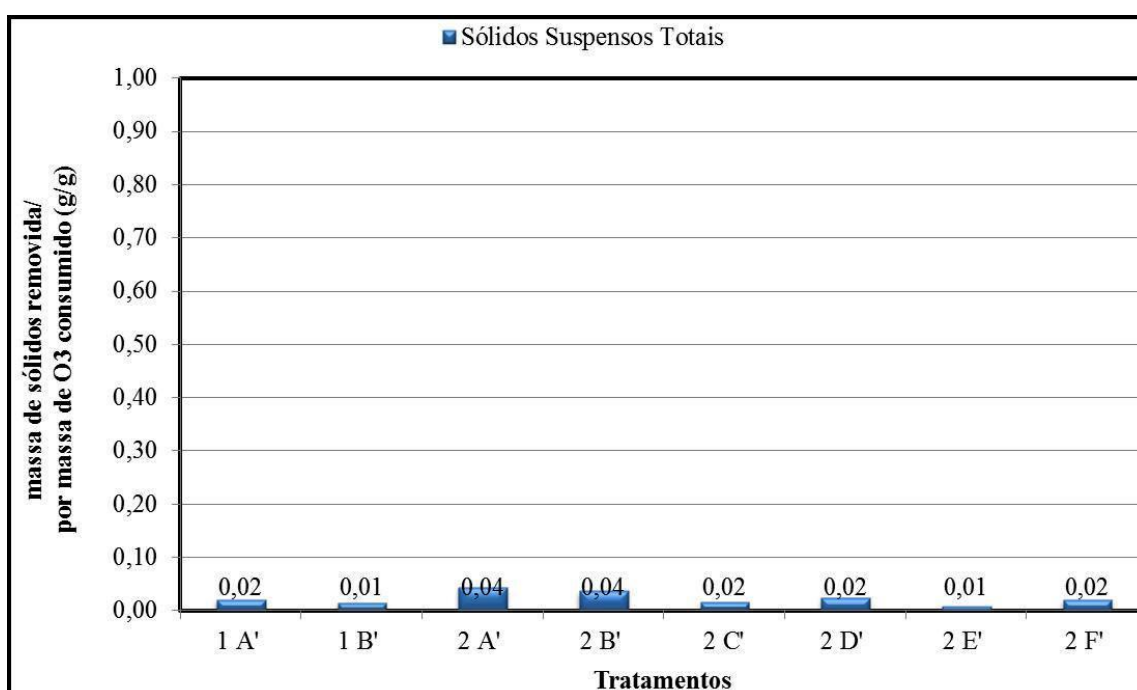


Gráfico 123 – Massa de SST removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

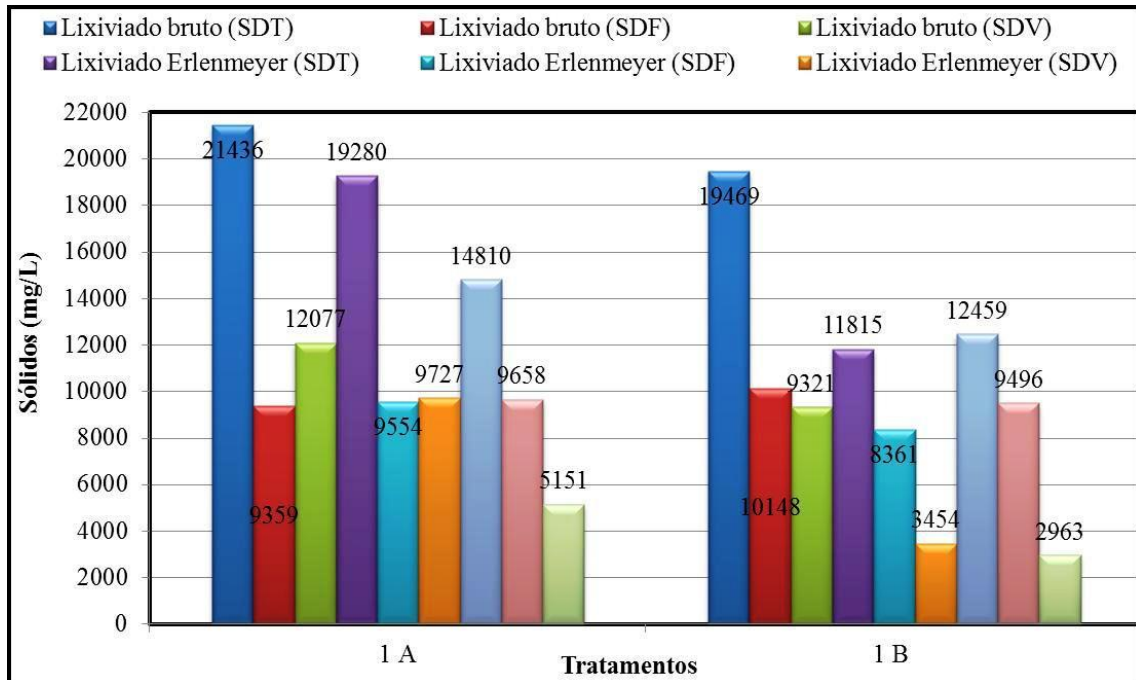


Gráfico 124 – SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado bruto.

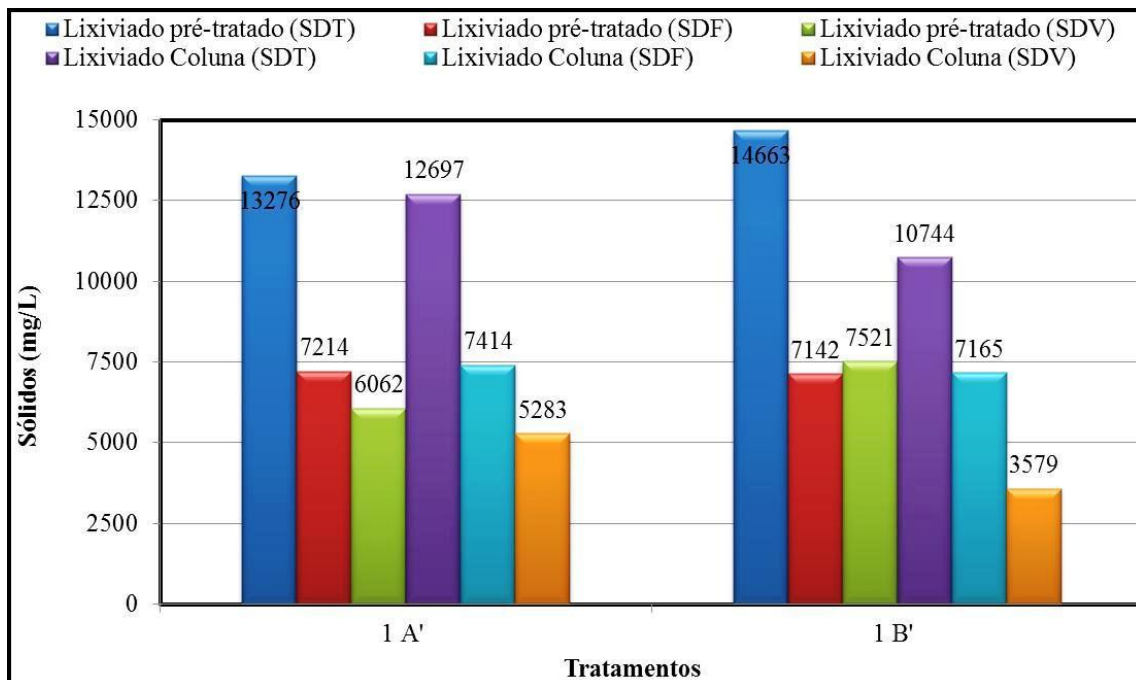


Gráfico 125 – SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 1 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

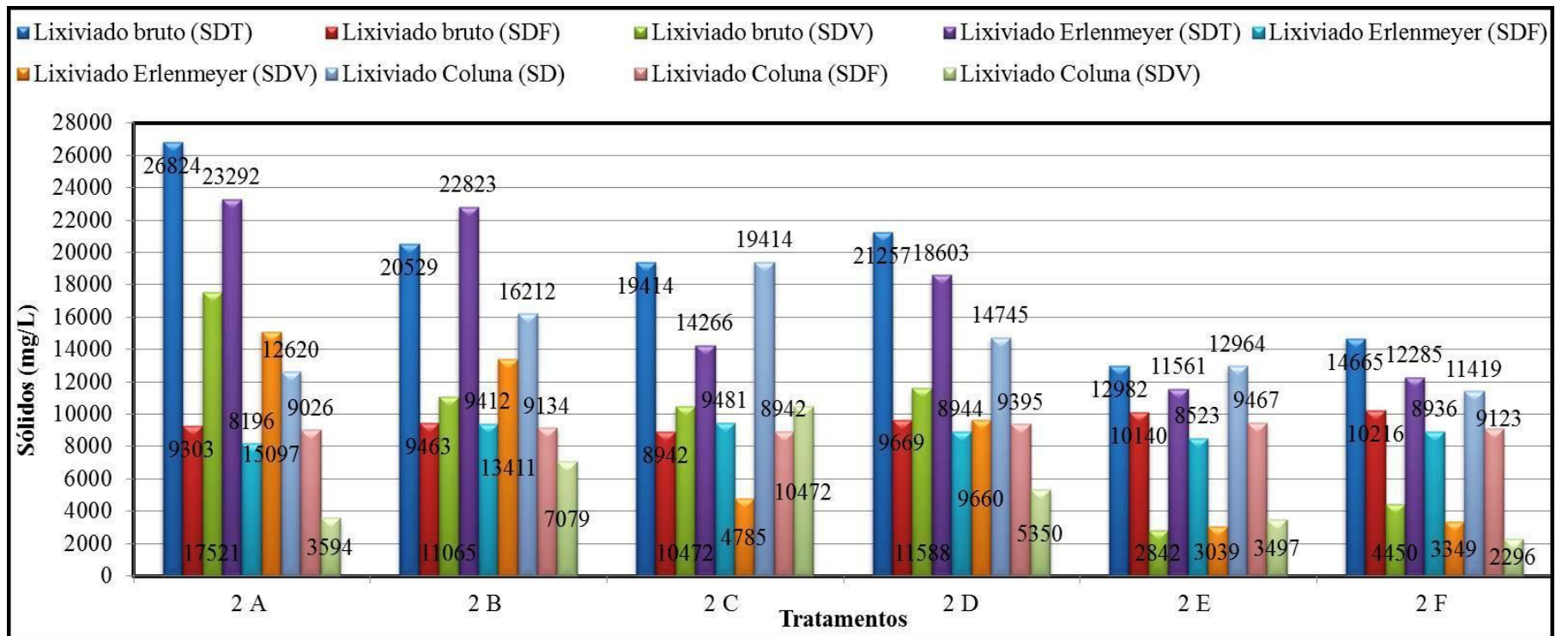


Gráfico 126 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado bruto.

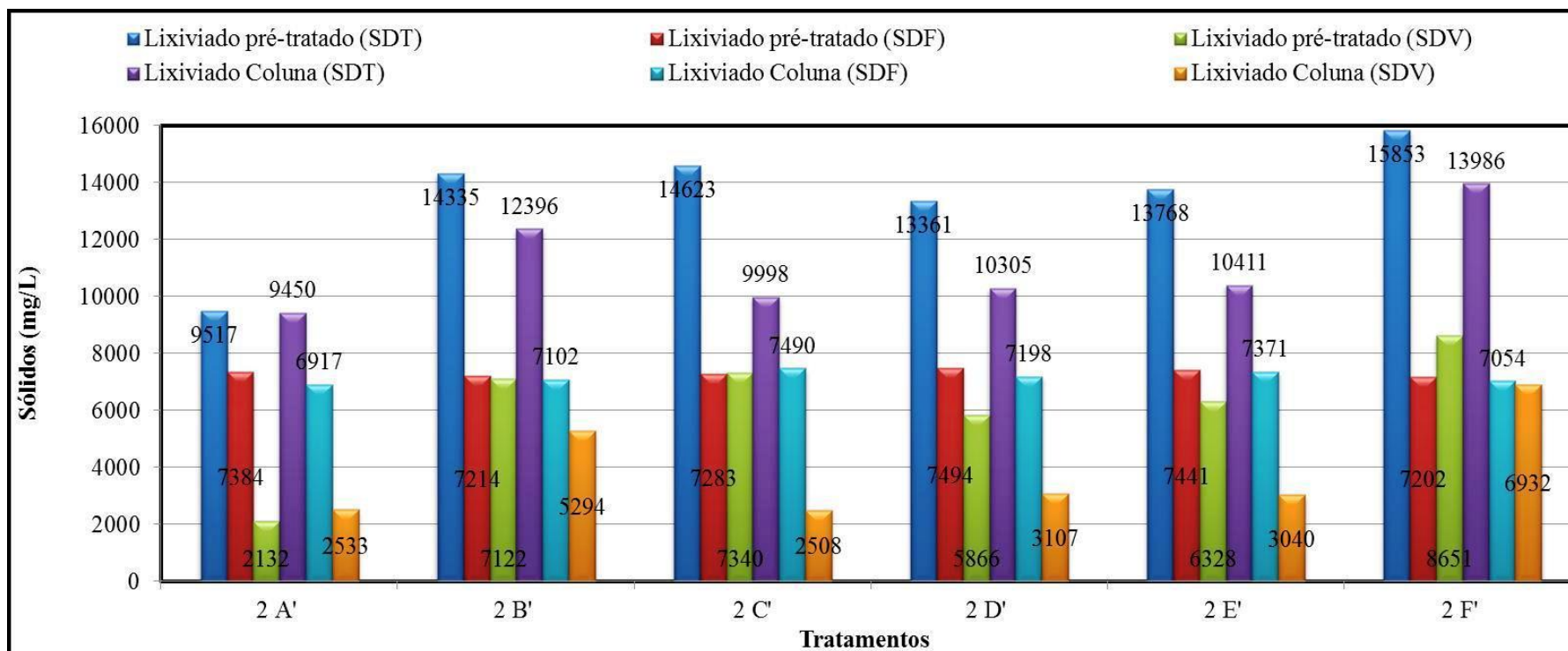


Gráfico 127 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 2 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

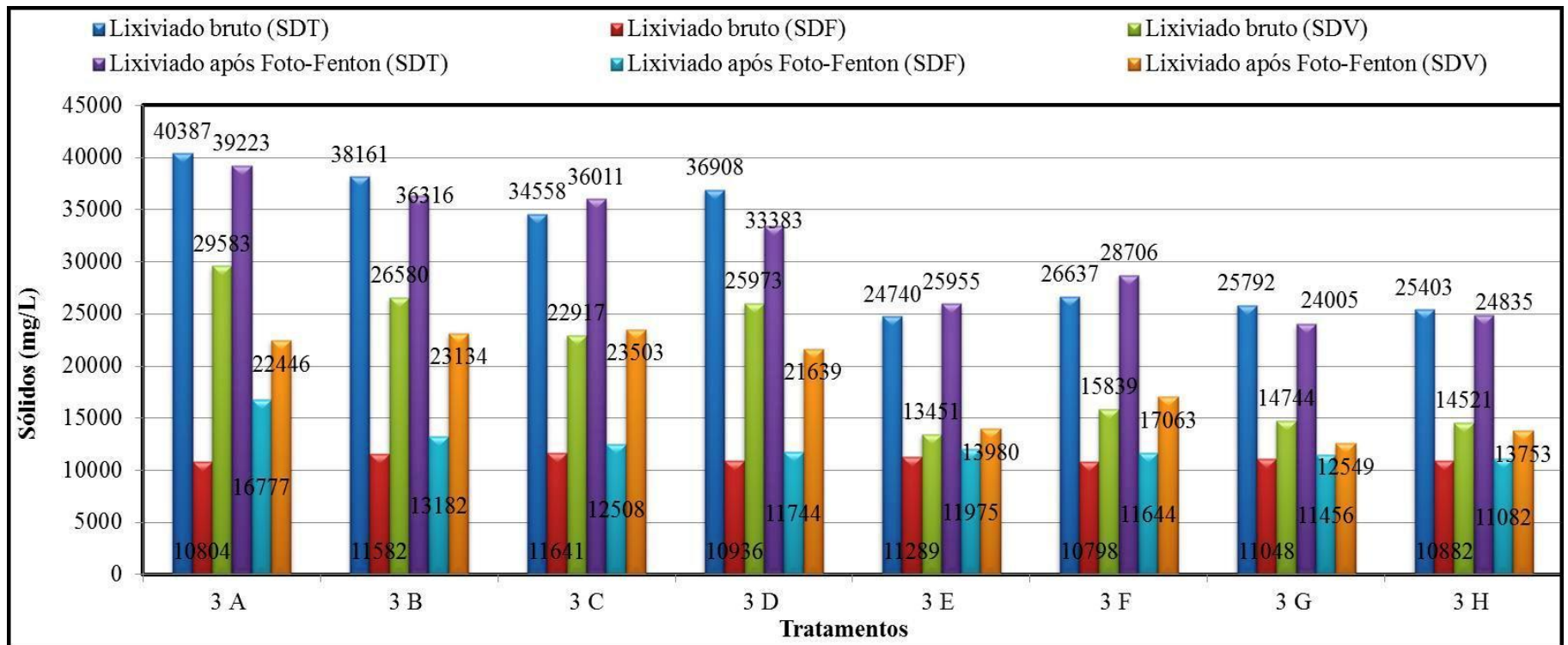


Gráfico 128 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

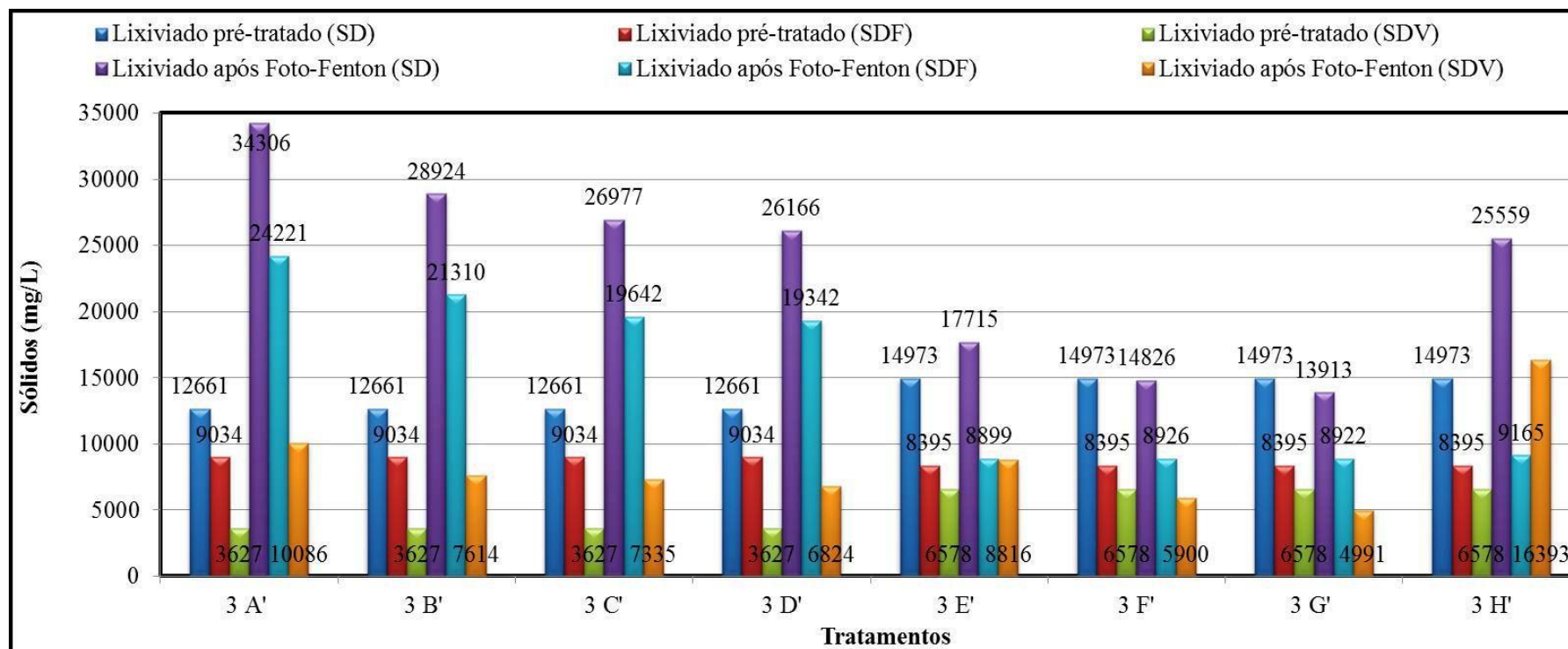


Gráfico 129 - SDT, SDF e SDV obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”.

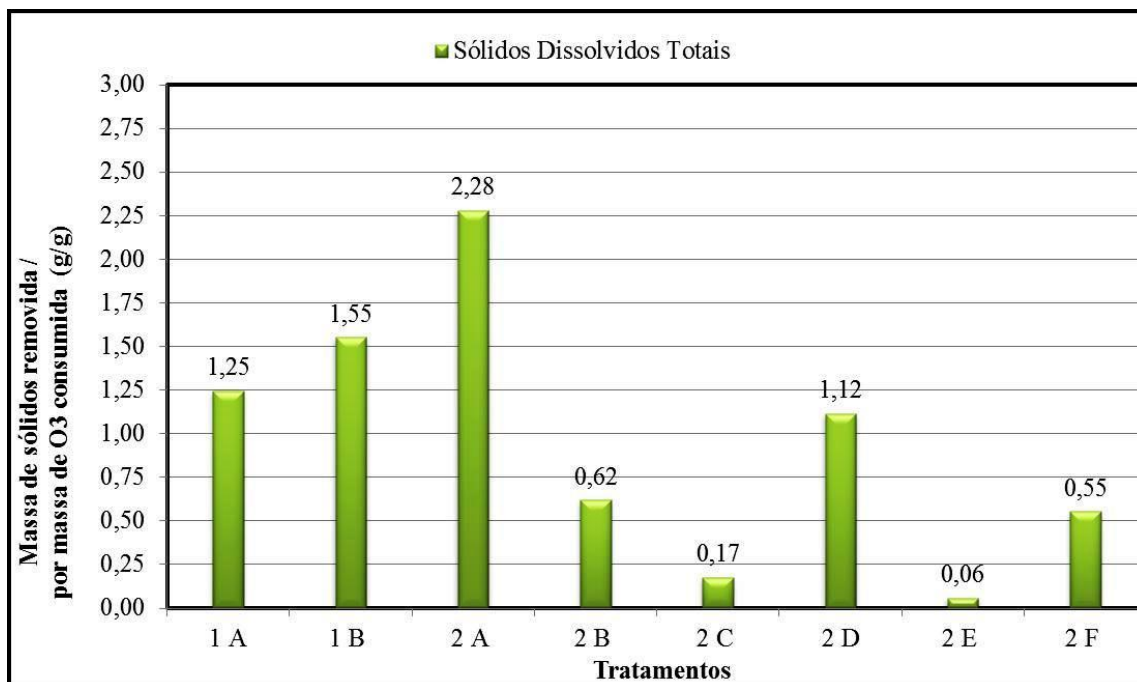


Gráfico 130 – Massa de SDT removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado bruto.

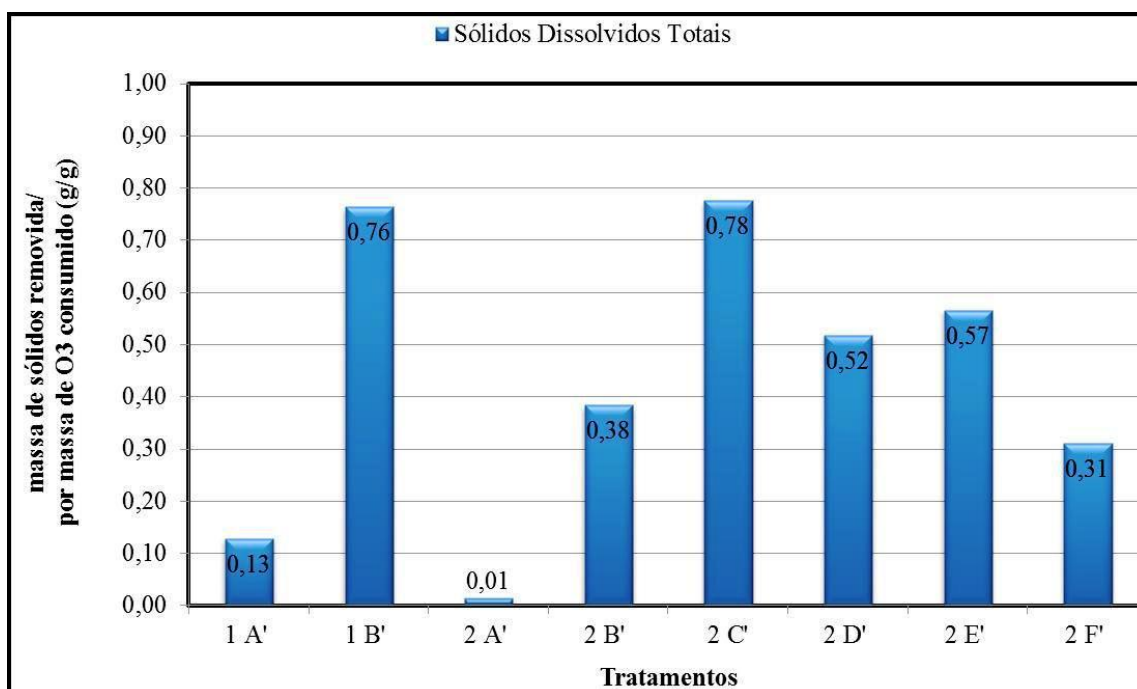


Gráfico 131 – Massa de SDT removida por massa de ozônio consumida obtida nos tratamentos 1 e 2 aplicados ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

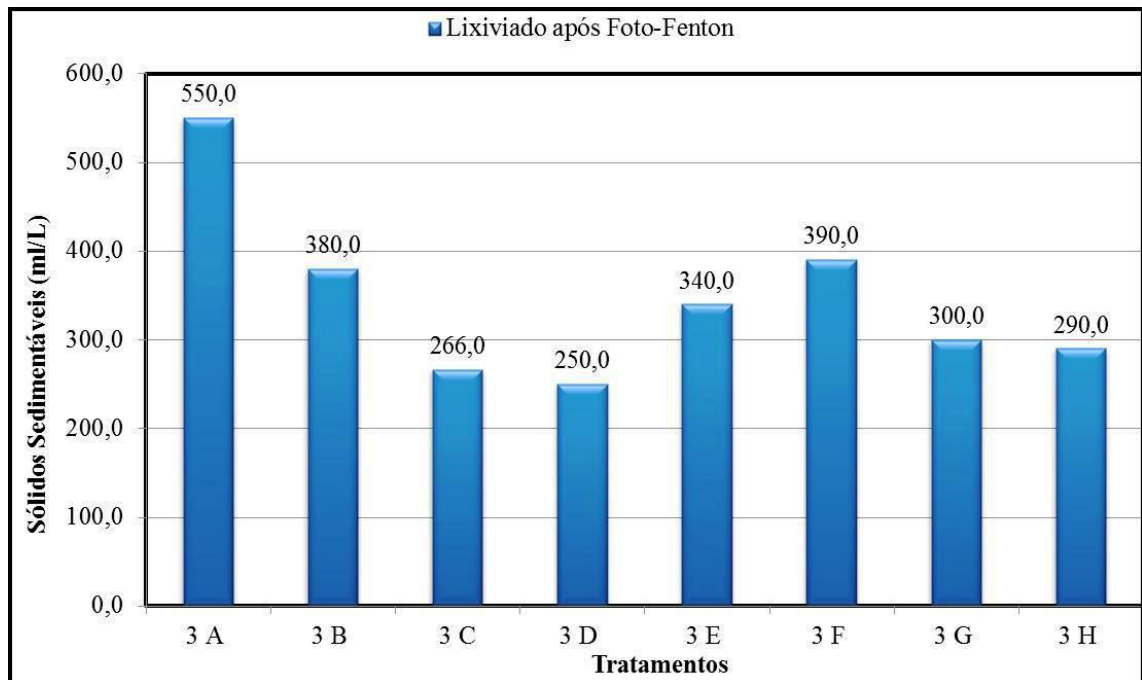


Gráfico 132 – Sólidos sedimentáveis obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado bruto.

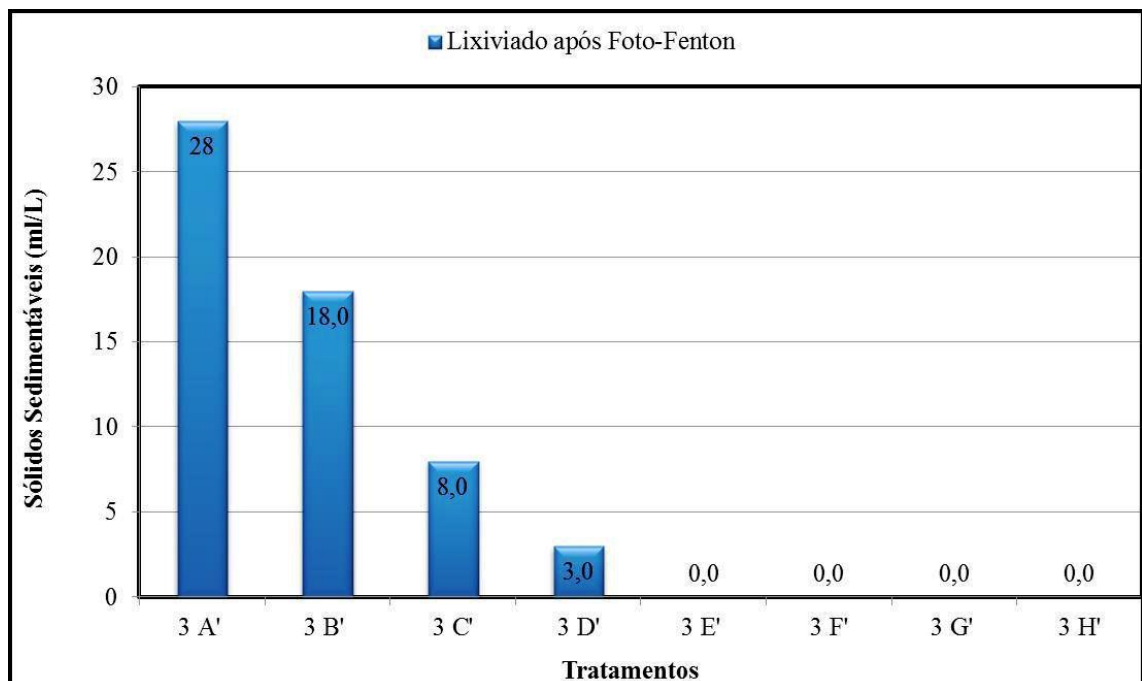


Gráfico 133 – Sólidos sedimentáveis obtidos no tratamento 3 aplicado ao lixiviado pré-tratado por “air-stripping”.

5.4.2.13 Quantificação do ácido oxálico formado após os POAs

Nesta pesquisa foi efetuada a análise HPLC-UV conforme descrito no item 4.4.5. A metodologia utilizada fundamentou-se no trabalho de Poznyac et al (2008).

Os pesquisadores utilizaram a técnica de HPLC-UV, que consiste na análise de amostras aquosas por um cromatógrafo Perkin-Elmer com detector UV, série 200, com fase móvel composta por uma mistura de água; acetonitrila; ácido fosfórico na proporção de 89,9:10:0,1 com uma vazão de 0,8 mL/min em uma coluna Spheri-5 ODS de sílica com as dimensões de 5 µm, 250 mm e 4,6 mm. A identificação dos subprodutos no final da reação foi realizada comparando-se o tempo de retenção dos espectros de 210 nm.

Segundo Poznyac et al (2008), os resultados obtidos para a técnica de HPLC-UV demonstraram a presença de duas substâncias diferentes com absorbância em 210 nm, que foram identificadas como ácido oxálico e ácido malônico. Ambos foram encontrados no lixiviado pré-tratado, 214 mg/L de ácido oxálico e 19 mg/L ácido malônico. Os autores verificaram que o ácido oxálico se acumula durante a ozonização e foi verificada a concentração de 486 mg/L, mas a concentração de ácido malônico não variou.

De posse dessas informações, tentou-se reproduzir a metodologia de Poznyac et al (2008). O objetivo era quantificar o ácido oxálico formado após os ensaios com ozônio e verificar se há formação após a aplicação do processo foto-Fenton. Baseado na eficiência de remoção de COT e DQO foram escolhidos os ensaios com maior (2C, 2C', 3B, 3B') e menor (1B, 1B', 3H, 3H') eficiência. Como o ácido malônico não variou na pesquisa de Poznyac et al (2008), ele não foi investigado. Para a construção da curva padrão para quantificar o ácido oxálico formado, diversas concentrações diferentes do ácido oxálico foram preparadas para análise. Posteriormente, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e analisadas.

Todavia, após as análises, notou-se que os resultados obtidos para as amostras e a curva padrão apresentaram ruídos, o que impossibilitou a quantificação do ácido oxálico. Possivelmente, a própria variação na composição do lixiviado estudado em relação ao lixiviado utilizado no trabalho de Poznyac et al (2008) explicaria o insucesso da análise, já que foi feito apenas a reprodução do método utilizado por Poznyac et al (2008).

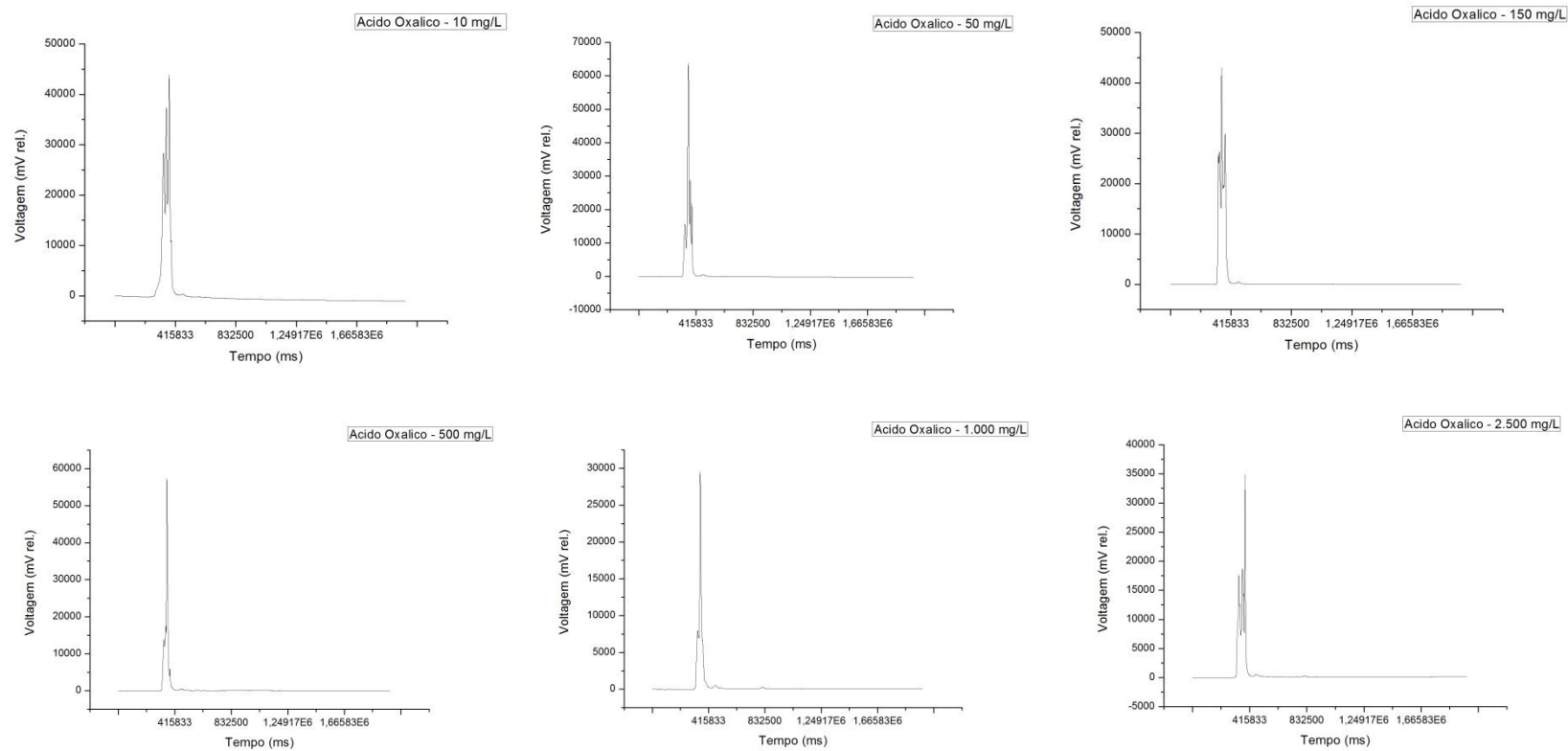


Gráfico 134 – Concentrações de ácido oxálico utilizadas para construção da curva padrão na análise HPLC-UV.

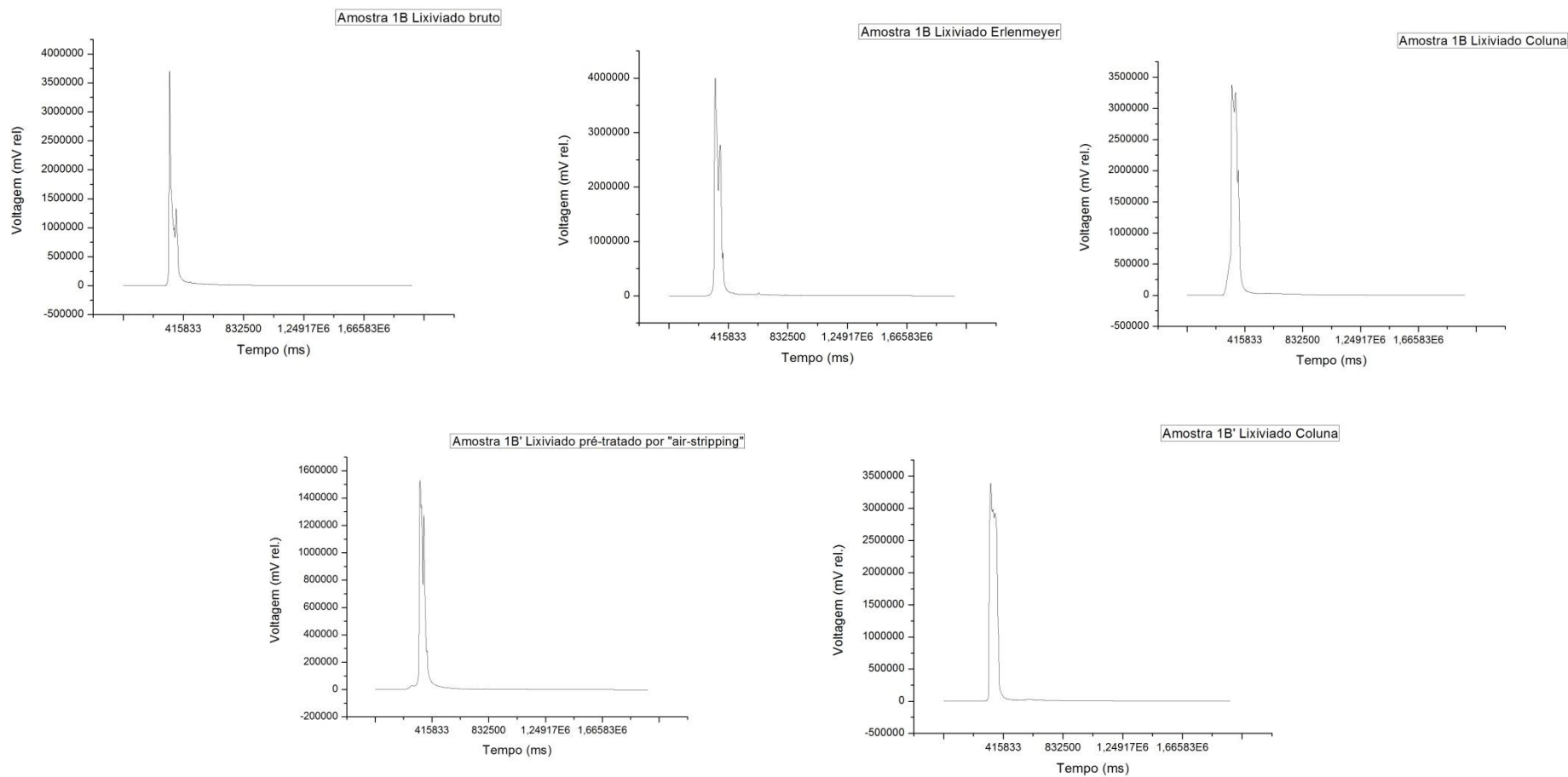


Gráfico 135 – Amostras 1B e 1B' após análise HPLC-UV.

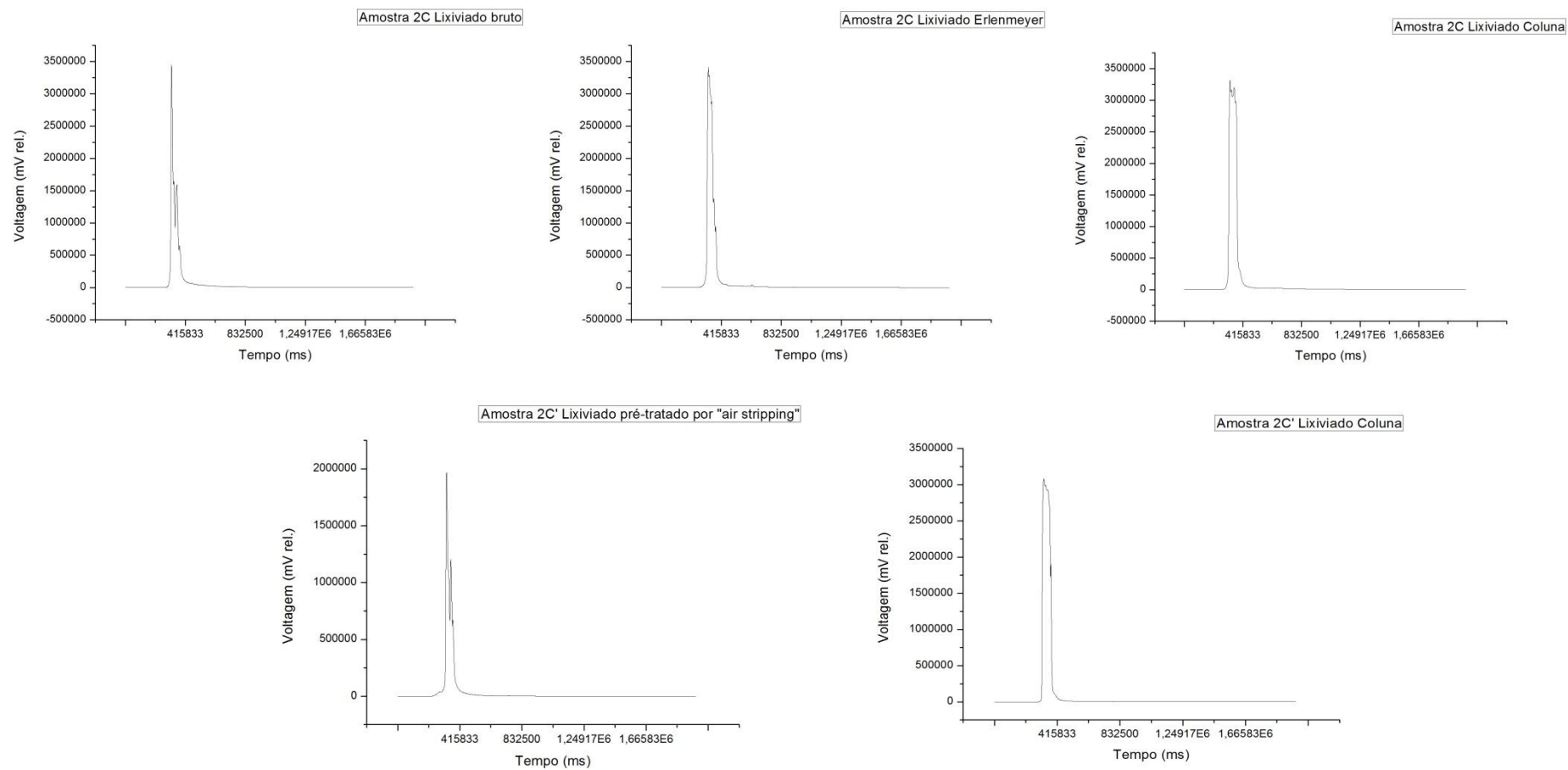


Gráfico 136 – Amostras 2C e 2C' após análise HPLC-UV.

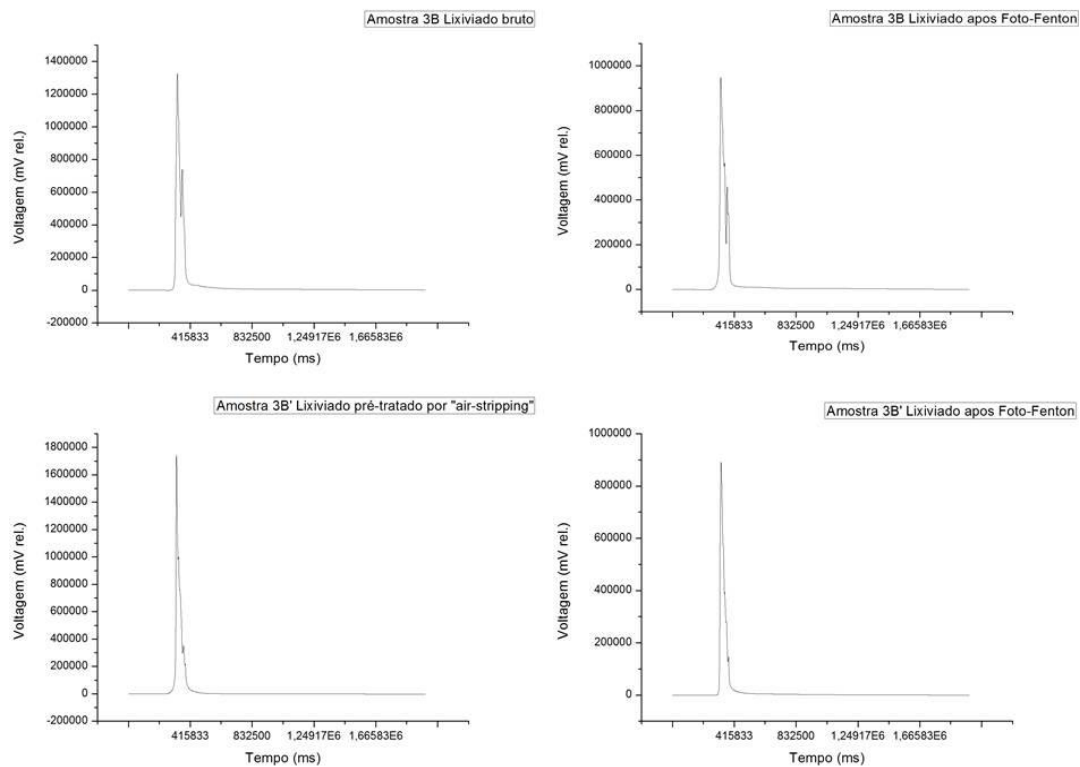


Gráfico 137 – Amostras 3B e 3B' após análise HPLC-UV.

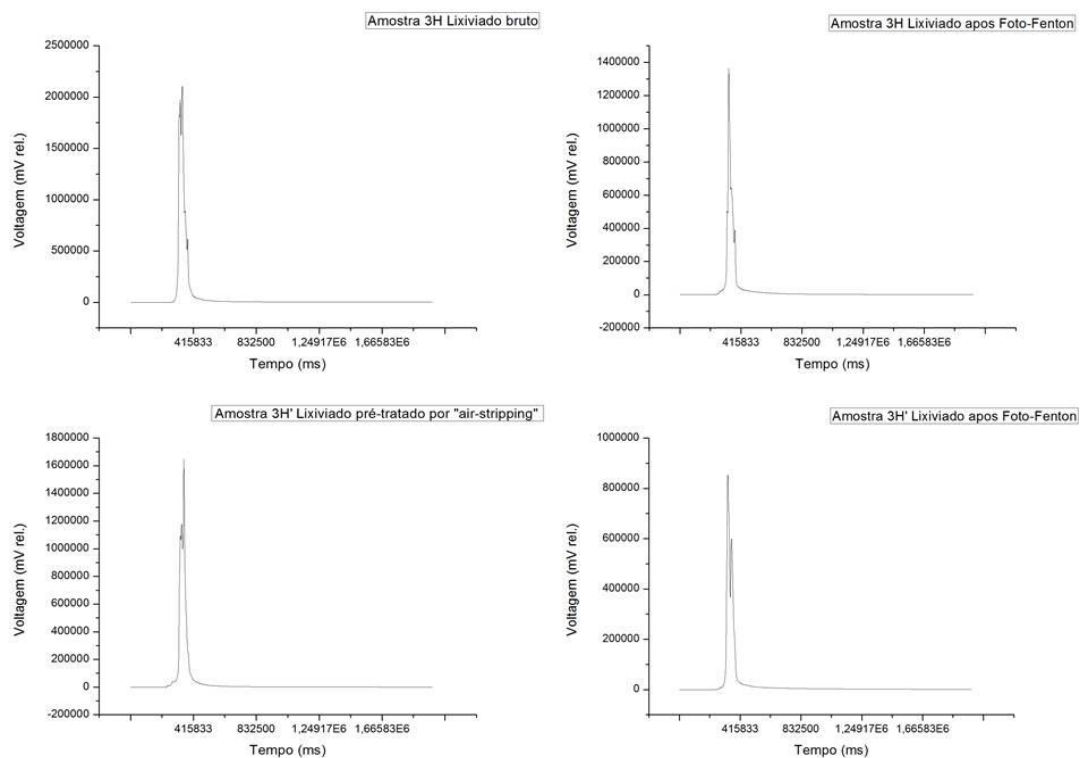


Gráfico 138 – Amostras 3H e 3H' após análise HPLC-UV.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados no capítulo 5, concluiu-se nesta pesquisa:

- As amostras solúveis afluentes e efluentes apresentaram valores menores para as variáveis analisadas quando confrontados com aqueles alcançados pelas amostras brutas afluentes e efluentes, o que possivelmente deve-se a interferência por compostos presentes no lixiviado de aterro sanitário;
- A análise da eficiência das variáveis por porcentagem apenas demonstrou que o emprego do lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*” forneceu maior eficiência que o lixiviado bruto nos POA_s empregados. Contudo, ao se analisar a eficiência dos tratamentos com ozônio pela massa removida da variável em questão pela massa consumida de ozônio, notou-se que os tratamentos aplicados ao lixiviado bruto foram mais eficientes que aqueles empregados ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”. Logo, esta análise foi mais coerente por considerar o lixiviado presente no Erlenmeyer coletor de espuma após a aplicação dos POA_s e a massa consumida de O₃;
- No tocante a remoção de matéria orgânica nos tratamentos com ozônio, averiguou-se efeito sinérgico dos oxidantes quando se utilizou ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. Quanto às doses de peróxido de hidrogênio, de maneira geral a menor dose (1,2 g H₂O₂/L) e a intermediária (2,4 g H₂O₂/L) foram mais eficientes que a maior dose empregada (4,8 g H₂O₂/L). A maior remoção de massa de COT por massa de ozônio consumida foi de 0,14 g/g, ao passo que para a DQO foi de 0,43 g/g. Com relação ao Foto-Fenton, a remoção máxima atingida foi de 74% de remoção de COT e 65% de remoção de DQO;

- A remoção de cor foi superior a 95% nos tratamentos com ozônio;
- Constatou-se elevada concentração de alcalinidade total, cloretos, nitrogênio amoniacal e sólidos dissolvidos totais afluente e efluente aos POAs. Possivelmente eles interferem no processo oxidativo ao exercerem demanda de oxidante nos processos.
- A remoção de nitrogênio amoniacal pelo processo de “*air-stripping*” não foi suficiente para incrementar a remoção de matéria orgânica, o que leva a crer que houve interferência pelos outros possíveis interferentes. Averiguou-se alta produção de nitrato nos tratamentos aplicados ao lixiviado bruto e pré-tratado por “*air-stripping*”. Entretanto, a produção de nitrito foi verificada apenas após o processo foto-Fenton;
- O uso do NMOC foi adequado aos tratamentos utilizados e observou-se que provavelmente ocorreu oxidação após a aplicação dos POAs;
- No processo por foto-Fenton houve formação de sólidos sedimentáveis após o emprego do POA e quando se utilizou o lixiviado bruto a geração foi nitidamente maior em comparação ao lixiviado pré-tratado por “*air-stripping*”, que de maneira geral não promoveu remoção significativa da matéria orgânica. A melhor razão molar entre os agentes oxidantes utilizados no Foto-Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, em termos de remoção da matéria orgânica, foi igual a 2;
- Houve correlação da DQO e COT antes e após a aplicação do POA O_3/H_2O_2 aplicado à solução 1g/L de substâncias húmicas, assim como foi obtido os valores máximos de massa removida de COT e DQO por massa de ozônio consumida de 0,560 g/g e 0,063 g/g, respectivamente;
- A quantificação do ácido oxálico formado após a aplicação dos POAs, especialmente naqueles que se empregou ozônio não foi adequada para esta pesquisa.

7. PERSPECTIVAS PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar a influência da concentração de ozônio na fase gasosa para outras doses e tempos de contato, já que ao variar a produção de O_3 para uma mesma dose, ocorre variação na remoção da matéria orgânica;
- Avaliar a variável nitrogênio orgânico para obtenção do Nitrogênio Total Kjeldah, e, por conseguinte avaliar com mais exatidão o balanço do nitrogênio afluente e efluente aos processos oxidativos;
- Estudar a influência da remoção de outros interferentes, como cloretos, no lixiviado de aterro sanitário por processos eletrolíticos como pré-tratamento aos POA_s, posto que o pré-tratamento para remoção de NAT não foi suficiente para incrementar a remoção de matéria orgânica;
- Avaliar a faixa de pH ótima para o foto-Fenton, visto que o pH utilizado nesta pesquisa foi adotado após consulta e comparação na literatura;
- Estudar o POA Foto-Fenton como pré-tratamento aos POAs que utilizam ozônio, já que ocorre remoção da matéria orgânica e NAT no processo;
- Adequar os parâmetros da metodologia descrita por Poznyac et al (2008) ao lixiviado que será analisado para quantificação do ácido oxálico formado após a aplicação dos POA_s.
- Realizar a identificação e/ou quantificação das substâncias húmicas presente no lixiviado de aterro sanitário afluente e efluente ao POAs, uma vez que elas constituem parcela significativa do lixiviado de aterro sanitário.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF. (2005). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21 ed., New York, WPCF.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992). **NBR 8.419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). **NBR 10.004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. 71 p.

BIDONE, F. R. A. & POVINELLI, J. (1999). **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**. 1ª ed. São Carlos: EESC-USP. 109 p. ISBN 85-85205-27-X.

CAMPOS, F. (2011). Lixiviado de aterro sanitário, impactos e alternativas de tratamento. **Revista TAE**, Santo André, p. 18 a 24.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F. (2004). **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Caderno temático, vol 1. Universidade Estadual de Campinas. 10 p.

CHIAN, E. S. K.; DEWALLE, F.B. (1976). Sanitary landfill leachates and their treatment. **Journal of Environmental Engineering**, p. 411-431.

CHRISTENSEN, T.H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (1992). **Landfilling of Waste: Leachate**. 1ª ed. London. 520 p.

COELHO, M. G.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L.; ANDRADE, S. M. A. A. (2002). Utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA_s) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Cancún, México. **Anais**. Cancún: AIDIS, 2002. p. 1-6.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2011). **Resíduos sólidos: mapa-destinação de resíduos urbanos.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/residuos-solidos/residuos-urbanos/7-mapa-destina%C3%A7%C3%A3o-de-res%C3%ADuos-urbanos>>. Acesso em: 26 Fev. 2012.

CONTRERA, R. C. (2008). **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistemas de reatores anaeróbios e aeróbios operados em batelada sequencial.** 731 p. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. (2010). Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 703 – 734.

DANIEL, L. A. (2001). **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável.** 1ª ed. São Carlos: RiMa Artes e textos, 2001. 139p.

DEZOTTI, M.; BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B. (2008). **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE / UFRJ. Vol.5. Rio de Janeiro. 360 p. ISBN 978-85-7650-173-2

EAGLESAT – TECNOLOGIA DE SISTEMAS. (2008). Manual PXZ 3507, versão 6.10.

FERRAZ, F. M. (2010). **Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários.** 129 p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

FERREIRA, A. G. (2010). **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química.** 134p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

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 Jan. 2011.

GOMES, L. P. (2009). **Estudo de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 360 p. Projeto PROSAB. ISBN: 978-85-7022-163-6.

GUO, J.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y. P.; LIU, Z. P.; FANG, F.; CHEN, P. (2010). Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 178, p. 699-705.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, Espanha, v. 407, p. 3473-3481.

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.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. (2001). Gestão Integrada de Resíduos Sólidos. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro.

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. (1999). Correction of Hydrogen Peroxide interference on Standard Chemical Oxygen Demand test. **Water Research**, South Korea, v. 33, v. 5, p. 1247-1251.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G.Y.S. (2006). Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, Brasil, v. 125, p. 35 – 57.

LANGLAIS, B.; RECHHOW, D. A. e BRINCK, D. R. (1991). **Ozone in Water Treatment. Application and Engineering**. American Water Works Association e Compagnie Général des Eaux. Lewis Publishers. 569 p.

McBEAN, E. A.; ROVERS F. A.; FARQUHAR, G. J. (1995). **Solid Waste Landfill Engineering and Design**. Englewood Cliffs: Prentice Hall PTR. 521 p.

METCALF & EDDY, INC (2003). **Wasterwater engineering: treatment and reuse**. 4^a ed. International Edition. Revisada por TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. New York: McGraw-Hill. 1819 p.

MINISTÉRIO DO PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO (2008). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE.

MORAIS, J. L. (2005). **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 229 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2005.

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

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**. 137 p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

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

SANTIAGO, V. M. J.; COELHO, E. B. A. P.; ZANETTE, C. L.; ALMEIDA, J. H. C. (1997). Nitrificação em biodisco. In: 19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 167, Foz do Iguaçu, Brasil. **Anais**. Foz do Iguaçu: ABES, 1997, p. 958-970.

SANTOS, A. S. P (2010). **Aspectos técnicos e econômicos do tratamento combinado do lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico em lagoas de estabilização.** 212 p. Tese de doutorado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, A. C. (2002). **Tratamento de percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado.** 79 p. Tese de doutorado – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT’ ANNA JR, G. L. (2004). Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**, Rio de Janeiro, v. 55, p. 207-214.

SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; FERREIRA, C. F. A.; AMARAL, M. C. S.; ARTHUZO, P. P. (2006). Avaliação da composição orgânica de percolado submetido aos processos Fenton e Foto-Fenton. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 30, 2006, Punta del Este. **Anais...** Punta del Este: AIDIS, 2006. p. 1-6.

SOUTO, G. D. B. (2009). **Lixiviado De aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”).** 371 p. Tese de doutorado – Programa de Pós Graduação, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; (2004). **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas. 10 p.

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

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; ROHR, P.R.V. (2000). The Mean Oxidation Number of Carbon (MOC) – A Useful Concept for Describing Oxidation Processes. **Water Research**, Zurique, v. 34, n. 10, p. 2689-2702.

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

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. (2010). Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, China, v. 88, p. 276-284.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, China, p. 166-174.

_____. (2006). Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, China, p. 618-623.