UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO EM REATOR DE LEITO GIRATÓRIO EM ESCALA DE BANCADA

DIEGO HENRIQUES AGUIAR DE MELO

Ouro Branco - MG

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO EM REATOR DE LEITO GIRATÓRIO EM ESCALA DE BANCADA

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de São João del-Rei como requisito para conclusão da etapa de qualificação, um dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre e Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

Co-Orientadora: Profª. Drª. Carla Cristina Almeida Loures

Ouro Branco - MG

2019

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M517o

Melo, Diego Henriques Aguiar de .
OTIMIZAÇÃO DO TRATAMETO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OZONIZAÇÃO EM REATOR DE LEITO GIRATÓRIO EM ESCALA DE BANCADA / Diego Henriques Aguiar de Melo ; orientador Fabiano Luiz Naves; coorientadora Carla Cristina Almeida Loures. -- Ouro Branco, 2019.
112 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Tratamento de efluetes. 2. Lixiviado de aterro sanitário. 3. Ozonização. 4. Reator de leito giratório. 5. Otimização de processo. I. Naves, Fabiano Luiz , orient. II. Loures, Carla Cristina Almeida , co-orient. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **DIEGO HENRIQUES AGUIAR DE MELO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 29 DE MAIO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

PPGEQ/UFSJ

Profa. Dra. Patrícia da Luz Mesquita

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Boutros Sarrouh

DQBIO/UFSJ

Prof. Dr. Mateus de Souza Amaral

DEQUI/UFOP

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos por aqueles a quem devo toda minha gratidão, meus pais, Cleucione e Espedito. Obrigado por serem o instrumento pelo qual a vida me foi dada, obrigado por me moldarem em um homem de bem e de bom coração e por me permitirem expressar o melhor de mim. Obrigado por sempre estarem do meu lado, obrigado por serem minha base, obrigado, pois somente com vocês pude chegar até onde estou. Obrigado finalmente por me darem o direito de escolher e por me amar. Se hoje faço o que amo e sou feliz por isso, é porque o trabalho duro, dedicação e amor de vocês me permitiu.

Agradeço ao meu irmão Dayvid por ser meu espelho, meu companheiro e melhor amigo. Obrigado por todo o apoio e empolgação em todos os passos que dou na minha vida. Obrigado por confiar em mim e no meu trabalho. Obrigado por me ensinar a ter paciência, a compreender melhor certas questões da vida. Obrigado por me acompanhar, a caminhada fica muito mais agradável com você do lado.

Agradeço a todos os meus amigos que me apoiam sempre. Aos amigos do Cursinho (vulgo Bonde), do RIJABS, aos Filhos da Luz e ao P.A.S, obrigado por me ensinarem a lidar com a vida de uma maneira divertida e responsável. Obrigado por manterem minha esperança na humanidade sempre alta. Vocês me motivam a trabalhar mais, pois sei que o mundo está repleto disso que compartilho com vocês a todo momento, amor.

Agradeço imensamente meu Orientador Fabiano por acreditar em meu potencial. Obrigado pela disponibilidade e dedicação ao meu trabalho. Obrigado por ser espelho de motivação, trabalho duro e honestidade. Obrigado por ser não somente um orientador, mas uma referência profissional e pessoal. Obrigado por acreditar em mim.

Obrigado aos meus amigos do mestrado, em especial à Daiana e Elizangela por me motivarem e me apoiarem neste meu trabalho. Obrigado pelos momentos compartilhados juntos e por tornarem mais leve meu trabalho. Obrigado por me ouvirem e por acreditarem em mim. Foi ótimo poder contar com vocês.

Obrigado a todos os alunos, professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que com ensinamentos orientação e companheirismo, me ajudaram ativa e passivamente neste projeto.

E finalmente, agradeço à UFSJ por ser sede deste programa, pelo apoio financeiro, infraestrutura e material cedidos para que pudesse concluir meu projeto. Por esta instituição sou grato por me ajudar a realizar um sonho.

Obrigado a Todos!

“Crê em ti mesmo, age e verá os resultados.
Quando te esforças, a vida também se
esforça para te ajudar”.

(Chico Xavier)

RESUMO

Os aterros sanitários são considerados pela maioria dos países como a melhor forma de dispor os rejeitos sólidos. Porém, apenas a disposição desses rejeitos, não impede a geração de grandes volumes de lixiviado, que devido a sua elevada carga poluente, é motivo de muita preocupação às populações do mundo todo. Devido a alta carga orgânica presente, aos compostos tóxicos e não assimiláveis por microrganismos presentes no lixiviado, seu tratamento biológico pode ficar prejudicado, tornando necessária a adoção de um pré-tratamento de baixo custo e acessível, afim de reduzir a concentração destes compostos tóxicos e recalcitrantes, assim melhorando a eficiência do tratamento biológico. Neste sentido, o presente trabalho estuda o comportamento da ozonização do lixiviado de aterro sanitário em reator RPB (*Rotating Packed Bed*) catalisado com vermiculita impregnada com ferro. As variáveis rotação do leito, pH inicial e vazão de ar comprimido foram analisados via planejamento experimental, e o processo otimizado via técnica otimização multiobjetivo. No ponto ótimo, a remoção de DQO e cor alcançaram valores de 16,05 e 40,54%, respectivamente, nas condições de rotação do leito a 915 rpm, pH de 5,8 e vazão de ar comprimido de 3,9 $L.min^{-1}$, utilizando-se de 0,25 $g.L^{-1}$ de vermiculita impregnada por volume de lixiviado a ser tratado. O modelo matemático gerado foi considerado válido (Radj=98%), representando com baixa variância os valores experimentais. Observou-se que biodegradabilidade do efluente tratado por uma hora nessas condições (DBO_5/DQO) aumentou de 0,13 para 0,49 comprovando que o processo é capaz de melhorar a biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário utilizando o mínimo de recursos possível, além de ter como suporte catalítico um material de baixo custo e fácil acesso. Analisando-se o comportamento das variáveis foi possível constatar que o reator RPB melhorou a difusão do gás no efluente. O pH, juntamente com o catalisador, se mostrou um dos principais responsáveis na produção de radicais hidroxila em meio ácido colaborando para a remoção de carga orgânica. Comparando com alguns trabalhos na literatura, o tratamento proposto por este trabalho se mostrou capaz de tratar o lixiviado de aterro sanitário melhorando sua biodegradabilidade utilizando menos regentes e materiais de baixo custo. Os resultados são considerados promissores, contribuindo para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário em processos biológicos combinados futuramente.

ABSTRACT

In most countries the landfill leachate is used to deal with the solid waste that does not have another use. Despite numerous advantages, the leachate generation is a present concern both for its volume generated and for its chemical composition. Due to the high organic matter content and toxic compounds that microorganisms cannot metabolize, biological treatment may be impaired. It is necessary to elaborate an inexpensive and accessible pre-treatment in order to reduce the concentration of these harmful compounds, thus improving the efficiency of any subsequent biological treatments. The present work aimed to study the landfill leachate ozonization in a RPB (Rotating Packed Bed) reactor, its main variables and their interactions (bed rotation speed, pH and compressed air flowrate), as well as to find and optimum point and the biodegradability improvements. Vermiculite impregnated with iron was studied as a possible catalyst to the ozonation process in low pH aiming enhance the COD and color removals, responses studied in this work. Using experimental designing tools it was possible to analyses the variables, generate a mathematical model considered statistically valid (Radj=98%), and assure that the catalyst is significant to the process improving the responses. The optimal point, given by the method NBI (Normal Boundary Intersection), was fount using a speed rotation of 915 rpm, pH of 5.8 and an air flowrate of 3.9 $L.min^{-1}$, using 0.25 $g.L^{-1}$ of vermiculite per volume of lendfill leachate in the reactor. The COD and color removals were 16.05% and 40.54% at the optimal point. The BOD_5/COD raised from 0.13 to 0.49, proving that the proposed process increased the biodegradability of the landfill leachate. The variable analyses showed that the RPB reactor improved the gas diffusivity according to the rotation speed and the pH, along with the catalyst, are responsible to improve the COD removal by adding more hydroxyl radicals to the process in acid medium. Comparing with many researches, the proposed process was able to treat the landfill leachate improving its biodegradability using less resources and an affordable catalyst. Subsequent biological treatments may be applied to remove the remaining nutrients and excessive organic matter, but now with a higher effectiveness compared with the biological treatment performed in a non-treated leachate.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ANOVA - Análise de Variância

CNEN - Comissão nacional de energia Nuclear

CONAMA - Conselho Nacional de Meio ambiente

DBO- Demanda Biológica de Oxigênio

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

DQO – Demanda Química de Oxigênio

MO – Matéria Orgônica

NBI - Interseção Normal à Fronteira

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

PB – Packed Bed

pH – Potencial hidrogeniônio

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA's – Processos oxidativos avançados

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada

RPB – Rotating Packed Bed

RSM - Metodologia da Superfície de Resposta

UV – Ultra violeta

SUMÁRIO

1. Introdução 1
2. Objetivos 5
2.1. Objetivo geral 5
2.2. Objetivos Específicos 5
3. Revisão de literatura 5
3.1. Resíduos sólidos 5
3.1.1. Características dos Resíduos Sólidos 7
3.2. Gestão de Resíduos Sólidos 9
3.2.1. Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos 11
3.3. Tratamento dos resíduos sólidos 13
3.3.1. Reciclagem 13
3.3.2. Compostagem 15
3.3.3. Incineração 17
3.3.4. Pirólise e Gaseificação 18
3.3.5. Disposição de resíduos 18
3.4. Aterros Sanitários 19
3.4.1. Processo de degradação dos resíduos em aterros sanitários 21
3.5. Lixiviado de aterro sanitário 23
3.5.1. Parâmetros Coletivos Não específicos 25
3.5.2. Parâmetros Coletivos específicos ou identificação de compostos 29
3.5.3. Recalcitrância 33
3.6. Tratamento de lixiviados de Aterro Sanitário 35
3.7. Tratamentos Físico-Químicos 36
3.8. Tratamentos Biológicos 41
3.9. Novas Tendências de Tratamento de Lixiviados 43

3.9.1. Sistemas Fundamentados em Ozônio 45
3.9.2. Sistemas com ozônio e peróxido de hidrogênio 47
3.9.3. Sistemas com radiação UV 48
3.9.4. Ozonização catalítica 48
3.10. Reator de Leito Fixo Giratório 50
3.11. Argilominerais e a Vermiculita como catalisador 52
3.12. Legislação Pertinente 53
3.13. Planejamento e análise de experimentos 57
3.14. Otimização e o Método de Interação Normal à Fronteira (NBI) 58
3.15. Fechamento da revisão literária 58
4. Material e Métodos 60
4.1. Amostragem 60
4.2. Análises 60
4.2.1. pH 60
4.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO) 60
4.2.3. Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO) 60
4.2.4. Determinação do teor de ozônio dissolvido 61
4.3. Geração de ozônio 62
4.4. *Rotating Packed Bed* 62
4.5. Procedimento experimental da ozonização 66
4.6. Síntese e análise do catalisador 66
4.7. Planejamento experimental 67
4.7.1. Fatorial completo 67
4.7.2. Superfície de Resposta 68
5. Resultados e Discussão 70
5.1. Caracterização da Vermiculita Modificada 70
5.1.1. Fluorescência de Raio-X 70

5.1.2. Difração de Raios-X 70
5.1.3. Adsorção Física de Nitrogênio (BET) 71
5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 72
5.2. Avaliação do Planejamento Experimental 72
5.3. Análise das variáveis 76
5.3.1. Efeito da adição do catalisador 76
5.3.2. Efeito do pH 77
5.3.3. Efeito da Rotação 79
5.3.4. Efeito da vazão de ar comprimido 80
5.4. Análise da interação entre as variáveis 81
5.4.1. pH X Velocidade de Rotação 81
5.4.2. pH X Vazão de ar comprimido 83
5.4.3. Vazão de ar comprimido X Velocidade de Rotação 84
5.5. Otimização 87
5.6. Validação 89
5.7. Estudo da eficiência do catalisador 90
5.8. Biodegradabilidade 91
5.9. Constante da velocidade da reação 92
5.10. Avaliação da concentração de ozônio 94
6. Conclusão 97
7. Referências Bibliográfica 98

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplo mostrando o fluxograma de um Sistema Integrado de Gerenciamento de Resíduos. 12
Figura 2 – Exemplo de balanço de massa no processo de coleta do lixo, beneficiamento de destinação final. 14
Figura 3 - Esquema simplificado do processo de compostagem aeróbia. 16
Figura 4 – Fases da compostagem e seus graus térmicos. 16
Figura 5 - Esquema de aterro sanitário 20
Figura 6- Fases de estabilização dos resíduos sólidos de aterros sanitários. 22
Figura 7 – Características dos ácidos fúlvicos e húmicos. 32
Figura 8 – Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos. 33
Figura 9 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos. 34
Figura 10- Parâmetros de decisão para seleção do tipo de tratamento de lixiviados. 36
Figura 11 - Tratamento do lixiviado de aterro sanitário em lagoas aeróbias. 42
Figura 12 – Comparação entre RPB e PB em uma Industria de dessulfurizarão de gás seco de craqueamento em uma refinaria na China. 51
Figura 13- Desenho esquemático do leito (packing) do RPB com seu raio externo e interno (R_{out} e R_{in}), o sentido de rotação (w) e a altura do leito (h) 51
Figura 14 – Detalhe da estrutura da grade que cobre o leito externo do RPB com seu diâmetro de poro (ϕ), ângulo de inclinação e diâmetro da grade (β e d) 52
Figura 15 - Representação da estrutura de um argilomineral lamelar. 53
Figura 16- Equipamento gerador de ozônio 62
Figura 17 - Esquema representativo do aparato experimental. 63
Figura 18- Reator em funcionamento, (a) somente o reator; (b) reator e motor giratório. 64
Figura 19 - Leito giratório 64
Figura 20 - Leito giratório desmontado 64
Figura 21 - Haste giratória acoplada ao leito (a), conjunto haste e leito acoplados ao motor (b) 65
Figura 22 - Controlador de rotação. 65
Figura 23 - Reator RPB montado. 66
Figura 24- Fluxograma da síntese do catalizador 67

Figura 25 - Difratrograma de raios-X para a amostra de vermiculita pura e incorporada onde os traços verticais indicam a caracterização da vermiculita e os pontos em vermelho indicam α-FeOOH, γ-Fe_2O_3 e β- FeOOH. 71
Figura 26 – Espectrofotometria na região infravermelho: a) vermiculita natural e b) vermiculita expandida. 72
Figura 27 – Testes de Normalidade para as respostas de Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b). 75
Figura 28 - Gráficos de efeitos principais para as respostas de Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b). 76
Figura 29- Representação esquemática do mecanismo de compensação da difusão do ozônio e formação de radicais hidroxila. 78
Figura 30 – fluxo axial (1) e fluxo radial no interior de um reator cilíndrico 80
Figura 31 - Interação entre Velocidade de rotação do leito e o pH para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b). 82
Figura 32 - Interação entre pH e vazão de ar comprimido para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b). 83
Figura 33 - Interação entre velocidade de rotação do leito e vazão de ar comprimido para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b). 84
Figura 34 - Gráfico de contorno para o percentual de remoção de DQO (a) e Cor (b) 85
Figura 35 - Superfície de resposta para o percentual remoção de DQO 86
Figura 36 - Superfície para o percentual de remoção de Cor 86
Figura 37 – Fronteira de Pareto para o percentual de remoção de DQO e cor para as funções vazão de ar comprimido e pH. 87
Figura 38 - Fronteira de Pareto para o percentual de remoção de DQO e cor para a função rotação do leito. 88
Figura 39 – Gráficos de superposição para as respostas de remoção de DQO e cor. 90
Figura 40- Remoção de DQO variando-se a quantidade de catalisador. 91
Figura 41 – Comportamento da DQO em função do tempo e ajuste exponencial. 93
Figura 42 - Comportamento da concentração de ozônio dissolvido em água com o tempo, variando-se o pH. 95

Lista de Tabelas

Tabela 1- Parâmetros Convencionais de caracterização do lixiviado durante as fases de estabilização biológica. 25
Tabela 2 – Concentração média de metais pesados em lixiviados de aterro sanitário. 29
Tabela 3 - Potencial de Redução de algumas espécies químicas 44
Tabela 4 - Padrões de lançamento de substâncias inorgânicas e orgânicas em mananciais segundo a DN 1/2008. 56
Tabela 5- Parâmetros dimensionais do reator utilizado durante os experimentos 62
Tabela 6 – Dimensões do leito do RPB utilizado no experimento. 63
Tabela 7 – Dimensões do Motor de rotação. 63
Tabela 8 - Fatores e níveis adotados no estudo. 69
Tabela 9 - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 69
Tabela 10 - Resultado da análise de fluorescência de raio-X da amostra de vermiculita antes e depois da impregnação com ferro. 70
Tabela 11 - Área superficial (S) e diâmetro de poro (Dp) para as amostras de vermiculita natural e expandida. 71
Tabela 12 - Arranjo DCCR com as respostas experimentais 74
Tabela 13 – Coeficientes codificados estimados para modelos quadráticos 74
Tabela 14 - ANOVA para o percentual de remoção de DQO 75
Tabela 15 – ANOVA para o percentual de remoção de cor 75
Tabela 16 – Comparação para cada etapa na remoção de DQO e cor. 88
Tabela 17 – Valores iniciais e finais de DBO_5, COD e DBO_5/DBO. 91
Tabela 18 – Resultados comparativos entre outros trabalhos e o trabalho aqui desenvolvido. 92
Tabela 19 - Valores do ajuste exponencial, constante de transferência de massa e de decomposição do ozônio (k_L e k_T) em função do pH. 96

1. Introdução

Os aterros sanitários são o método mais seguro de disposição final de resíduos sólidos. Neles os sólidos são depositados e recobertos com terra em um grande espaço reservado e impermeabilizado para tal (MORAVIA, 2010). Estes sólidos se decompõem no interior dos aterros e juntamente com as chuvas produzem um líquido altamente contaminante chamado de lixiviado, comumente nomeado de chorume (AMARAL *et al.*, 2016). O lixiviado de aterro sanitário possui uma composição variada sendo rico em matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos inorgânicos e compostos não assimiláveis por organismos vivos (RASOOL *et al.*, 2016). Este efluente precisa então ser conduzido para estações onde será devidamente tratado pois seu contato direto com o meio ambiente pode causar danos irreparáveis (MORAVIA, 2010).

Alguns métodos estão sendo utilizados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Processos que vão desde à simples evaporação a reações mais complexas, como as que ocorrem nos processos oxidativos avançados (POAs). Cada metodologia, no entanto, possui suas vantagens e desvantagens. Na evaporação, no caso, são encontrados problemas como a corrosão e incrustação devido à presença de sais e compostos inorgânicos como o Cl^-, Mg^{2+} e Ca^{2+} (GUTIE *et al.*, 2017; ZHOU; ZHOU; FENG, 2017). Sendo assim, há um direcionamento à adoção de processos que possam levar à degradação efetiva da matéria orgânica recalcitrante, ou pelo menos que tal matéria orgânica seja degradada suficientemente para ser encaminhada a tratamentos biológicos posteriores.

Recentemente, muitas pesquisas estão sendo realizadas em processos oxidativos químicos capazes de quebrar os compostos recalcitrantes presentes no lixiviado (QURESHI; KIM; KIM, 2002; TIZAOUI *et al.*, 2007; ABU AMR; AZIZ, 2012; KLAUCK; BENVENUTI; RODRIGUES, 2014; MUSSA; OTHMAN; ABDULLAH, 2015; ERABEE *et al.*, 2017; NOR; ZAKARIA; AZIZ, 2017; ZHOU; ZHOU; FENG, 2017; LIU *et al.*, 2018; MUSSA *et al.*, 2018). Os POAs vão ao encontro desta necessidade pois degradam a matéria orgânica por meio de radicais hidroxilas (•OH), um forte oxidante não seletivo (2,81 eV) (HASSAN *et al.*, 2017; REGINA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017c). A reação Fenton, os processos eletroquímicos de oxidação, fotocatalíticos e baseados em ozônio estão sendo investigados como alternativas para o tratamento deste efluente (CORTEZ *et al.*, 2010; ABU AMR; AZIZ, 2012; ZENG *et al.*, 2013; XIAO; XIE; CAO, 2015; AMARAL *et al.*, 2016; SEIBERT *et al.*, 2017; ZHOU; ZHOU; FENG, 2017). No entanto, tais metodologias também possuem suas desvantagens como a

produção excessiva de lama na reação Fenton, o alto consumo energético das reações eletroquímicas e a baixa eficiência dos processos fotocatalíticos em detrimento ao custo final (ABU AMR; AZIZ, 2012). Comparados com estes três métodos mencionados, a ozonização (geração de radicais hidroxila pela decomposição do ozônio) vem proporcionar um alto potencial oxidativo sem a produção de lama e com baixo consumo de energia (WANG *et al.*, 2017a). Zhou, Xian Jiao e colaboradores (2012), apresentaram que o uso de ozônio, para uma determinada redução de carga orgânica, pode ser um processo muito vantajoso quanto à remoção destes compostos orgânicos e a baixa necessidade de reagentes para que a reação ocorra. Uma ressalva importante a ser feita quanto aos processos oxidativos é sua baixa capacidade de remoção de nutrientes, principalmente o parâmetro nitrogênio amoniacal, e o baixo rendimento em situações de elevada concentração de matéria orgânica *(*ABU AMR; AZIZ, 2012; MUSSA *et al.*, 2018). Previamente, um tratamento deve ser feito para a retirada deste teor de nutrientes e caso seja necessário, providencias devem ser tomadas visando a redução da matéria orgânica para aplicação do POA.

A escolha do reator adequado nos processos oxidativos poderá auxiliar no aumento da eficiência de remoção dos contaminantes. No caso da ozonização, ocorre um contato gás-líquido, onde o ozônio deve se dispersar na solução, sendo que quanto maior sua dissolução, maior a quantidade de reagente presente para que a reação ocorra (YUAN *et al.*, 2015; JAFARI *et al.*, 2018). Sendo assim, se faz necessária a utilização de um reator que favoreça este contato. Os RPBs (*Rotating Packed Bad*, em português reator de leito giratório) vêm ao encontro desta necessidade pois sua configuração aumenta a superfície de contato entre o gás e o líquido por meio da rotação de seu leito, favorecendo assim a transferência de massa (ZENG *et al.*, 2012a; LI *et al.*, 2017). Estes reatores também possuem receptáculos próprios para adição de catalisadores e adsorventes de tal forma a manter o contato destes na solução sem dispersa-los no meio reacional. Muitos estudos estão sendo elaborados na utilização deste reator e os resultados comprovam sua eficácia por meio do aumento do rendimento das reações em que é utilizado(ZENG *et al.*, 2012b, 2012b; QIAN; CHEN; GROSSMANN, 2017; QIN *et al.*, 2018). O tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando este tipo de reator é pouco encontrado na literatura porém, os poucos estudos apontam que a remoção de carga orgânica é favorecida pela ozonização deste efluente aplicada no RPB (LI *et al.*, 2017).

Outro processo muito utilizado nos aterros sanitários é o tratamento biológico do lixiviado. Comumente, o lixiviado é deixado em repouso em lagoas artificiais onde a matéria orgânica é consumida por protozoários, bactérias, microalgas, dentre outros microrganismos

(EL OUAER *et al.*, 2017). Neste tipo de tratamento, além de consumir a matéria orgânica e nutrientes, os microrganismos são capazes de assimilar os metais pesados presentes, incorporando-os e retirando-os do efluente (KHANZADA; ÖVEZ, 2017). No entanto, apesar do baixo custo, este tratamento pode ser prejudicado devido à presença de compostos tóxicos e de difícil assimilação, normalmente encontrados no lixiviado de aterro sanitário (LOURES, 2016).

Existem vários processos de tratamento envolvidos no manejo do lixiviado. Diversas variáveis coordenam e direcionam cada um desses processos, e muitas vezes são difíceis de serem previstas e analisadas. Variáveis como pH, temperatura, teor inicial de carga orgânica, oxigênio dissolvido, teor de contaminantes, além das variáveis dependentes do tipo de reator utilizado e da reação propriamente dita, tais como o fluxo de reagentes, agitação, volume operacional, presença ou não de catalisador, dentre outros, regem os processos de tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Dada essa complexidade responsável pela interferência no processo, identificar e analisar essas variáveis se tornaria dispendioso e oneroso (CARLEY; KAMNEVA; REMINGA, 2004a). Para isso, são comumente utilizadas ferramentas como o Planejamento de Experimentos, capazes de tornar menos dispendiosa a identificação e análise das variáveis de maior influência no desempenho de um processo, utilizando para isso conhecimentos de estatística (LEE *et al.*, 2014). Assim, menor quantidade de experimentos se faz necessária e um maior aprofundamento nas análises das variáveis se torna possível. (MUSSA *et al.*, 2018)

A presença de metais pesados e material orgânico de baixa biodegradabilidade impossibilita que este tipo de efluente seja tratado juntamente com o esgoto doméstico dificultando ainda mais seu tratamento biológico (RENOU *et al.*, 2008). A solução é a terceirização do serviço prestado de tratamento do lixiviado para descarte final em corpos receptores. No entanto, esta alternativa se torna onerosa, uma vez que o efluente está ainda muito carregado de matéria orgânica e compostos tóxicos, elevando os custos de tratamento. Segundo a revisão feita por Renou e colaboradores (2008), para tratar o lixiviado juntamente com o esgoto sem prejudicar a planta, foi necessário adotar-se uma proporção de 1 volume de chorume para 9 de esgoto, o que torna o processo também demorado. Um outro fator é a distância de que os aterros se encontram das metrópoles, adicionando um custo maior de logística para qualquer efluente que seja tratado fora do aterro.

Visando a solução dos problemas apresentados, o presente trabalho descreve o desenvolvimento, modelagem e otimização de um processo de tratamento do lixiviado de aterro

sanitário por meio da ozonização catalítica em RPB. O objetivo deste tratamento é degradar os compostos recalcitrantes reduzindo cor e quantidade de matéria orgânica, aumentando como consequência a biodegradabilidade do lixiviado. Um planejamento de experimento foi utilizado na ozonização visando sua otimização e compreensão das variáveis envolvidas, tais como velocidade de rotação do leito, pH e vazão de ar comprimido no ozonizador. Foi avaliado também o rendimento da ozonização na presença de vermiculita, uma argila de baixo custo que pode servir de suporte para diversas reações catalisadas, impregnada com ferro (OLIVEIRA, 2017). A ozonização no seu ponto ótimo foi, então, utilizada como parâmetro para o cálculo da constante de velocidade de reação.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Aumentar a biodegradabildiade do lixiviado de aterro sanitário nas condições ótimas de ozonização em reator RPB, analisar as principais variáveis envolvidas assim como o comportamento do catalisador no rendimento reacional.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar a influência do pH, vazão de ar comprimido e rotação do leito giratório na ozonização do lixiviado de aterro sanitário;
- Otimizar o processo de ozonização do lixiviado de aterro sanitário em RPB quanto à maior remoção de carga orgânica e cor;
- Avaliar a velocidade da reação de ozonização do lixiviado de aterro sanitário no ponto ótimo;
- Analisar a dissolução do ozônio no efluente;
- Analisar a biodegradabilidade proporcionada pelo tratamento.

3. Revisão de literatura

3.1. Resíduos sólidos

A Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que define resíduo sólido como sendo um material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010);

A origem geralmente facilita a distinção dos diferentes resíduos sólidos que podem ser agrupados em 5 grupos (MORAVIA, 2010; SITUBA; SANTANA; MACHADO, 2015):

- Lixo doméstico ou residencial: são os resíduos gerados nas atividades diárias nas diferentes residências;
- Lixo comercial: são resíduos de atividades comerciais nas quais as características dependem da atividade desenvolvida. São basicamente divididos em Pequenos Geradores de Resíduos Comerciais, que são estabelecimentos que geram até 120 litros

de lixo por dia, e Grandes Geradores de resíduos Comerciais, que são estabelecimentos cuja geração ultrapassa este limite.

- Lixo público: são resíduos provenientes de espaços públicos, geralmente são constituídos de folhas, galhos, poeira, terra e areia, descartes irregulares da população como entulhos, bens inservíveis, papeis, restos de embalagem e alimentos (MORAVIA, 2010);
- Lixo domiciliar especial: são resíduos cujas características demandam cuidados especiais, São eles:
    - Resíduos de construção civil (RCC) – de acordo com o CONAMA nº 307/2002, são os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terreno. Monteiro e colaboradores (2001) estimam que cerca de 63% do resíduo é composto de argamassa, 29% de concreto e blocos, 1% de material orgânico diverso e o restante de outros materiais;
    - Pilhas e baterias - utilizam reações capazes de gerar energia elétrica. Essas reações utilizam-se de metais como o chumbo, cádmio, mercúrio, zinco, lítio, prata, manganês, níquel e seus compostos. Tais metais se ingeridos ou absorvidos são capazes de desencadear problemas ambientais e de saúde. Por este motivo sua classificação é I;
    - Lâmpadas fluorescentes: pelo mesmo motivo das pilhas, por serem capazes de liberar metais como o mercúrio no meio ambiente possui Classe I.
    - Pneus - os pneus liberam uma grande quantidade de materiais particulados e gases tóxicos quando queimados, não podendo ser incinerados. Não podem ser dispostos a céu aberto pois podem ser foco de insetos transmissores de doenças. Também não são adequados para aterros sanitários pois prejudicam o funcionamento do mesmo, principalmente pelo volume deste tipo de passivo. Os pneus são realmente um problema ambiental atual. Uma alternativa para a utilização deste resíduo é a sua utilização para formulação de móveis domésticos, artesanatos e utensílios de jardim. Afirmam Oliveira e Castro (2007) que o pneu também pode ser decomposto em óleo, gás e enxofre, além de ter sua parte metálica reaproveitada;
- Lixos de fontes especiais: devido às suas características especiais, merecem cuidados específicos em seu manuseio, transporte e destinação final. Dentre os lixos de fontes especiais pode-se destacar:

- Lixo industrial: são resíduos provenientes da atividade industrial cujas especificidades irão depender do produto manufaturado. É adotada a NBR 10.004 para sua classificação;
- Lixo radioativo: são todos os materiais capazes de emitir radiação acima dos limites estabelecidos. Os materiais contaminados por radiação também se enquadram neste grupo. A organização responsável por normatizar os resíduos radioativos é a Comissão nacional de energia Nuclear (CNEN);
- Lixo de portos, aeroportos e terminais rodoviários - são resíduos proveniente do consumo dos passageiros em aeronaves e demais veículos. Este tipo de resíduo tem potencial de transição de doença e devem receber um cuidado especial. A transmissão de doenças também pode acontecer ao realiza a carga e descarga de animais, carnes e plantas;
- Lixo agrícola: são basicamente formados de restos de embalagem impregnados com fertilizantes. Estes materiais não podem ser lavados comumente e muito menos incinerados;
- Resíduos de serviço de saúde: estes resíduos são normatizados pela Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 222, de 28 de Março de 2018 possuindo quatro classificações: a classe I, baixo risco individual e para a comunidade, classe II, moderado risco e limitado risco a comunidade, classe III, alto risco individua e moderado risco a comunidade, e classe IV, elevado risco individual e a comunidade (RDC, 2018).

3.1.1. Características dos Resíduos Sólidos

Como já discutido anteriormente, as inúmeras classes de resíduos sólidos são constituídas de uma grande variedade de compostos que, dependendo da sua característica, devem ser direcionados para determinadas formas de tratamento ou acondicionamento. Em tese, os resíduos sólidos podem ser caracterizados fisicamente, quimicamente e biologicamente, tendo cada caracterização seus parâmetros individuais.

As características físicas são ditadas por parâmetros como a Geração Per Capita, classificada pela NBR 10.004 da ABNT. Devido às imensas áreas destinadas à disposição de resíduos sólidos, um controle prévio sobre o crescimento urbano deve ser realizado, visando evitar a saturação precoce destas áreas. Assim, a geração per capita é considerada a quantidade de resíduos urbanos gerados diariamente por habitante. Considera-se o valor de 0,5 a 0,8 kg de

resíduo diário por habitante como faixa de variação média brasileira (MORAVIA, 2010; BOCCHINI, 2016). Segundo Bocchini (2016), o Brasil em 2015 produzia 1,07 kg de resíduos sólidos diariamente por habitante, sendo cerca de 90% destes resíduos devidamente coletados.

Outra característica física que pode ser citada é a composição gravimétrica, que é a composição de cada componente do resíduo por massa da amostra. Este parâmetro indica a possibilidade de reciclagem, produção de compósito orgânico, produção de lixiviado e biogás em aterros, assim como a composição dos mesmos, além de ajudar no cálculo da tarifa de coleta e parâmetros de disposição final (MORAVIA, 2010). Os componentes mais comuns encontrados nos resíduos sólidos são matéria orgânica, papel, papelão, plástico rígido e PET.

O peso específico aparente é outro parâmetro físico que indica o peso do lixo em função do volume ocupado, sem nenhuma compactação, expresso em $kg.m^{-3}$. Este parâmetro auxilia no dimensionamento de equipamentos e instalações tais como veículos de coleta, prensadoras e cálculo da espessura das camadas de aterros. Um valor de peso específico aparente comumente utilizado é de 230 $kg.m^{-3}$ para, lixo domiciliar, 280 $kg.m^{-3}$ para resíduos hospitalares e 1.300 $kg.m^{-3}$ para entulhos de obras (MORAVIA, 2010).

Outro parâmetro a ser considerado é o Teor de Umidade. Ele reflete a quantidade de água presente no lixo em referente ao peso total do montante coletado, indicando a velocidade de decomposição da matéria orgânica na compostagem e a produção de chorume em aterros sanitários (ELIS; ZUQUETTE, 2002).

Afim de determinar a capacidade de redução de volume do lixo posteriormente compactado, a compressibilidade mostra a capacidade de redução de volume da massa do lixo. A pressão que o lixo sofre geralmente nas compactadoras é de 4 $kg.cm^{-2}$, existindo uma compactação de um terço a um quarto do seu volume original. Este parâmetro é igualmente importante na dimensão dos veículos coletores, estações de transferência como compactação e caçambas compactadoras, além de indicar as dimensões das células dos aterros sanitários (KORF *et al.*, 2016).

As características químicas, por sua vez, destacam a composição e característica médias resultantes dos componentes que formam a mistura de resíduos. Elas servirão de base para os tratamentos subsequentes do resíduo, indicando que ele seja ou não biodegradados, incinerados ou que precisem de algum ajuste para adequação a determinado processo (MORAVIA, 2010)

O poder calorífico é uma característica química que indica a capacidade que um material tem de desprender calor quando submetido à queima. Considera-se um valor médio de

5.000 kcal.kg^{-1} de poder calorífico para resíduos sólidos em geral. Este parâmetro influencia no dimensionamento das instalações de todos os processos de tratamento térmico, principalmente tratamentos de incineração desse material. O potencial hidrogeniônico, também conhecido como pH, podem variar em cada caso especifico, geralmente os resíduos possuem pH de 5 a 7. Este parâmetro é necessário para dimensionar qualquer proteção para os elementos envolvidos, seja maquinário ou humano, assim como definir parâmetros para tratamentos físico-químicos e biológicos. O pH é essencial no processo de compostagem e aterros sanitários visto ser responsável pela atividade microbiológica de degradação e produção do compósito, lixiviado e biogás (SANTOS; LIMA, 2016).

Os teores de cinzas, matéria orgânica, carbono, nitrogênio, potássio, cálcio, fósforo, resíduos minerais e gorduras são importantes de acordo com a literatura (SOUZA, 2016, 2017; CATARINO; SILVA; SOUZA, 2017; POSTACCHINI; CIARAPICA; BEVILACQUA, 2018). Os teores de cinzas auxiliam na determinação do tratamento e disposição final do resíduo, determinando também os possíveis compostos presentes nos lixiviados e no biogás (BRÁS; FERREIRA; SILVA, 2017). Também como parte das características químicas, a relação carbono/nitrogênio deve também ser avaliada. O nitrogênio presente nos resíduos, por ser um nutriente básico para muitos microrganismos, ajuda a definir o tratamento ou disposição final do resíduo estabelecendo a qualidade do composto produzido, a velocidade de biodegradação além do tipo de geração de subprodutos em aterros. Geralmente os resíduos sólidos urbanos atingem relações de 35/1 a 20/1 de carbono/nitrogênio (C:N) (COLARES *et al.*, 2017).

A característica biológica, por fim, é responsável por determinar os microrganismos e patógenos presentes no resíduo. Juntamente com a composição química, as características biológicas auxiliam na determinação do tratamento ou disposição final do resíduo. O conhecimento das características biológicas auxilia no desenvolvimento de técnicas que reduzam, por exemplo, o odor dos resíduos, assim como técnicas que retardem ou acelerem a decomposição da matéria orgânica.

3.2. Gestão de Resíduos Sólidos

No grande contexto da disposição de resíduos sólidos, buscando a finalidade de estabelecer diretrizes de controle e manejo, estabelecendo uma relação inclusive de minimização na geração, destaca-se a gestão de resíduos sólidos (CÓRDOBA, 2010).

A preocupação em gerir os resíduos refletiu mais tarde na constituição brasileira nos incisos VI e IX do art. 23 e incisos I e V do artigo 30 (MONTEIRO *et al.*, 2001). Tais incisos

basicamente relatam a responsabilidade da União, dos estados, dos Distritos Federados e municípios em zelar pelo meio ambiente promovendo programas de construção de moradias e melhoria do saneamento básico, tornando-se o município responsável por legislar sobre seus serviços públicos, como a limpeza urbana. Assim, respeitando a constituição, os municípios possuem competência do uso do solo de seu território, sendo ele responsável pela emissão das licenças e alvarás necessários para a construção, instalação, ampliação e operação de qualquer empreendimento em seu território (MONTEIRO *et al.*, 2001).

Os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são considerados uma questão problemática no setor de resíduos. Foi estimado que globalmente são gerados 1,5 bilhão de toneladas anualmente de resíduos sólidos urbanos, sendo a previsão para 2025 de 2,5 bilhão de toneladas (ALBUQUERQUE; COLUNA, 2018). Estima-se que em todo planeta são gerados cerca de 300 milhões de toneladas de resíduos, 20% são reciclados, 13% são tratados com recuperação energética, 13% são dispostos em aterros sanitários e 53% são dispostos em aterros controlados ou vazadouros a céu aberto (lixões) (ALBUQUERQUE; COLUNA, 2018).

No Brasil, a gestão de resíduos sólidos é caracterizada pelo baixo reaproveitamento, ou seja, baixa valorização biológica, física e energética. Este fato se dá, pois, os resíduos são encaminhados para disposição final em aterros e lixões com baixo índice de reciclagem dos resíduos orgânicos e secos (ALBUQUERQUE; COLUNA, 2018).

Por meio do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, edição 2015, dentre outros estudos relevantes na área, a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) afirmou que são gerados anualmente 79,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos no Brasil. Cerca de 90,8% são coletados, sendo o restante destinado de maneira impropria. Do total de resíduos sólidos coletados, 58,7% são destinados a aterros sanitários, representando cerca de 30 milhões de toneladas encaminhadas impropriamente aterros controlados e lixões (SANTOS; ROVARIS, 2017).

Estes números são reflexo de 3.326 municípios brasileiros, num total de 5.570, que não realizam a destinação apropriada dos resíduos (SANTOS; ROVARIS, 2017). Para a destinação correta dos resíduos sólidos é necessário o conhecimento das ferramentas de coleta e reaproveitamento existentes integrando-as corretamente para melhor proveito do material e energia. Para tal, o gerenciamento integrado de resíduos sólidos é utilizado é utilizado, na proposta de otimização e integração de todos os processos envolvidos no manejo dos resíduos.

3.2.1. Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos

Instituído através do capítulo I do Art. 7º inciso XI do Projeto de Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos, define-se gestão integrada de resíduos sólidos como "ações voltadas à busca de soluções para os resíduos sólidos, de forma a considerar as dimensões políticas, econômicas, ambientais, culturais e sociais, com ampla participação da sociedade, tendo como premissa o desenvolvimento sustentável". O Gerenciamento Integrado de Resíduos Urbanos é então a junção de diferentes órgãos da administração pública e da sociedade civil no intuito de realizar a limpeza, coleta, tratamento e disposição final dos resíduos sólidos gerados (MONTEIRO *et al.*, 2001). Essa união sistemática de diversas áreas visa a superação dos modelos antigos de gestão de resíduos, envolvendo uma relação complexa, englobando diferentes fatores como políticos, geográficos, sociais e demográficos (CÓRDOBA, 2010).

Os sistemas integrados, segundo Córdoba (2010), devem focar na identificação dos principais geradores de resíduos sólidos visando o avanço tecnológico em prol da estabilização de sua geração, melhorando os métodos de coleta, transporte, reciclagem e disposição final. O mesmo autor também aponta, de forma sintetizada, três aspectos fundamentais da gestão integrada: arranjos institucionais, instrumentos legais e mecanismos de financiamento e estratégias de atuação culminando na execução, controle e minimização de resíduos (CÓRDOBA, 2010).

Dentre os agentes envolvidos no gerenciamento integrado destacam-se a própria população, que deve estar empenhada na separação e acondicionamento dos materiais em casa; os grandes geradores, que devem ser responsáveis pelo próprio rejeito; os catadores, que organizados em cooperativas são capazes de atender a demanda de reciclagem desenvolvendo o comércio junto às fontes de beneficiamento; os estabelecimentos que tratam a saúde, responsáveis por tornar seu resíduo inerte; e a própria prefeitura, que tem papel protagonista no gerenciamento integrado de todo o sistema (MONTEIRO *et al.*, 2001; CÓRDOBA, 2010).

A Figura 1 apresenta de forma simplificada o fluxograma de um sistema integrado de gerenciamento de resíduos. Nele é possível perceber a complexidade do processo, assim como a interação entre muitas das etapas citadas.

Mucelin, Cunha e Pereira (2002) detalham no seu trabalho como funciona um sistema de gerenciamento de resíduos para pequenas comunidades que pode ser dividido basicamente em quatro etapas:

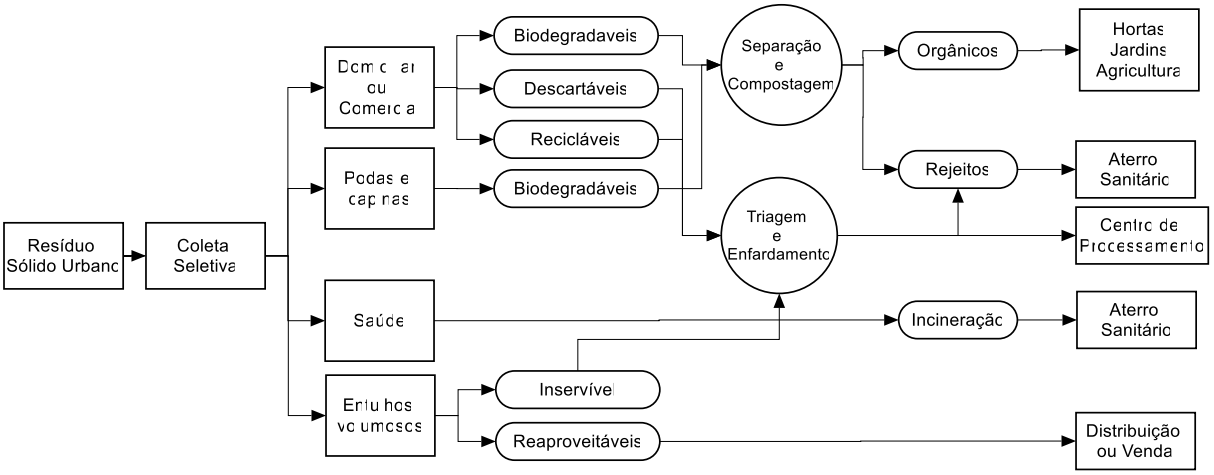


Figura 1 - Exemplo mostrando o fluxograma de um Sistema Integrado de Gerenciamento de Resíduos.
(Adaptado de: MUCELIN; CUNHA; PEREIRA, 2002)

- Geração: nessa etapa, basicamente, todo o resíduo sólido é produzido. É importante se fazer uma estimativa da quantidade de resíduos sólidos produzidos para que os processos subsequentes de manejo, tratamento e disposição final possam ser devidamente projetados e reajustados caso houver necessidade;
- Manejo: A etapa de manejo inicia-se com a coleta seletiva, processo que garante melhores condições para o tratamento e disposição final. Nessa etapa ocorre primeiramente a separação dos resíduos secos dos orgânicos, o que já garante uma condição melhor de aproveitamento e reciclagem. É nessa parte que a comunidade pode auxiliar, separando os próprios resíduos e facilitando o trabalho das cooperativas. Os resíduos são classificados então em domiciliar, podas e capinas, resíduos hospitalares e entulhos de construção. Para cada subdivisão, cuidadosamente separada pela coleta seletiva, existe um tratamento diferenciado. Os resíduos podem ser separados basicamente em biodegradáveis, descartáveis, recicláveis e não recicláveis;
- Tratamento: nessa etapa, os resíduos biodegradáveis e descartáveis são encaminhados a um processo de separação e compostagem, aonde são separados os compostos orgânicos dos Rejeitos. Os compostos orgânicos são encaminhados, geralmente, para usinas de compostagem aonde são transformados em enriquecedores de solo. Os rejeitos recicláveis e não recicláveis são encaminhados à triagem. Os Rejeitos são separados do material que poderá ser reaproveitado. Os entulhos, geralmente provenientes de construção civil, são também separados em reaproveitáveis e não reaproveitáveis antes de realizar sua disposição final;

- Disposição Final: com todos os resíduos devidamente separados, tratados e classificados, é hora de encaminha-los aos seus destinos finais. Os compósitos orgânicos são encaminhados ao setor agrícola, podendo ser utilizados em hortas e praças municipais. Os materiais recicláveis são encaminhados para os centros de processamento de lixo antes de serem inseridos novamente no mercado. Os entulhos úteis podem ser encaminhados à distribuição e venda enquanto os demais resíduos são levados aos aterros sanitários.

Pode-se verificar que a gestão de resíduos é complexa, mas quando se utilizam técnicas de tratamento e disposição em prol da otimização de cada processo, a complexidade torna-se apenas um atributo, transposto pela eficiência no processo final (MUCELIN; CUNHA; PEREIRA, 2002). Visto a importância da gestão integrada, é necessário conhecer um pouco sobre cada tipo de tratamento e disposição final dos resíduos sólidos gerados.

3.3. Tratamento dos resíduos sólidos

São considerados tratamentos todas as séries de procedimentos que visam a redução do potencial poluidor dos resíduos sólidos assim como a redução de sua quantidade disposta. Sabe-se que o tratamento mais eficaz é o proporcionado pela população que pode reduzir, separar, reaproveitar e se desfazer propriamente dos seus resíduos (MONTEIRO *et al.*, 2001).

Além da coleta seletiva, existem também métodos físico-químicos e biológicos largamente utilizados na complementação do tratamento dos resíduos sólidos. A utilização de usinas de incineração, reciclagem, compostagem e métodos de disposição atuam na transformação do que era poluidor em algo mais inerte e inofensivo (MONTEIRO *et al.*, 2001).

3.3.1. Reciclagem

Reciclagem é a separação de materiais do resíduo tais como papel, plásticos, vidros e metais com o objetivo de recoloca-los ao mercado através de seu beneficiamento. Dentre as vantagens da reciclagem, Monteiro e colaboradores (2001) destaca a prevenção do uso exacerbado de recursos naturais, economia de energia, economia de transporte, geração de emprego e renda e conscientização da população para as questões ambientais *(MONTEIRO et al.*, 2001; MARIA; FERNANDEZ, 2011).

Sem a separação adequada, o material a ser reciclado se mistura com o lixo, tornando difícil seu beneficiamento. Geralmente, os materiais passíveis de reciclo estão sujos de terra,

gordura, dentre outros contaminantes, o que torna seu beneficiamento oneroso. O alto custo de segregação destes materiais, diz Monteiro e colaboradores (2001), tem gerado negligência ao beneficiamento por partes das indústrias que fazem uso deste tipo de processo, fazendo com que técnicas apropriadas de limpeza sejam ignoradas

Após a separação do lixo, o material orgânico pode ser transformado em compósito em usinas de compostagem. A Figura 2, de Moreira (2001), elenca o balanço de massa de modo hipotético de um sistema de tratamento que recebe 1500 kg/dia de sólidos. Percebe-se que, com a adoção dos processos de compostagem e reciclagem, apenas 12,6 % do resíduo são destinados a aterros (MONTEIRO *et al.*, 2001). Este fato indica que, quanto maior o investimento nas áreas de compostagem e reciclagem, menor a quantidade de resíduo destinado aos aterros, o que leva a um maior tempo de operação destes (NETO, 2012).

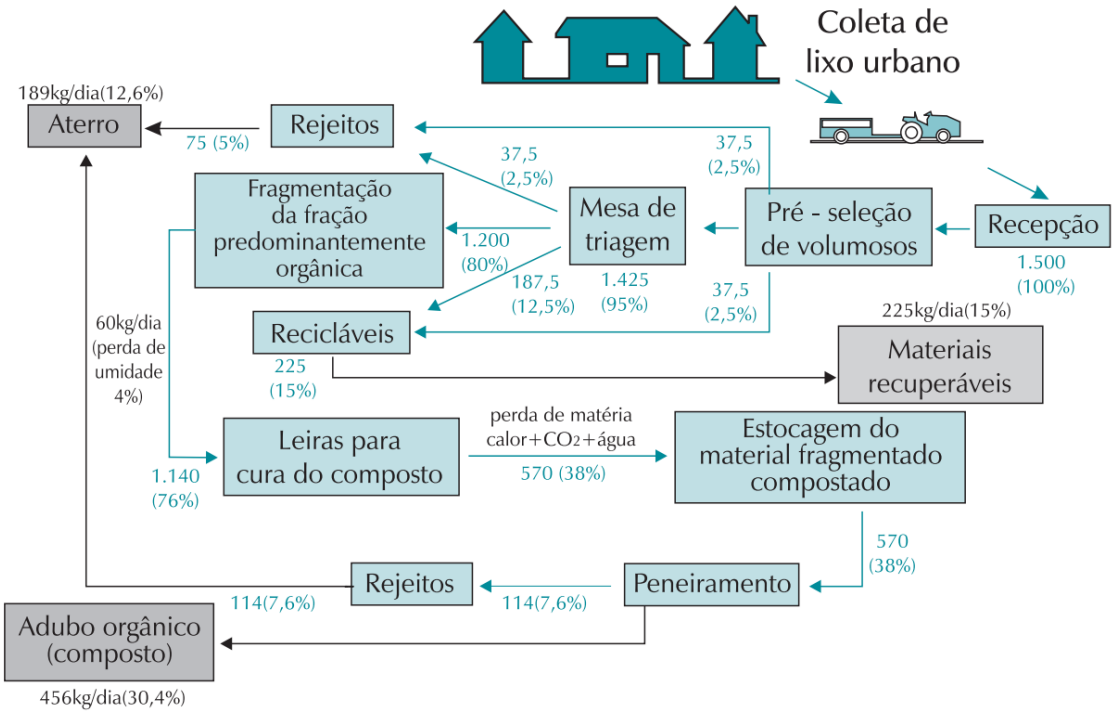


Figura 2 – Exemplo de balanço de massa no processo de coleta do lixo, beneficiamento de destinação final.
(Fonte: MONTEIRO *et al.*, 2001)

Segundo a literatura, as etapas de reciclagem podem ser divididas basicamente em (MONTEIRO *et al.*, 2001):

- Recepção: etapa onde se afere o peso ou o volume dos resíduos por meio de balança ou cálculo estimativo armazenando-os em silos ou depósitos com capacidade de armazenamento de pelo menos um dia;

- Alimentação: é o carregamento na linha de processamento por meio de máquinas;
- Triagem: processo de separação dos recicláveis por tipo: papel e papelão; plástico duro (PVC, poliestireno de alta densidade, PET); plástico filme (poliestireno de baixa densidade); garrafas inteiras; vidro claro, escuro e misto; metal ferroso e metal não ferroso.

Como visto, os resíduos sólidos são separados sendo as partes recicláveis devidamente encaminhadas ao beneficiamento. No entanto, a matéria orgânica residual deste processo de triagem tem de ser devidamente encaminhada para outro processo. Uma possibilidade seria a Compostagem, cujo objetivo é reaproveitar essa matéria orgânica.

3.3.2. Compostagem

A compostagem é o processo natural de decomposição da matéria orgânica por meio de microrganismos sem que seja necessária a adição de componentes físicos ou químicos para sua ocorrência (MONTEIRO *et al.*, 2001). Este processo é uma ótima alternativa de tratamento dos resíduos orgânicos de forma sustentável, pois é capaz de reciclar os nutrientes com possibilidade de aplicação *in loco* ou em diferentes áreas da agricultura (CARLESSO; RIBEIRO; HOEHNE, 2011).

A presença ou ausência de oxigênio durante este processo, pode levar a diferentes tipos de fermentação, por diferentes microrganismos. Na ausência de oxigênio, compostagem anaeróbia, as temperaturas são relativamente baixas, levando mais tempo para a estabilização da matéria orgânica e produzindo fortes odores. A compostagem aeróbia, por outro lado, ocorre na presença de microrganismos que utilizam o oxigênio em seu processo metabólico. As temperaturas chegam a valores de 70ºC, o que proporciona uma taxa maior de decomposição da matéria orgânica, e produção moderada de odores (MONTEIRO *et al.*, 2001; CARLESSO; RIBEIRO; HOEHNE, 2011). A síntese do mecanismo de desenvolvimento do processo de compostagem pode ser vista conforme ilustra a Figura 3.

No processo de compostagem é produzido um composto orgânico homogêneo e estável, ou seja, relativo ao estado de oxidação da matéria orgânica, de um estado mais energético para estado com menor saldo energético. O líquido gerado durante este processo, apresenta cor escura, rico em partículas coloidais e nutrientes minerais com alto potencial fertilizante. Este produto recebe o nome de húmus, compósito ou composto orgânico (CARLESSO; RIBEIRO; HOEHNE, 2011).

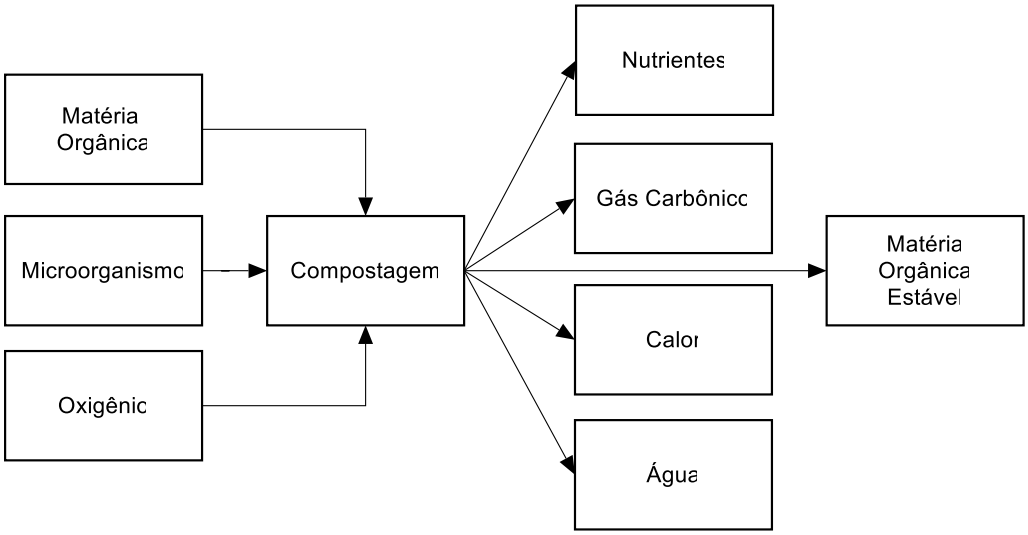


Figura 3 - Esquema simplificado do processo de compostagem aeróbia.

A primeira etapa da compostagem (bioestabilização) possui característica da degradação ativa da matéria orgânica em temperaturas de 45ºC a 65ºC, denominada fase termófila. A primeira etapa também é caracterizada por essa redução de temperatura, desde o aquecimento até 65ºC, ao resfriamento até 45ºC. Essa fase dura cerca de 45 dias em sistema de compostagem acelerada e 60 dias em sistemas de compostagem natural. A segunda fase (maturação), tem duração de mais de 30 dias ocorrendo a umificação e a mineralização da matéria orgânica. Estas etapas podem ocorrer de forma concomitante, não sendo necessário o término da primeira para início da próxima. A Figura 4 ilustra as fases da compostagem, juntamente com seus gradientes de temperatura tipicamente utilizados.

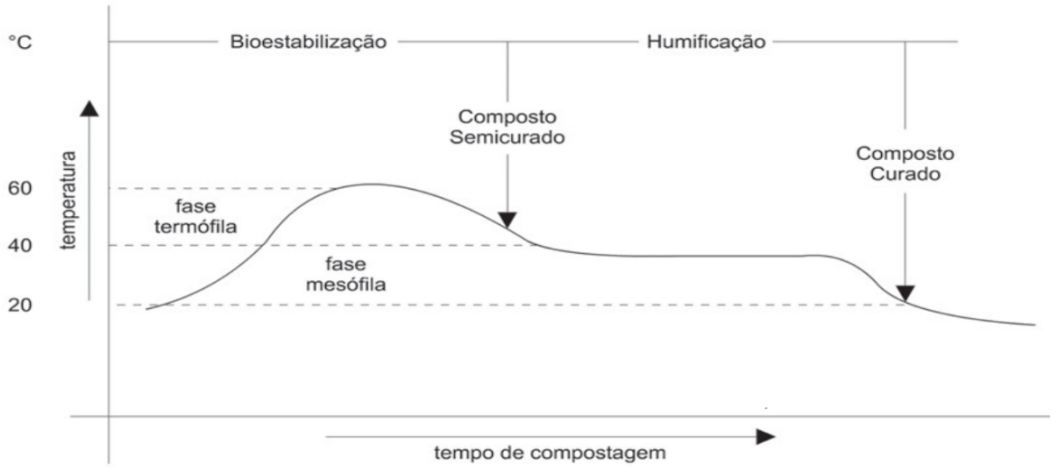


Figura 4 – Fases da compostagem e seus graus térmicos.
(Fonte: CARLESSO; RIBEIRO; HOEHNE, 2011)

Na etapa de maturação as temperaturas são menores que 45ºC, caracterizando a fase chamada de mesófila. As fases mesófila e termófila determinam o grau térmico de ocorrência da compostagem (MONTEIRO *et al.*, 2001; CARLESSO; RIBEIRO; HOEHNE, 2011).

3.3.3. Incineração

A incineração é um processo de oxidação térmica na presença de excesso de oxigênio (10 a 25% acima da necessidade de queima dos resíduos) e elevadas temperaturas (1.200 a 1400ºC). Os compostos orgânicos entram em processo de combustão gerando um subproduto, composto de cinzas, geralmente ondem ficam retidos os metais pesados. Essa técnica é utilizada para tratamento de resíduos de classe I, hospitalares, dentre outros. A incineração tem vantagem de redução de volume (cerca de 90%), na eliminação de patógenos e tóxicos, além de auxiliar na produção de energia caso o sistema seja acoplado a uma turbina a vapor de água (RUSSO, 2003; SANTOS, 2011).

Alguns inconvenientes da incineração são elevados custos de investimento e manutenção, emissão de substâncias tóxicas como as dioxinas, furanos, gases de mercúrio e ácidos, assim como teor elevado de metais pesados nas cinzas (MONTEIRO *et al.*, 2001; RUSSO, 2003).

Segundo Santos (2011), os subprodutos formados durante a combustão, estão relacionados com a temperatura do forno, tempo de residência e turbulência. A temperatura do forno irá determinar a velocidade de combustão, enquanto o tempo de combustão está relacionado aos os tipos de reações que irão ocorrer em seu interior. A turbulência, por outro lado, garantirá a homogeneidade entre o combustível e comburente, contribuindo para a eficiência do processo de combustão.

Em grandes linhas, os incineradores são compostos de duas câmaras, na primeira, os resíduos são levados a temperaturas de 800 e 1.000 ºC, sendo transformados em gases, cinzas e escórias. Na segunda câmara, as temperaturas são maiores, 1.200 a 1400 ºC, responsáveis pela queima dos gases produzidos na primeira câmara. Os metais são acumulados nas cinzas e podem ser separados e levados à comercialização ou depositados em aterros juntamente com as cinzas. Resíduos tóxicos contendo cloro, fósforo ou enxofre precisam de sistemas de tratamento mais sofisticados para que possam ser lançados na atmosfera (MONTEIRO *et al.*, 2001).

A utilização da incineração não exclui a necessidade da existência de outros métodos de disposição, visto que os subprodutos da incineração precisam, muitas vezes, serem depositados em locais que não venham futuramente representar algum impacto, seja no solo,

na água de corpos receptores ou em lençóis subterrâneos. Neste sentido, todos os métodos de tratamento de resíduos sólidos citados até então podem contribuir para que os aterros sanitários cumpram integralmente seu tempo de funcionamento, evitando um fluxo de entrada de resíduos maior do que o projetado.

3.3.4. Pirólise e Gaseificação

Segundo Medeiros e Castro (2015), a pirólise basicamente é um processo que consiste na queima da matéria orgânica na ausência de oxigênio, produzindo um gás (*syngas*) com temperaturas entre 650-1200ºC. 790 °C e 1.650 °C. A gaseificação, por outro lado, já ocorre na presença de oxigênio, mesmo que de forma controlada, à temperaturas de 790 °C e 1.650 °C, objetivando a produção de gás de síntese, gás rico em monóxido de carbono e hidrogênio. Acoplando-se um gaseificador ao processo de pirólise, é possível produzir-se mais gás por meio dos líquidos e gases desprendidos na pirólise. Tal equipamento, operando a 750-1500ºC, utiliza o oxigênio do ar e/ou vapor para que as reações de gaseificação possam ocorrer. Este processo conjugado é denominado Pirólise-Gaseificação. Existe também a gaseificação de plasma à arco, que consiste num processo parecido com a pirólise, onde os resíduos sólidos orgânicos são convertidos em gás de síntese e a matéria inorgânica em *glassy-rock* (produto vitrificado) ou escória. Este processo utilizando plasma possui temperaturas que vão de 4.000 °C, podendo alcançar os 7.000 °C. A vantagem de tais processos é a redução significativa do volume de sólidos gerados, fazendo assim aumentar o tempo de vida útil dos aterros para depósito das cinzas e escórias geradas.

No entanto, para alcançar tais temperaturas, uma certa quantidade de energia é necessária. Ao mesmo tempo, os gases produzidos devem ser tratados ou contidos antes de serem lançados na atmosfera. Tais necessidades podem deixar a pirólise e a gaseificação altamente onerosas, sendo assim uma alternativa para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário apenas em situações onde os tratamentos mais baratos não podem ser aplicados (MEDEIROS ; CASTRO, 2015).

3.3.5. Disposição de resíduos

O procedimento mais utilizado para o tratamento e disposição de resíduos sólidos no Brasil são os aterros sanitários. Os resíduos gerados a partir da decomposição do lixo nos aterros, como chorume e o biogás, geralmente não são devidamente tratados (MONTEIRO *et al.*, 2001; BRUSCHI, 2011). No Aterro Sanitário existe um cuidado especial com todos os

subprodutos, visto que eles também podem causar tanto impacto, se não mais, ao meio ambiente do que os resíduos propriamente ditos.

Os Lixões, também conhecidos como descargas a céu aberto ou vazadouros, constituem uma forma inadequada de disposição dos resíduos sólidos onde ocorre o lançamento sobre o solo sem qualquer critério, técnica ou medida de proteção ambiental ou de saúde. Esse amontoado de resíduos atrai animais e insetos vetores de doenças bem como pessoas interessadas nos objetos que possam ser encontrados com determinado valor agregado. Por vezes, os catadores passam a morar próximo as áreas dos lixões, aumentando assim as chances de contraírem doenças (BRUSCHI, 2011).

Cerca de 1 kg de resíduos sólidos por habitante são produzidos por dia no Brasil, padrão similar aos países da União Europeia (GOUVEIA, 2012). No entanto, grande parte deste resíduo não é destinado de forma correta, tanto sanitariamente quanto ambientalmente. A Lei aprovada da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12,305/2010) visava erradicar os lixões e aterros controlados substituindo-os por aterros sanitários num prazo de quatro anos (BRASIL, 2010). Essa lei também incentiva a coleta seletiva minimizando assim a quantidade de resíduos nos aterros, o que viria a aumentar seu tempo de vida útil (SITUBA; SANTANA; MACHADO, 2015; BASIL, 2010).

A realidade para 2018 segundo projeção encontrada no documento Panorama de Resíduos Sólidos 2016, da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública (ABRELPE), é a persistência de cerca de 3 mil lixões ou aterros controlados espalhados em 3.331 municípios (ABRELPE, 2017). Como quatro anos não foram suficientes, a câmara resolveu prorrogar para 2021, pelo projeto de lei 2289/15, o prazo que os municípios tem para acabarem com as atividades inadequadas de disposição de resíduos sólidos (CALHEIROS, 2015).

Visto a importância desta técnica de disposição, os aterros sanitários são hoje foco de estudo, dado o interesse do aumento de sua vida útil, tratamento dos resíduos gerados no processo e grande potencial de impacto ambiental desses resíduos. Por isso, essa técnica será detalhada a seguir.

3.4. Aterros Sanitários

O aterro sanitário é uma das técnicas de destinação considerada adequada para resíduos sólidos urbanos. Segundo Monteiro e colaboradores (2011), existem duas unidades a serem consideradas: operacionais e de apoio. A primeira contém as células de lixo domiciliar; células

de lixo hospitalar (caso não haja no município tratamento mais efetivo); impermeabilização de fundo (obrigatória) e superior (opcional); sistema de coleta e tratamento dos líquidos percolados (chorume); sistema de coleta e queima (ou beneficiamento) do biogás; sistema de drenagem e afastamento das águas pluviais; sistemas de monitoramento ambiental, topográfico e geotécnico; e os pátios de estocagem de materiais. Unidades de apoio, por sua vez, são responsáveis pela cerca e barreira vegetal; estradas de acesso e de serviço; balança rodoviária e sistema de controle de resíduos; guarita de entrada e prédio administrativo; e a oficina e borracharia. A Figura 5 ilustra um aterro sanitário, com a maioria de seus itens requeridos e as diferentes fases de sua construção.

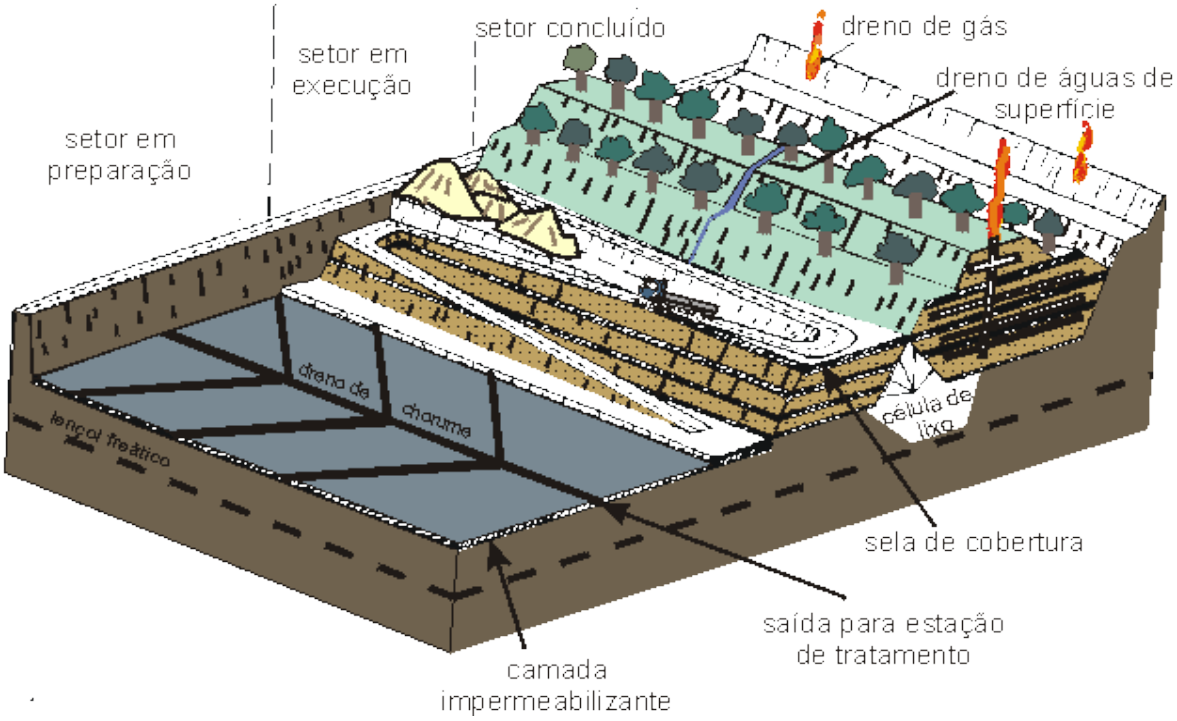


Figura 5 - Esquema de aterro sanitário
(Fonte: UNESP , 2016).

Antes da operação de um aterro sanitário, existem processos como a seleção da área, licenciamento, projeto executivo e implantação. Todas essas etapas são de grande importância para o bom funcionamento do aterro dentro de todos os padrões exigidos. Abaixo está listado algumas normas técnicas da ABNT sobre aterros:

- NBR – 1.264 Armazenamento de resíduos Classe II-A não inertes e Classe II-B inertes;

- NBR – 8.418 Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos;
- NBR – 8.419 Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos;
- NBR – 8.849 Apresentação de projetos de aterros controlados;
- NBR – 10.157 Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação;

  NBR – 13.896 Aterros de resíduos não perigosos-Critérios para projeto, implantação e operação.

3.4.1. Processo de degradação dos resíduos em aterros sanitários

Aterros sanitários podem ser compreendidos como reatores biológicos heterogêneos tendo como principais entradas os resíduos em que a água como produto o lixiviado e o biogás (MORAVIA, 2010). O processo de degradação dos resíduos sólidos é um mecanismo puramente biológico e físico-químico onde a água, proveniente da umidade do lixo e chuvas, catalisa este processo. Sendo assim os resíduos são transformados em substâncias mais estáveis (MORAVIA, 2010; KAWAHIGASHI, 2012).

Segundo Moravia (2010), os fatores que influenciam na degradação dos resíduos são a granulometria, composição, idade, umidade, peso específico, grau de compactação, quantidade e qualidade dos nutrientes, temperatura e pH dos líquidos do aterro. Pohland e Haper (1986) definiram cinco fases para a estabilização dos resíduos sólidos em aterros sanitários, como observado na Figura 6.

Vários autores concordam com a divisão dessas fases, definindo-as como (POHLAND; HARPER, 1985; RODRIGUES, 2007; ARARAS *et al.*, 2012; KAWAHIGASHI, 2012):

- Fase I – também conhecida como Fase de ajuste Inicial, esta fase é característica da disposição recente dos resíduos juntamente com o acúmulo de umidade no aterro. Existe a predominância de microrganismos aeróbios e facultativos que serão responsáveis por degradar os compostos orgânicos. Esta fase tem curta duração;
- Fase II – ou fase de Transição, marcada pela transição do ambiente aeróbio para anaeróbio observado pelo decréscimo da concentração de oxigênio e o aumento da concentração de gás carbônico. Ao final dessa fase as concentrações de DQO e ácidos graxos voláteis são observadas no lixiviado;

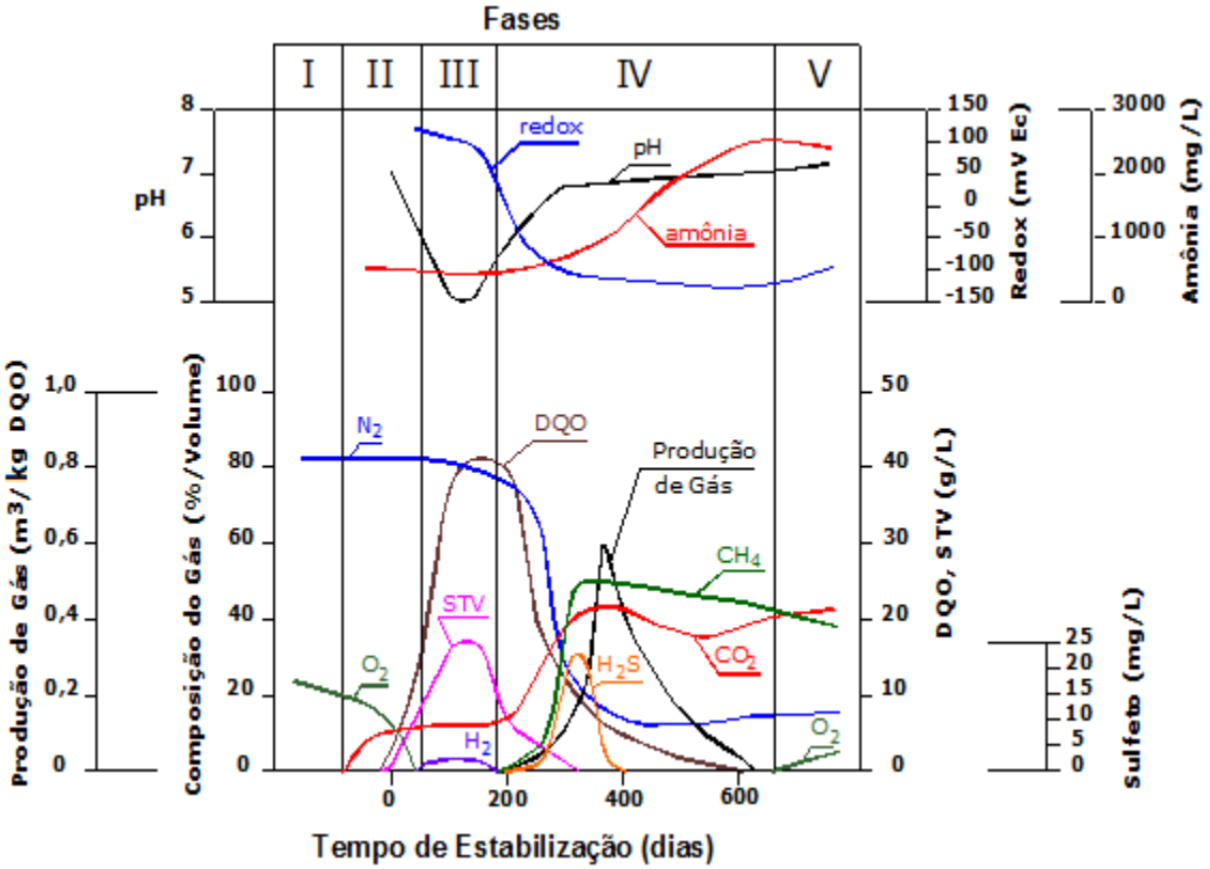


Figura 6- Fases de estabilização dos resíduos sólidos de aterros sanitários.
(Fonte: POHLAND e HARPER, 1985, apud MORAVIA, 2010)

- Fase III – a contínua degradação dos resíduos sólidos influenciada pela umidade resulta na produção de ácidos graxos voláteis em concentrações altas. Nessa fase o pH é reduzido aos valores mais baixos do processo, acompanhado por um aumento da solubilidade dos compostos inorgânicos, o que justifica o aumento da concentração destes compostos no lixiviado (MIYAGAWA; MENDES; MARMOS, 2016). O consumo de nutrientes (nitrogênio e fósforo) é evidenciado pelo decréscimo de sua concentração durante essa fase;
- Fase IV – nessa fase, os ácidos são consumidos por microrganismos anaeróbios denominados *arqueas* metanogênicas, responsáveis pela produção de metano, dióxido de carbono e o decréscimo da carga orgânica. O pH nessa etapa é controlado em valores mais elevados por uma solução tampão de bicarbonato, o que eventualmente sustenta um ambiente propício para as *arqueas* metanogênicas. Sulfatos e Nitratos são reduzidos a sulfeto e amônia. Os metais são complexados e precipitados, fazendo com que nem toda sua concentração percole juntamente com o lixiviado. Essa fase é denominada Fase de Fermentação.

- Fase V – ou Fase de Maturação Final, é quando a concentração de substrato e nutrientes tornam-se baixa, reduzindo a atividade microbiológica. Por consequência, a carga orgânica é baixa, assim como a produção de gases. O oxigênio e espécies oxidadas podem reaparecer lentamente, favorecendo a degradação de moléculas recalcitrantes.

Como visto, a composição de lixiviado e sua taxa de produção variam entre as fases, o que está intimamente ligado à atividade microbiológica. No entanto, em função da contínua adição de resíduos, as fases de cada camada acabam se interpondo tornando assim difícil a caracterização do estágio de degradação somente pela análise do lixiviado.

3.5. Lixiviado de aterro sanitário

O Lixiviado, também conhecido como chorume, é um líquido resultante do processo de decomposição dos sólidos dispostos em um aterro por meio de microrganismos atrelados a ação do tempo. O processo é auxiliado pela umidade natural dos resíduos e matéria orgânica presente, assim como pela água de infiltração proveniente das chuvas. Este produto de degradação é somado com os materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos (MORAVIA, 2010). O resultado final é um líquido escuro de odor característico, rico em matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos inorgânicos, além de compostos orgânicos xenobióticos, não assimiláveis por organismos vivos. (ABU AMR; AZIZ, 2012; ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013; AMARAL *et al.*, 2016; RASOOL *et al.*, 2016).

A composição físico-química do chorume é variada, dependendo de fatores como tipo de resíduo depositado, forma de operação do aterro, tempo de deposição do resíduo, pluviosidade, condições geológicas, dentre outros (MIYAGAWA; MENDES; MARMOS, 2016). Basicamente, sua composição baseia-se em uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos (MORAVIA, 2010).

É comum separar-se a composição do lixiviado de aterro sanitário em quatro compostos básicos:

- Material orgânico dissolvido – ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários, como ácidos húmicos e fúlvicos;
- Macro componentes inorgânicos – Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-};
- Metais pesados – Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+};

- Compostos orgânicos xenobióticos – hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, etc.

O tempo de operação do aterro influencia diretamente na qualidade e principalmente nos tipos de compostos presentes no lixiviado de forma que, quão maior o tempo de operação do aterro, menor o potencial poluidor do lixiviado produzido. Segundo Rodrigues (2007) e Moravia (2010), em três anos de funcionamento, o aterro alcança seu limite de diversidade de compostos presentes no lixiviado. Os mesmos autores estabelecem uma faixa para os parâmetros de acordo com a fase em que o aterro se encontra. O resultado referente a estes parâmetros pode ser visualizado na Tabela 1.

Como citado anteriormente, existem diferentes fatores que influenciam a composição do lixiviado, dentre elas estão as características dos resíduos como a composição, granulometria, umidade, idade do resíduo, pré-tratamento, as condições ambientais como a geologia, regime pluviométrico, temperatura, clima, as características do aterro, que levam em conta a construção da célula, balanço hídrico, compactação dos resíduos, presença de irrigação, existência de recirculação de lixiviado e processos internos, como hidrólises, adsorção, biodegradação, especiação, dissolução, diluição, redução, troca iônica, tempo de contato, partição, geração e transporte de gás (AGUIAR *et al*., 2002; RODRIGUES, 2007; ARARAS *et al.*, 2012; KAWAHIGASHI, 2012)

O chorume possui alta capacidade poluidora em corpos de águas subterrâneas e superficiais, quando permeado para nascentes ou lençóis, podem gerar danos irreversíveis ao meio ambiente. As chuvas também podem carregar essas substâncias direto para corpos d'água superficiais por mecanismos de lixiviação. Além da capacidade como poluente, devido ao odor forte e desagradável, alguns animais, inclusive transmissores de doenças aos seres humanos, podem se fazer presentes na área dos aterros (ABU AMR; AZIZ, 2012).

Afim de evitar problemas ambientais com possível permeação deste lixiviado a lençóis subterrâneos, este material deve ser coletado e destinado a tratamentos específicos, como lagoas para remoção da carga orgânica recalcitrante, devidamente impermeabilizadas por materiais específicos (DANTAS *et al.*, 2015). Existem diversas metodologias atualmente sendo estudadas no tratamento de lixiviado de aterros, tais como a recirculação (DANTAS *et al.*, 2015), a ozonização (ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013), a coagulação (RASOOL *et al.*, 2016), a reação Fenton (ABU AMR; AZIZ, 2012), dentre outros. No entanto, como já mencionado, devido à instabilidade da matéria orgânica e inorgânica presente no meio, um único processo seria incapaz de levar a resultados satisfatórios para descarte posterior. Os diferentes padrões

de identificação deste efluente orientarão tanto os processos de tratamento quanto o andamento do próprio aterro.

Tabela 1- Parâmetros Convencionais de caracterização do lixiviado durante as fases de estabilização biológica.

Parâmetros	Unidade	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
DQO	$mg.L^{-1}$	480 a 18.000	1.500 a 71.100	580 a 9.760	31 a 900
DBO	$mg.L^{-1}$	100 a 10.900	1.000 a 57.700	600 a 3.400	4 a 120
DBO/DQO	-	0,23 a 0,87	0,40 a 0,80	0,17 a 0,64	0,02 a 0,13
pH	-	6,7	4,7 a 7,7	6,3 a 8,8	7,1 a 8,8
NTK*	$mg.L^{-1}$	180 a 860	14 a 1.970	25 a 82	7 a 490
$N\text{-}NH_3$	$mg.L^{-1}$	120 a 125	2 a 1.030	6 a 430	6 a 430
$P\text{-}PO_4^{3-}$	$mg.L^{-1}$	0,6 a 1,7	0,2 a 120	0,7 a 14	0,2 a 14
AT*	$mg.L^{-1}$	200 a 2.500	140 a 9.650	760 a 5.050	00 a 3.520
AVT*	$mgHAc.L^{-1}$	100 a 3.000	3.000 a 18.800	250 a 4.000	ausente
Cloretos	$mg.L^{-1}$	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000
Sulfatos	$mg.L^{-1}$	10 a 458	10 a 3.240	ausente	5 a 40
ST*	$mg.L^{-1}$	2.050 a 2.450	4.120 a 55.300	2.090 a 6.410	460 a 4.640
Cádmio	$mg.L^{-1}$	190 a 490	70 a 3.900	76 a 490	76 a 254
Chumbo	$mg.L^{-1}$	0,001 a 0,004	0,01 a 1,44	0,01 a 0,10	0,01 a 0,10
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,085 a 0,39	0,005 a 2,2	0,03 a 0,18	0,02 a 0,56
Cobre	$mg.L^{-1}$	0,023 a 0,28	0,06 a 18	0,05	0,05
Cromo	$mg.L^{-1}$	68 a 312	90 a 2.200	115 a 336	4 a 20
Ferro	$mg.L^{-1}$	66 a 96	3 a 1.140	81 a 505	81 a 190
Magnésio	$mg.L^{-1}$	0,60	0,6 a 41	0,6	0,60
Manganês	$mg.L^{-1}$	0,02 a 1,55	0,03 a 79	0,01 a 1	0,07
Níquel	$mg.L^{-1}$	35 a 2.300	35 a 2.300	35 a 2.500	35 a 2.500
Potássio	$mg.L^{-1}$	20 a 7.600	-	-	-
Sódio	$mg.L^{-1}$	0,06 a 21	0,65 a 220	0,40 a 6	0,40
Zinco	$mg.L^{-1}$	100 a 105	100 a 105	ausente	ausente
CT*	NMP/100 ml	100 a 105	100 a 105	ausente	ausente
CTe*	NMP/100 ml	480 a 18.000	1.500 a 71.100	580 a 9.760	31 a 900

Fonte: POHLAND; HARPER (1985) apud MORAVIA (2010).
AVT*Ácidos Voláteis Totais; NTK* Nitrogênio Total Kjeldah; AT* Alcalinidade Total; ST* Sólidos Totais; CT* Coliformes Totais; CTe* Coliformes Termotolerantes

Segundo Reque (2015) existem três níveis de parâmetros a serem avaliados para efluentes biológicos. São eles, os parâmetros coletivos não específicos ou convencionais, parâmetros coletivos específicos e identificação de compostos e recalcitrância.

3.5.1. Parâmetros Coletivos Não específicos

São métodos de caracterização encontrados na literatura ainda não padronizados e fornecem informações direcionais a uma determinada propriedade do efluente (MORAVIA,

2010). Os principais parâmetros coletivos não específicos utilizados na caracterização convencional do lixiviado são:

a) pH

É um parâmetro que auxilia nos processos de biodegradação visto que o desenvolvimento dos microrganismos pode ser favorecido ou desfavorecido. Em um aterro, um bom indicador da degradabilidade dos resíduos é a presença de ácidos orgânicos voláteis como ácido acético, propiônico e butírico, visto que estes são produzidos nas fases iniciais do aterro e consumidos na fase metanogênica. Essas bactérias metanogênicas se desenvolvem dentro de uma faixa de pH entre 6,6 e 7,3 (REQUE, 2015).

b) Matéria orgânica carbonácea

Os parâmetros para avaliação da matéria orgânica são a Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o Carbono Orgânico Total (COT).

A DBO retrata a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar a matéria orgânica presente no meio, por meio de processos biológicos. É uma indicação indireta do carbono biodegradável. A estabilização completa demora cerca de 20 dias e é denominada DBO última ou DBO_u. No entanto, existem maneiras de se aferir este parâmetro de forma mais rápida, até o quinto dia de incubação da amostra. Praticamente, afere-se o OD (oxigênio dissolvido) da amostra no ato da coleta e, passados cinco dias, faz-se uma nova aferição. A diferença entre estes valores é o oxigênio consumido para oxidação da matéria orgânica em cinco dias, ou seja, a DBO_5 (APHA, 2005; MEDEIROS, 2017).

A DQO, por outro lado, indica uma forma indireta de quantificar a matéria orgânica susceptível à degradação por um oxidante químico forte em meio ácido (BADO; PERCIO; LINDINO, 2013). A DQO pode ser mensurada de diversas maneiras, a depender da metodologia e das características do analito. O dicromato tem sido utilizado como oxidante na determinação da demanda química de oxigênio devido às vantagens que vão desde de seu alto poder oxidante até seu baixo preço (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005). Os métodos analíticos que utilizam desse sal se fundamentam na oxidação da matéria orgânica por excesso conhecido de dicromato, a quente, em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons de prata na presença de mercúrio (II) como complexante/eliminador de cloretos. Por convenção adota-se que o número de dicromato reduzido corresponde ao número equivalente de oxigênio que seria consumido ou “demandado”. A titulação do dicromato residual ou a colorimetria do cromo (III)

são as formas de mensurar a DQO por este método (APHA, 2005; ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005; ANDRADE et al., 2014).

O COT aponta toda a matéria orgânica presente na amostra (BENEDETTI, 2012). O objetivo neste caso é oxidar toda a matéria orgânica a água e gás carbônico. A determinação do teor de gás carbônico é feita instrumentalmente em um analisador COT, onde o gás é arrastado por corrente de ar sintético e quantificado através de um detector de infravermelho (CLEMENTINO; NETO; ALENCAR, 2008). Em geral, nestes equipamentos, são determinados o Carbono Total (CT) e o Carbono Inorgânico (CI) por meio de oxidações mais drásticas e mais brandas, respectivamente. A diferença entre CT e CI determina o COT da amostra. (APHA, 2005; BENEDETTI, 2012).

Estudos apontam que a utilização somente de DQO para avaliar lixiviados de aterro é insuficiente pois a terça parte dos valores de DQO desse efluente pode vir de compostos inorgânicos oxidáveis. Outro fator interferente é a concentração de cloretos acima de 2.000 $mg.L^{-1}$ (APHA, 1999). Valores de ions cloreto abaixo desta faixa, podem ser neutralizados pela adição de sulfato de mercúrio anterior à adição dos reagentes (REQUE, 2015).

Segundo Campos (2014) e Reque (2015), na análise da DBO, devem-se utilizar microrganismos previamente adaptados ao substrato a ser avaliado, no caso dos lixiviados, o microrganismo deve estar adaptado a ambientes com elevada toxicidade.

Devido a essas razões, a razão DQO/DBO_5 não seria adequada na avaliação da biodegradabilidade do lixiviado. Afirma a literatura que a porção inorgânica contabilizada pela DQO, que adicionaria erros à medida de biodegradabilidade, pode ser estimada pela razão DQO/COT (SOUTO, 2009).

c) Nutrientes

Os lixiviados de aterros são ricos em nutrientes e estes podem ser utilizados em diversas atividades do ecossistema biológico. São divididos em dois grupos nutricionais, macronutrientes e micronutrientes. Os lixiviados de aterros são ricos em macronutrientes como o nitrogênio e fósforo, e em micronutrientes como cálcio, enxofre, potássio, ferro, zinco, cobre, cobalto dentre outros.

Lixiviados com elevado aporte de matéria orgânica apresentam concentrações de nitrogênio, nas formas orgânicas e amoniacal, muito expressivas. Segundo Reque (2015), essa quantidade de nitrogênio é reconhecida como grande problema no tratamento do lixiviado de aterros sanitários. A mesma autora indica que 2,5 a 25,0 $mgN.L^{-1}$ seria a faixa de concentração

letal de amônia livre. A resolução do Conama nº 430 de 13 de Maio de 2011, atribui um limite de lançamento de nitrogênio amoniacal total em corpos d'água de 20 $mg.L^{-1}$ (CONAMA, 2011).

Nitrogênio e fósforo são responsáveis pelo fenômeno de eutrofização, cuja principal consequência é a queda de oxigênio dissolvido na água e, consequentemente, o crescimento de plantas aquáticas em cursos d'água. Ambos os macronutrientes estão presentes no lixiviado em concentrações que superam os limites para lançamento, sendo assim, é necessário o tratamento adequado antes de dispor este resíduo no meio ambiente (MORAVIA, 2010; REQUE, 2015).

Muitos processos de tratamento são ineficazes na redução da concentração de nutrientes dos lixiviados, sendo capazes, no entanto, de alcançarem níveis próprios dos demais parâmetros como DQO e redução dos níveis de toxicidade. Sendo assim, estudos estão sendo feitos no tratamento do lixiviado por biodegradação, visando a redução da concentração de nutrientes no efluente (CARLOS *et al.*, 2014; JOEL, 2015; PEREIRA, 2016; ZANATTA, 2016).

d) Alcalinidade

É a medida da capacidade dos íons presentes em um meio capazes de neutralizar ácidos (FUNASA, 2009). A alcalinidade pode ser devida a presença de bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos (REQUE, 2015).

A queda da alcalinidade durante a digestão anaeróbia é um indicativo da inibição da metanogênese, ocasionando no aumento da concentração dos ácidos graxos voláteis. Nos lixiviados, os principais contribuintes para a alcalinidade são o dióxido de carbono dissolvido no meio aquoso, a amônia e os fosfatos (REQUE, 2015).

e) Sólidos

Sólidos são todos os contaminantes de um efluente com exceção dos gases dissolvidos (SPERLING, 2005). A presença de sólidos leva o aumento da turbidez do efluente, influenciando diretamente na entrada de luz e diminuindo o valor de saturação do oxigênio dissolvido. Este valor de saturação corresponde a quantidade de oxigênio dissolvida na amostra (MOREIRA *et al.*, 2013).

Os sólidos são divididos basicamente em Sólidos Dissolvidos, Sólidos Suspensos, Sólidos Voláteis e Sólidos Fixos. A distinção dos sólidos dissolvidos dos suspensos pode ser feita pelo tamanho da partícula, neste caso específicos, as partículas são passadas por um filtro de tamanho especificado.

f) Metais pesados

As embalagens descartadas em aterros, correspondem a principal fonte de metais pesados, sejam elas correspondentes ao ferro ou referentes a outros metais presentes. Em aterros que iniciaram sua operação recentemente, a concentração de metais como o Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cd é mais elevada devido ao ambiente ácido que promove a solubilização dos íons metálicos. Com o passar do tempo, o pH tende a aumentar e a concentração destes metais tende a diminuir, passando a formas de hidróxidos por exemplo (REQUE, 2015).

A Tabela 2 mostra a concentração média de alguns metais em aterros sanitários.

Tabela 2 – Concentração média de metais pesados em lixiviados de aterro sanitário.

Metal	**Concentração média ($mg.L^{-1}$)**	**Metal**	**Concentração média ($mg.L^{-1}$)**
Antimônio	4,52	Ferro	5,02
Arsênio	0,042	Manganês	2,21
Bário	0,853	Mercúrio	9,59
Berílio	0,006	Níquel	0,002
Cádmio	0,022	Prata	0,326
Cromo	0,175	Selênio	0,021
Cobre	0,168	Tálio	0,012
Chumbo	0,162	Zinco	0,175

Fonte: REQUE (2015).

3.5.2. Parâmetros Coletivos específicos ou identificação de compostos

São métodos padronizados na literatura usualmente empregados na caracterização de efluentes. A definição dos parâmetros coletivos são de suma importância para o desenvolvimento das diversas técnicas de tratamento do lixiviado assim como o aperfeiçoamento de tecnologias, definição de procedimentos experimentais, aprimoramento de modelos matemáticos e a elaboração de fluxogramas de tratamento de lixiviados mais coerentes para a remoção de carga orgânica (MORAVIA, 2007).

a) DQO inerte

A DQO inerte é a porção da matéria orgânica que passa pelo sistema biológico de tratamento sem ser afetada. O teste tradicional de DQO, como visto, não é suficiente para medir a porção não degradada biologicamente (MORAVIA, 2010). Para lixiviados de aterro sanitário, estima-se, segundo a literatura, que 40 e 45% da DQO é composta por moléculas orgânicas inertes (AMARAL et al., 2006).

Amaral e colaboradores (2006) efetuaram o cálculo da DQO inerte por meio da equação desenvolvida por Germil, Orhon e Artan (1991), que diz basicamente que a DQO inerte pode ser calculada pela diferença da DQO residual e a DQO no final do processo biológico.

A DQO inerte pode então ser determinada pelo monitoramento de reatores inoculados com mesma concentração de biomassa e diferentes concentrações de substrato (glicose). Utiliza-se para isso uma solução diluída do lixiviado que, por meio da Equação (3.1), terá sua matéria orgânica inerte mensurada por um gráfico de DQO final X DQO inicial. O experimento dura cerca de 30 dias.

$$S_{Rt} = mS_{S0} + S_I \qquad (3.1)$$

Onde S_{Rt} seria o valor de DQO final, S_{S0} a DQO inicial, S_I o valor de DQO inerte e m o coeficiente angular da reta.

b) Biodegradabilidade

A biodegradabilidade é definida como a fração da matéria orgânica que pode ser oxidada por digestão microbiana durante determinado período de tempo e sob determinadas condições operacionais (CASSINI; ALVES; TESSARO, 2014). Esta medida é importante para avaliação da eficiência de tratamentos de efluente via biodegradação.

Costa e colaboradores (2014) avaliam que os lixiviados de aterros sanitários que possuem um maior tempo de operação, possuem alto teor de matéria orgânica recalcitrante, com razões DBO_5/DQO menores que 0,05, inviabilizando o tratamento biológico. Razões abaixo deste valor indicam que o aterro sanitário está em um estágio de estabilização avançada, ou seja, grande parte matéria orgânica biodegradável já foi assimilada pelos microrganismos, restando a porção recalcitrante e inorgânica. (AMARAL *et al.*, 2008). No entanto, para aterros recentes, cujo lixiviado apresenta DBO_5/DQO maior que 0,4, o tratamento biológico do lixiviado pode ser recomendado (CASTILHOS JUNIOR; DALSASSO; ROHERS, 2010; MARONEZE *et al.*, 2014).

c) Distribuição de massa molar

Este parâmetro está relacionado à distribuição da massa molecular dos componentes do lixiviado. Este parâmetro é usado para a seleção, avaliação e otimização de sistemas de tratamento. Em sistemas biológicos, a distribuição do tamanho dos compostos se altera ao longo

do tratamento devido a fenômenos como a floculação, quebra enzimática de macromoléculas e oxidação bioquímica (CAMPAGNA *et al.*, 2013). Sendo assim, este parâmetro se altera com as condições operacionais dos processos de tratamento como o tempo de detenção hidráulica, configuração dos reatores e tipo de substrato. Deste modo, o estudo das mudanças deste parâmetro auxiliam a compreensão dos mecanismos de remoção da matéria orgânica e nutrientes do sistema, levando ao aperfeiçoamento das tecnologias envolvidas (ANDRADE *et al.*, 2014).

A distribuição discreta por ultra filtração em membranas é uma das metodologias utilizadas na determinação da distribuição de massa molar. Consistem em um processo com membranas que fazem uma barreira seletiva, permitindo a passagem de certos componentes da mistura. Em geral, quando se trata em separação de moléculas, a unidade mais utilizada para a massa molar de corte é o Dalton (Da), onde 1 Dalton equivale à massa de um átomo do isótopo 12 do carbono ($1{,}66 \times 10^{-27}$ kg) (MORAVIA, 2010).

Segundo Ferreira e colaboradores (2004) a maior parte da matéria orgânica de um lixiviado de aterro sanitário apresenta baixo peso molecular. Segundo o mesmo autor, a quantidade da matéria orgânica de maior peso molecular tende a reduzir com o aumento da idade da célula, o que retrata a degradação da matéria orgânica (FERREIRA *et al.*, 2004). Segundo o mesmo autor, a determinação do peso molecular pode subsidiar o cálculo do tempo de detenção hidráulica de unidades de tratamento biológico. Os valores ótimos de remoção da matéria orgânica são alcançados quando levado em consideração a fração de alto peso molecular, já que esta fração possui cinética de degradação mais lenta.

d) Substâncias húmicas

A matéria orgânica presente em solos e águas naturais se apresentam em uma forma variada e complexa sofrendo constante transformações que dependem de fatores do solo (edáficos), climáticos, biológicos, químicos e físicos. Os materiais dessa transformação podem ser divididos em não húmicos, constituídos basicamente por proteínas, polissacarídeos e ácidos graxos, e húmicos, originados da oxidação e polimerização da matéria orgânica. As substancias húmicas são formadas por uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas com elevada massa molar, grupos funcionais distintos e coloração que varia de amarela-marrom a preta (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

A caracterização da substância húmica se dá por sua solubilidade em soluções extratoras aquosas em diversos valores de pH. As frações de ácidos húmicos (AH), ácidos

fúlvicos (AF) e huminas (HU), componentes principais das substâncias húmicas, são então diferenciadas por essa solubilidade, sendo o AH solúvel em meio alcalino e insolúvel em pH menor que 2, o AF solúvel após a alcalinização em qualquer valor de pH e a HU insolúvel em qualquer condição de pH (MORAVIA, 2007, 2010).

O conhecimento das frações destes componentes presentes na substância húmica ajuda a definir e compreender a baixa biodegradabilidade deste composto. Os ácidos fúlvicos possuem menor massa molar e menor teor de carbono e nitrogênio possuindo maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos, por unidade de peso. A capacidade de ligação e adsorção das huminas a componentes do solo, pode ser a razão de sua insolubilidade, mostrando similaridade com os ácidos húmicos quanto à estrutura química e propriedade (MORAVIA, 2010). Segundo Moravia (2010), Maroneze e colaboradores (2014), a resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos pode estar relacionada à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis. Por isso, conhecer as funções orgânicas presentes nas frações de AH, AF e HU pode guiar a métodos mais eficientes de tratamento deste composto (MARONEZE *et al.*, 2014).

Dentre as substâncias húmicas, destacam-se os ácidos húmicos e fúlvicos como sendo os mais estudados. Segundo Schnitzer e Khan (1978) *apud* Moravia (2010), as fórmulas químicas médias dos ácidos húmicos e fúlvicos são, respectivamente: $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_2$ e $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$. A Figura 7 mostra as características de ambos componentes.

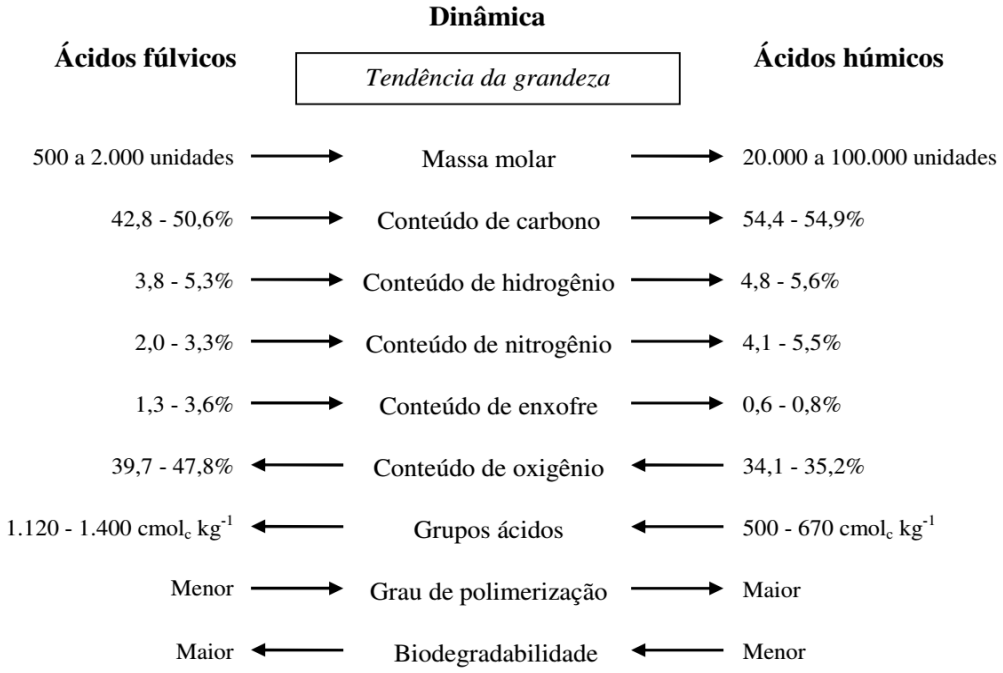


Figura 7 – Características dos ácidos fúlvicos e húmicos.
(Fonte: adaptado de SCHNITZER e KHAN, 1978, *apud* MORAVIA, 2010)

É passível de destaque os valores de massa molar, grau de polimerização e biodegradabilidade, pois estes estão relacionados e, a depender de sua quantidade no lixiviado, podem favorecer ou desfavorecer o tratamento biológico. É importante que se saiba que em aterros mais novos o tratamento biológico é mais recomendado, justamente devido ao pouco tempo que a matéria orgânica teve para polimerizar, conferindo a ela um baixo peso molecular e alta biodegradabildiade.

A Figura 8 e Figura 9 exemplificam uma proposta para as estruturas moleculares dos ácidos fúlvicos e húmicos, respectivamente.

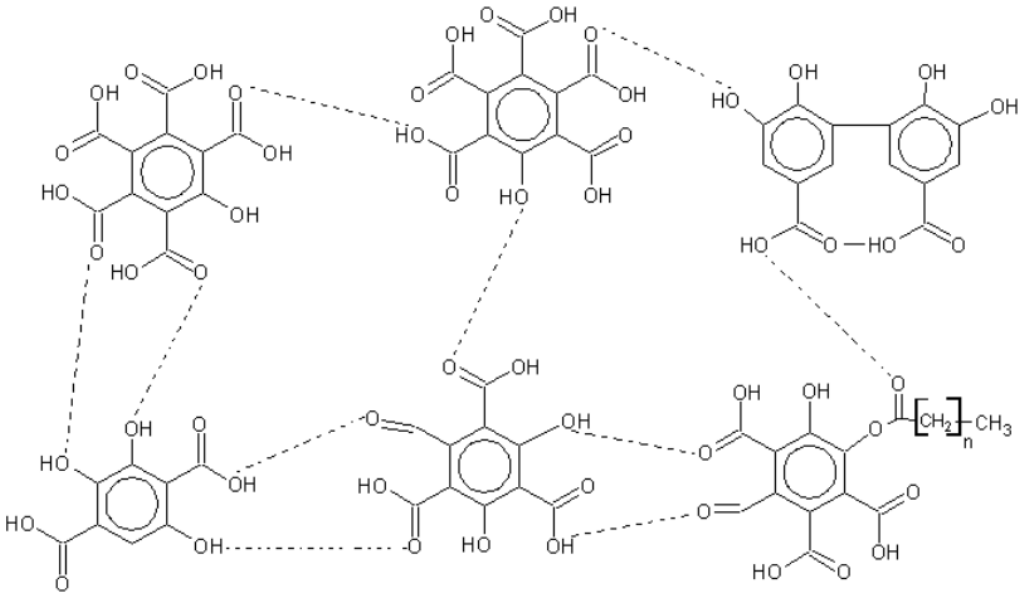


Figura 8 – Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos. (Fonte: adaptado de SCHNITZER e KHAN, 1978, *apud* MORAVIA, 2010)

3.5.3. Recalcitrância

Recalcitrância é a incapacidade ou parcialidade na degradação de uma substância. Os microrganismos são os principais agentes de reciclo das diversas substâncias encontradas na natureza, a incapacidade de degradação dessas substâncias indica o quanto ela vai persistir no meio ambiente. A recalcitrância pode ocorrer devido a estruturas químicas complexas desprovidas de grupos funcionais reativos, possuir toxicidade, prejudicando de alguma forma o metabolismo microbiano, e ter a capacidade de complexar ou interagir com outros elementos tornando-se pouco acessível às enzimas e a posterior metabolização.

A recalcitrância de um lixiviado pode ser associada à presença de substâncias húmicas, responsáveis pela coloração escura do chorume. Os compostos húmicos, como visto, possuem elevado peso molecular, estrutura química complexa e indefinida (KORF *et al.*, 2016).

Processos de coagulação e flotação são uma alternativa para a remoção de compostos húmicos chegando a uma eliminação de cerca de 75% dos principais compostos da substância húmica (LIMA, 2017; SILVA, 2017; UEDA; RUBILAR; JABUR, 2017).

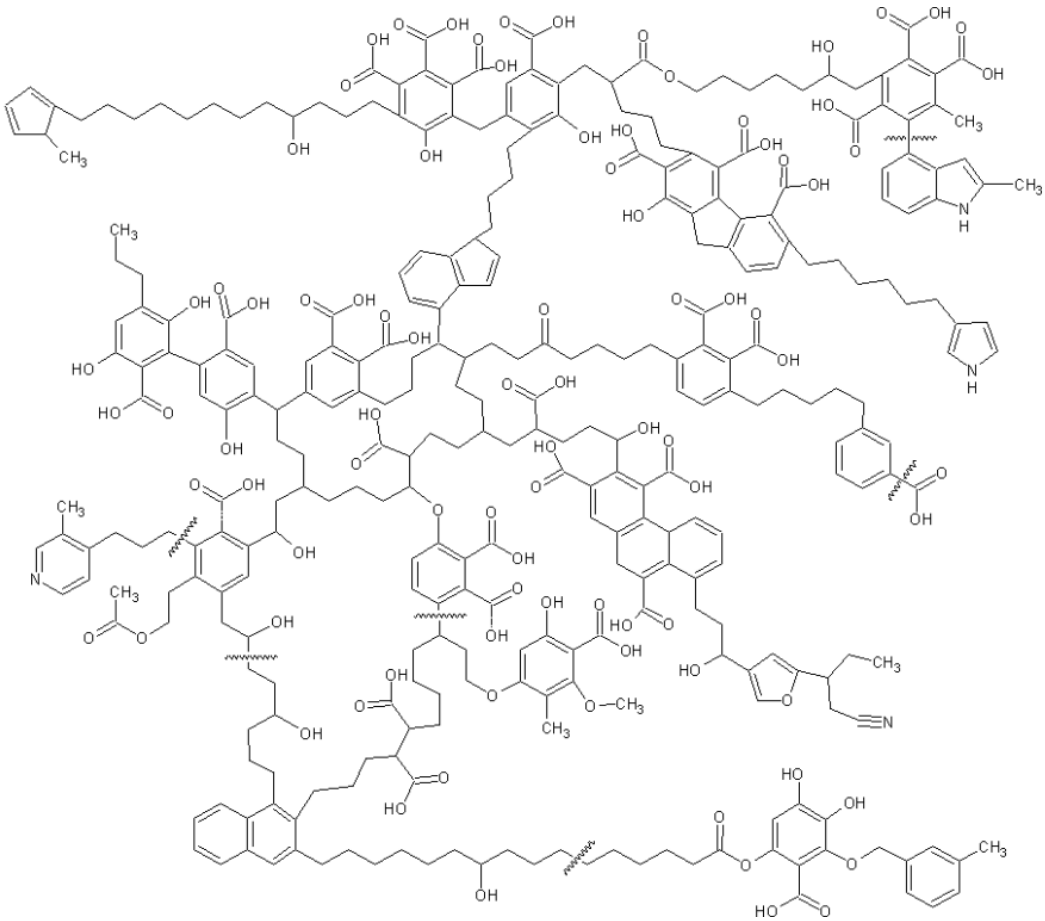


Figura 9 - Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.
(Fonte: adaptado de SCHNITZER e KHAN, 1978, *apud* MORAVIA, 2010)

Segundo Kawahigashi (2012) com o aumento do tempo de operação do aterro, a quantidade de compostos aromáticos e o tamanho molecular das substâncias aumenta, elevando assim seu grau de recalcitrância (KAWAHIGASHI, 2012). Rocha (2010) relata que compostos aromáticos como o benzeno e tolueno, compostos organoclorados, ftalato e seus ésteres, hormônios e metais pesados podem estar presentes no lixiviado, representando problema para o tratamento do mesmo (ROCHA, 2010).

Apesar da recalcitrância, algumas técnicas podem ser utilizadas para redução destes compostos no lixiviado. Os processos oxidativos avançados têm se mostrado eficientes no tratamento deste tipo de efluente assim como processos biológicos associados a estes. Rocha (2010) trata o lixiviado de aterro sanitário com processos oxidativos avançados aliados à biodegradação reduzindo a aromaticidade e elevando a biodegradabilidade.

3.6. Tratamento de lixiviados de Aterro Sanitário

Estudos apontam que o efeito contaminante de lixiviados podem irradiar-se à grandes distancias do local de contaminação, causando alterações no bioma como um todo, principalmente no local de lançamento (MORAVIA, 2010; NASCENTES *et al.*, 2015). Por estes motivos, a implementação de um sistema de tratamento do lixiviado se torna uma medida de proteção ambiental e manutenção do aterro, garantindo melhores condições sanitárias para a população envolvida.

O principal desafio para o tratamento deste efluente é sua variabilidade composicional. Geralmente os processos biológicos são indicados para o tratamento do lixiviado com DBO/DQO acima de 0,4, possuindo um baixo custo operacional, porém não são indicados para lixiviados de aterros mais antigos, cuja concentração de compostos tóxicos e recalcitrantes é mais elevada. Métodos físico-químicos estão sendo frequentemente sugeridos para o tratamento dos lixiviados com baixa biodegradabilidade. A Figura 10 mostra uma sugestão para o critério de seleção do tipo de tratamento que o lixiviado de aterro sanitário pode receber.

Os lixiviados de aterros mais novos apresentam maior disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, baixa concentração de nitrogênio amoniacal, tóxico à biomassa ativa em altas concentrações, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, sendo o tratamento biológico, neste caso, mais adequado. Por outro lado, nos lixiviados de aterros mais antigos existe um decréscimo significativo da fração orgânica biodegradável, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e formação de moléculas orgânicas de cadeia maior e complexa, limitando o tratamento biológico tanto aeróbio quanto anaeróbio. Este problema pode ser amenizado adotando-se um tratamento conjugado biológico (aeróbio e anaeróbio) e físico-químico (MORAVIA, 2010; GOMES, 2016).

Dos processos físico-químicos utilizados no tratamento do chorume, destacam-se a oxidação química, absorção, precipitação, coagulação/floculação, sedimentação/decantação e *stripping*. Cada um destes processos pode ser destinado à remoção de matéria orgânica assim como remoção de partículas coloidais, nitrogênio amoniacal e metais pesados (REQUE, 2015).

O lixiviado, em alguns casos, pode ser levado às estações de tratamento de esgotos municiais de forma direta, porém, devido ao seu alto potencial tóxico, é exigido dos aterros que ocorra um tratamento prévio deste efluente antes que seja encaminhado às ETE's (REQUE, 2015).

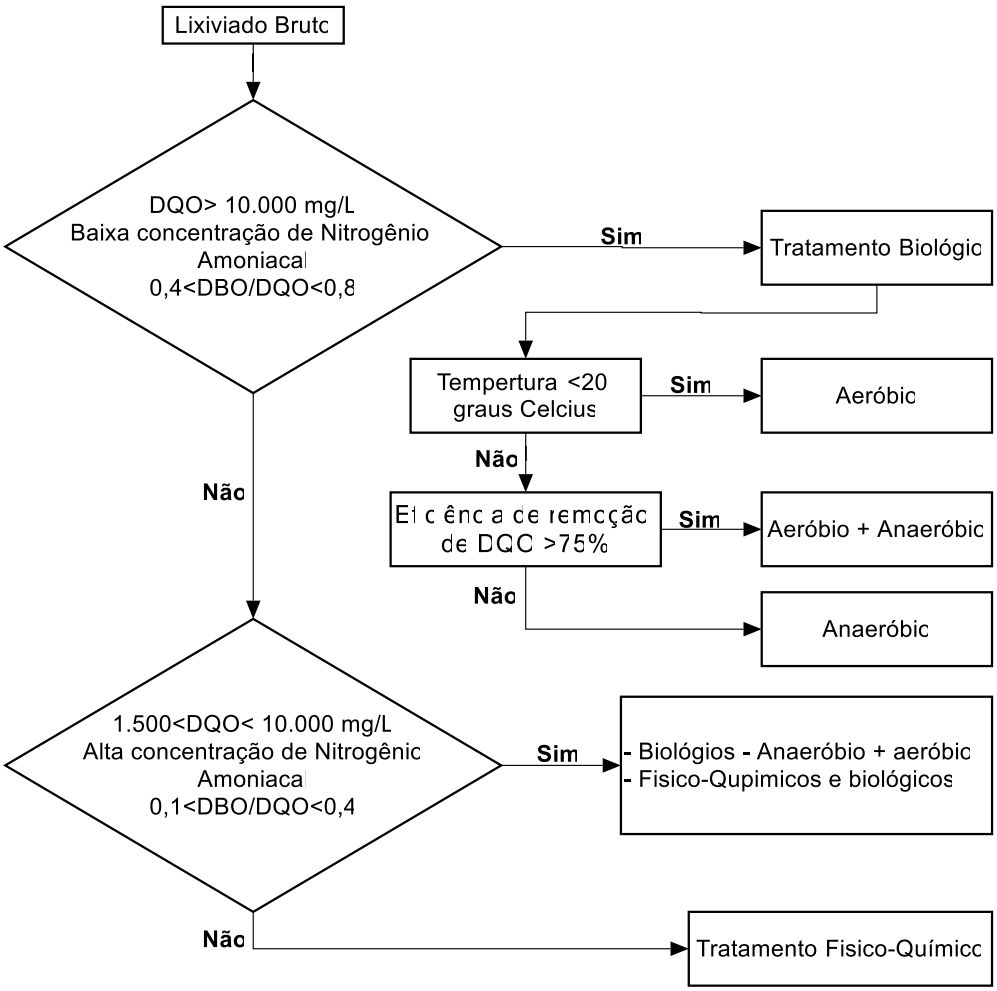


Figura 10- Parâmetros de decisão para seleção do tipo de tratamento de lixiviados. (Fonte: Adaptado de MORAVIA, 2010)

De forma geral, para um efluente complexo como o chorume, não existe uma maneira única e simples para o tratamento de todas ou maior parte de suas características contaminantes. A solução convencional está baseada em sistemas combinados, cujos principais parâmetros de decisão residem na eficiência e custo do tratamento.

3.7. Tratamentos Físico-Químicos

Devido à presença de substâncias biorefratárias, em particular de lixiviados estabilizados com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, os métodos físico-químicos são indicados. Podem ser aplicados como pós-tratamento, removendo o restante da cor, compostos refratários e sólidos em suspenção, ou podem ser utilizados como pré-tratamento, elevando a eficiência do tratamento biológico (CARVALHO, 2015; REQUE, 2015).

Os processos físico-químicos também podem ser utilizados em um tratamento terciário mais específico, de refinamento do tratamento já realizado, com o objetivo de eliminar outros

poluentes. A remoção de parâmetros como cor, nitrogênio amoniacal, turbidez e DQO pode ser observada nos processos de adsorção em carvão ativado (FOO; HAMEED, 2009; KAWAHIGASHI, 2012; GHANI *et al.*, 2017), filtração por membranas (GKOTSIS; TSILOGEORGIS; ZOUBOULIS, 2017; SUI *et al.*, 2017), precipitação química (HUANG *et al.*, 2017a), arraste por *stripping* (ABOOD; BAO, 2013; KOC-JURCZYK; JURCZYK; OLSZÓWKA, 2017), coagulação-floculação (OLOIBIRI *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2017), oxidação (ZHOU; ZHOU; FENG, 2017), evaporação (GUTIE *et al.*, 2017; ZHOU; ZHOU; FENG, 2017), processos oxidativos avançados (HASSAN *et al.*, 2017; REGINA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017c), dentre outros.

- Coagulação, Floculação e Sedimentação

As técnicas de coagulação, floculação e sedimentação são amplamente utilizadas no tratamento de efluentes urbanos e industriais e estão sendo estudadas para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário (OLOIBIRI *et al.*, 2015; RASOOL *et al.*, 2016; HUDA; RAMAN; RAMESH, 2017; POSTACCHINI; CIARAPICA; BEVILACQUA, 2018). O fundamento dessa técnica circunda os fenômenos de atração entre as partículas e suas cargas superficiais (POSTACCHINI; CIARAPICA; BEVILACQUA, 2018). Quando duas partículas coloidais se aproximam, atuam sobre elas forças de atração e forças de repulsão, como as forças de Van der Waals e forças eletrostáticas. Essas forças de repulsão impedem a formação dos chamados flocos (aglomerados de partículas) e sua subsequente decantação (REQUE, 2015). O processo de coagulação causa a desestabilização das partículas coloidais pela ação de agentes coagulantes, o aumento do tamanho das partículas é favorecido pela floculação em uma agitação lenta que possibilita o encontro das partículas já formadas. A promoção da aglomeração dessas partículas forma coágulos ou flocos maiores e mais susceptíveis à decantação (MORAVIA, 2010).

As partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos, em geral, possuem carga superficial negativa quando em água. A mudança dessas cargas pode contribuir para que o processo de coagulação-floculação e sedimentação sejam mais eficientes. A ação destas técnicas pode resultar na remoção de sólidos suspensos, metais pesados e matéria orgânica recalcitrante. Os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidróxido de sódio e polímeros (HUDA; RAMAN; RAMESH, 2017). Os resultados mais observados são a remoção de cor e turbidez, remoção de ácidos húmicos, aumento da biodegradabilidade, remoção de DQO e nitrogênio amoniacal. As variáveis mais importantes

deste processo são o pH, condições de mistura e o tipo de coagulante uma vez que a formação dos coágulos e flocos dependem do quanto essas partículas são capazes de se atrair e manterem-se aderidas umas às outras. O pH inadequado pode alterar a carga superficial das partículas causando baixa atração entre elas ou até repulsão, enquanto agitações inadequadas podem não promover o encontro dessas partículas ou ser tão forte a ponto de separa-las (HUDA; RAMAN; RAMESH, 2017). Tais parâmetros são definidos dependendo do coagulante e matéria a ser coagulada.

- Precipitação Química

A precipitação química é um método efetivo, simples e de baixo custo de equipamentos empregados, por essa razão tem ganhado espaço nos estudos de remoção de compostos orgânicos recalcitrantes, nitrogênio amoniacal e metais pesados no pré-tratamento de lixiviados. Este método está focado na remoção de substâncias sólidas dissolvidas por meio da adição de produtos químicos capazes de transformar tais substâncias em uma fase sólida insolúvel (MIORIM; MIRANDA, 2016).

Os métodos de precipitação química usualmente utilizam-se de reagentes como o fosfato de amônio e magnésio, também conhecido como PAM. O fosfato de amônio e magnésio hexahidratado possibilita a precipitação da amônia promovendo a reação do cátion amônio, presente no lixiviado, com os íons fosfato e magnésio. O PAM após utilizado pode ter valor agregado na indústria agrícola por possuir altas proporções de nitrogênio e fósforo (MOREIRA, 2009).

- *Stripping* da amônia

Também conhecido como dessorção, o *stripping* da amônia é o processo mais utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes hídricos por meio da absorção deste contaminante em um gás (DING *et al.*, 2018). Algumas desvantagens tais como incrustação de carbonato de cálcio na torre de dessorção, formação de espuma, liberação de gás amônia na atmosfera e a especificidade do processo, podem ser observadas (MARONEZE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2017b).

No processo de dessorção, o pH capaz de remover a amônia seria de 10,5 a 12,0 (KOC-JURCZYK; JURCZYK; OLSZÓWKA, 2017). Em pH mais básico, por exemplo 11, o processo se torna mais dinâmico, onde a amônia (NH_4), que é tóxica, pode ser liberada para atmosfera na forma gasosa, facilitando sua remoção do efluente (KOC-JURCZYK;

JURCZYK; OLSZÓWKA, 2017). Se o pH é neutro, maior parte da amônia estará na sua forma iônica (NH_4^+) e dissolvida no efluente, dificultando sua remoção.

- Adsorção

O processo de adsorção é utilizado para remoção de metais como o chumbo e cobre além de auxiliar na remoção de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica. Podem ser utilizados diversos materiais porosos como as zeólitas, argilas, solo rico em carbonato de cálcio, lamas granulares, bagaços de madeira, casca de coco e carvão (ERABEE *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2017). O fenômeno que rege este processo é a transferência de massa, assim como na dessorção. A diferença, neste caso, está no processo de remoção, aonde os contaminantes presentes no efluente são adsorvidos nas estruturas porosas dos materiais utilizados, e assim separados do meio (INCROPERA; DEWITT, 2014).

- Membranas

Os processos de separação por membranas podem ser entendidos como um processo de filtração, onde as membranas são o meio filtrante, apresentando poros de dimensões muito inferiores aos do processo de filtração convencional. Este processo é dividido de acordo com o tamanho dos poros da membrana, sendo eles a microfiltração, ultrafiltrarão, nanofiltração e osmose reversa (MARIA; FERNANDEZ, 2011).

Quando aplicados a lixiviados de aterro sanitário, as membranas são capazes de remover coloides, metais pesados, matéria em suspensão, e até mesmo vírus e bactérias. As desvantagens dessa metodologia estão no tempo de processo, alto custo para implantação de altas pressões no sistema, obstrução frequente do meio filtrante, ocorrendo com frequência no tratamento de lixiviados (MARIA; FERNANDEZ, 2011).

Existe também a eletrodiálíse do efluente por meio de membranas (FERNANDES *et al.*, 2013). As principais respostas avaliadas encontradas na literatura são a remoção de DQO e $N\text{-}NH_3$ (MUSSA; OTHMAN; ABDULLAH, 2015). Apesar de alcançadas respostas significativas, o grande consumo de energia faz com que o tratamento eletroquímico fique em desvantagem diante outros tratamentos (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017).

- Evaporação

A evaporação de lixiviados de aterro sanitário pode ocorrer de forma natural ou forçada. Muitas vezes evaporadores podem ser utilizados para este trabalho. Sua constituição,

basicamente, se apoia na utilização de uma cobertura transparente que fecha um espaço situado sobre um tanque pouco profundo. No processo de evaporação natural, existe a permeação dos raios solares que aquecerão o lixiviado, já no processo forçado, existe a utilização de algum combustível que possibilite o aquecimento. A água destilada é coletada e separada do lodo gerado no final do processo (PÉREZ, 2014).

Na evaporação natural existe a dependência do lugar de instalação do evaporador, assim como a necessidade de grandes áreas para permitir o tratamento de maiores fluxos do efluente. Na evaporação forçada, gás natural é comumente utilizado existindo a possibilidade de reutilização do biogás gerado no aterro, reduzindo assim os custos (PÉREZ, 2014).

Cerca de 97% do volume do lixiviado é reduzido, gerando um resíduo sólido ou semi-sólido que pode ser retornado ao aterro (PATIÑO, 2017). Os resíduos gasosos podem ser lançados na atmosfera, a dependendo dos seus constituintes, ou sofrer um pré-tratamento antes que isso ocorra.

Os desafios de implantação dessa técnica estão no mau cheiro e o aumento da concentração de sais solúveis. Estes sais, quando retornados ao aterro podem, inibir a ação dos microrganismos, prejudicando a degradação dos resíduos depositados (PATIÑO, 2017).

- Oxidação Química

A oxidação química é aplicada ao tratamento de águas residuais que contém substâncias solúveis de difícil biodegradação por serem tóxicas ou recalcitrantes. Os oxidantes comumente utilizados no tratamento do lixiviado são o ozônio e o permanganato de potássio, resultado em remoções de DQO de 20-50% (ASAITHAMBI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017b; ZHONG *et al.*, 2017).

Este processo consiste basicamente em aplicar uma substância química ao efluente, que seja capaz de oxida-lo, tendo como objetivo a mineralização da carga orgânica (transformação a carga orgânica em gás carbônico e água) e a oxidação completa dos metais presentes (transformando-os em óxidos). Muitos métodos de oxidação são estudados hoje para o tratamento do lixiviado, dentre eles, os mais discutidos são a ozonização, pero-ozonização e reação Fenton (JUNG *et al.*, 2017; NOR; ZAKARIA; AZIZ, 2017).

São observados resultados de remoção de DQO e cor, aumento da biodegradabilidade do efluente e redução de sua toxicidade (AMARAL *et al.*, 2016; RASOOL *et al.*, 2016). Os parâmetros estudados dependerão do processo utilizado, porém giram em torno da

proporção do oxidante, pH inicial, proporção catalisador/oxidante, temperatura e outros parâmetros a depender do reator utilizado(ABU AMR; AZIZ, 2012; ABU AMR; AZIZ; ADLAN, 2013).

Um cuidado a ser tomado é a formação de subprodutos mais tóxicos e recalcitrantes que os contaminantes de origem, o que é possível, uma vez que tais oxidantes não são seletivos e podem desencadear a formação de produtos indesejados (BRITTO; RANGEL, 2008; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). A solução seria analisar a toxicidade do efluente final deste processo, investigando os componentes gerados após a oxidação, garantindo assim a viabilidade do tratamento.

3.8. Tratamentos Biológicos

A forma mais convencional de tratamento do lixiviado de aterro sanitário ocorre por meio de lagoas aeróbias precedidas de um mecanismo de separação de sólidos grosseiros (gradeamento manual ou peneiramento mecânico) e de um tanque de equalização onde o chorume deve ficar retido por, no mínimo, 24 horas, garantindo sua homogeneização (MONTEIRO *et al.*, 2001). A Figura 11 ilustra o tratamento do lixiviado por meio de lagoas aeróbias.

Monteiro e colaboradores (2001) recomendam que o tempo de detenção seja de 25 dias, no mínimo, passando por uma segunda lagoa de mesmas características para garantir a degradação e seguindo-se para uma lagoa de polimento, também aeróbia. O lodo gerado no processo deve ser recolhido periodicamente, desidratado e encaminhado para o aterro enquanto a fração líquida deve ser destinada ao corpo receptor, uma vez atingidos os parâmetros exigidos por órgãos de controle ambiental.

A recirculação é uma outra forma de tratamento do chorume. Este processo consiste em retornar com o chorume para a massa de resíduos do aterro. O chorume perde sua toxicidade por sofrer aeração e pelas biodegradações sucessivas que sofre. Parte do chorume recirculado é evaporado no processo pelo uso de bicos aspersores no momento do despejo do efluente. Neste caso, a recirculação deve ser adotada em regiões em que a taxa de evaporação é maior que a taxa de precipitação, uma vez que a evaporação é importante para este processo (SOARES; PINHEIROS; SOARES, 2017). Monteiro e colaboradores (2001) ainda recomendam que a recirculação seja adotada como parte complementar, reduzindo o custo do processo principal.

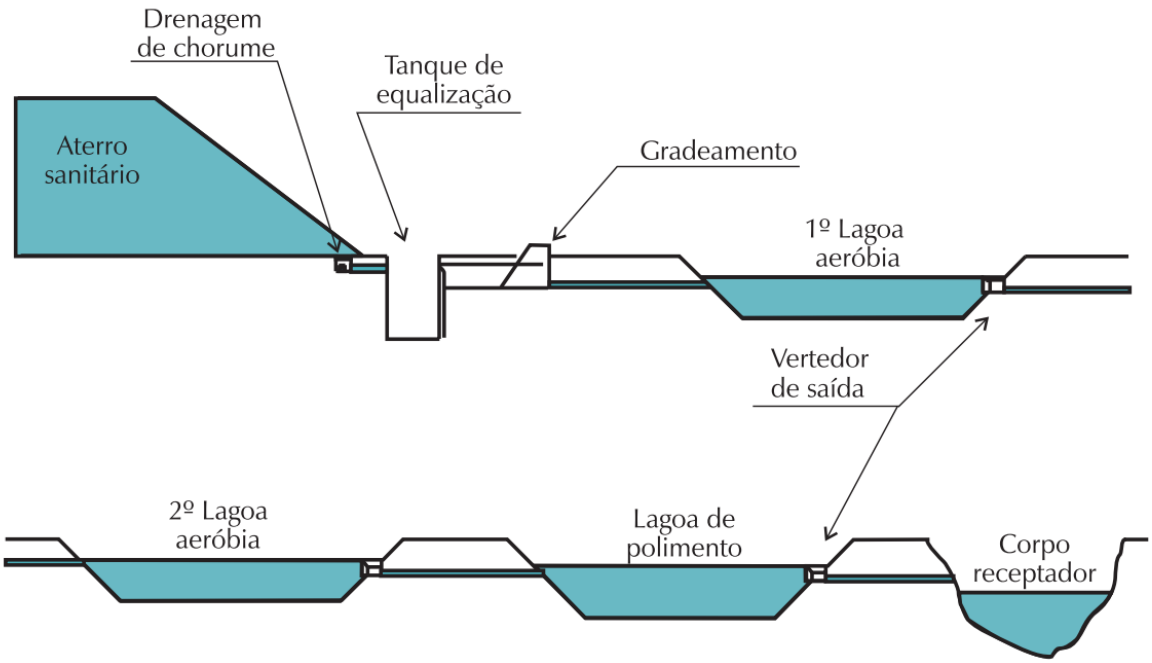


Figura 11 - Tratamento do lixiviado de aterro sanitário em lagoas aeróbias.
(Fonte: MONTEIRO *et al*, 2001)

Uma prática largamente utilizada é o tratamento do lixiviado juntamente com o esgoto por meio da diluição do mesmo. Tal metodologia se aplica quando o lixiviado, mesmo diluído, não compromete o andamento do processo de tratamento do esgoto e quando os custos de transporte não são muito elevados. Sendo assim, esta alternativa se faz econômica pois evita os gastos de implantação de um sistema de tratamento individualizado para o chorume. O que é muito feito, também, é o tratamento do lixiviado de forma superficial, por exemplo com uma lagoa aeróbia apenas, e o encaminhamento do efluente pré-tratado para uma estação de tratamento de esgoto. Deve existir um controle da taxa lixiviado/esgoto, que não pode ser superior a 2-5% em volume, e problemas como o alto teor de matéria orgânica recalcitrante adicionada ao processo e corrosão de estruturas pela precipitação de óxidos de ferro devem ser observados (MONTEIRO *et al.*, 2001).

Outros métodos como lodos ativados, que são realizados em um conjunto tanque de aeração, tanque de decantação e sistema de recirculação de lodo, lagoas aeradas, cuja operação é simples e econômica, filtros percoladores e biodiscos também são aplicados no tratamento do chorume (MORAIS, 2005).

Segundo Morais (2005) os processos anaeróbios também podem ser aplicados no tratamento do chorume, destacando-se o menor consumo de energia, menor produção de lodo, menor área de implantação e possibilidade de utilização do metano produzido no processo. No entanto, é exigido maior tempo de detenção hidráulica, o sistema é mais sensível às mudanças

da carga, o que é comum no trabalho com chorume, apresentando menor eficiência de remoção de matéria orgânica e nutrientes, quando comparado com o sistema aeróbio.

Destaca-se dos processos biológicos a capacidade de remoção dos nutrientes como o fósforo e principalmente o nitrogênio amoniacal (MONTEIRO *et al.*, 2001; MORAIS, 2005). A remoção de nitrogênio por processo biológico se dá no tanque de aeração pelo lodo ativado. Microrganismos denominados heterótrofos degradam a matéria orgânica baseada em carbono enquanto organismos autótrofos removem a matéria orgânica nitrogenada. Nos processos de nitrificação a idade do lodo é mais elevada sendo necessário prover maior quantidade de oxigênio. Quimicamente, no processo de nitrificação, o nitrogênio na forma de amônia é oxidado para nitrato (FERREIRA, 2014). A remoção de fósforo é mais complexa necessitando um conjunto de sistemas aeróbios e anaeróbios. A absorção deste nutriente em microrganismos imobilizados em géis de polissacarídeos ou mesmo sem imobilização também é uma alternativa. Sistemas de lodo ativados, sistemas de microalgas e sistemas contendo algumas espécies de plantas aquáticas podem ser utilizados visando a remoção tanto de nitrogênio quanto de fósforo (FERREIRA, 2014).

A remoção de DQO, DBO e turbidez do efluente também são resultados obtidos por este tipo de tratamento. Relatam Monteiro e colaboradores (2001) e Morais (2005) que o problema com o tratamento biológico é a necessidade de regulação do pH e a presença de compostos tóxicos que possam prejudicar o metabolismo dos microrganismos.

3.9. Novas Tendências de Tratamento de Lixiviados

Dos métodos desenvolvidos para tratamento de substâncias recalcitrantes em efluentes complexos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se na literatura devido ao potencial de mineralização da matéria orgânica, aumento da biodegradabilidade do efluente e clarificação de efluentes advindos da indústria têxtil em geral (MONTEIRO *et al.*, 2001; MORAIS, 2005; CAVALCANTI *et al.*, 2011; KLAUCK; BENVENUTI; RODRIGUES, 2014).

Os processos oxidativos avançados são caracterizados pela geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, tal como o radical hidroxila (•OH), uma espécie altamente reativa e de baixa seletividade. Seu potencial de redução (2,8 V a 25ºC) destaca-se como um dos maiores dentre as espécies comumente estudadas, como mostrado na Tabela 3.

Existem diversas maneiras de se produzir radicais hidroxila. A fotocatálise heterogênea, reação Fenton, sistemas do tipo UV/H_2O_2, processos fotoelétricos e processos a base de ozônio

são os mecanismos mais estudados (MORAVIA, 2010). No entanto, a estocagem deste radical se faz impossibilitada devido sua alta reatividade, e é por este motivo que se investe em sistemas de geração continua *in situ* (MORAVIA, 2010).

Essa geração de radicais pode ser favorecida por uma fonte de radiação, geralmente o ultravioleta, e podem ser utilizados semicondutores (ZnO, TiO_2, por exemplo) como catalisadores, visando acelerar e direcionar este processo (MORAVIA, 2010; PINHO *et al.*, 2017)

Das vantagens da utilização dos Processos Oxidativos Avançados, destaca-se a grande probabilidade de mineralização de uma vasta gama de substratos devido à alta reatividade e inespecificidade do radical hidroxila. De forma geral, os POAs não produzem qualquer tipo de resíduo evitando a execução de processos subsequentes (PINHO *et al.*, 2017).

Tabela 3 - Potencial de Redução de algumas espécies químicas

Espécie	Potencial de Redução (V, 25ºC)*
F	3,06
•OH	2,80
SO_4^{2-}/$S_2O_8^{2-}$ (Persulfato)	2,01
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$KMnO_4$	1,67
Cl_2	1,36
O_2	1,23

*Referência eletrodo normal de hidrogênio
Fonte: MORAIS (2005), PEREIRA (2017)

No entanto, existem algumas limitações para a aplicação destes processos (MORAVIA, 2010; MARTINS, 2011; PINHO *et al.*, 2017):

- Maior parte dos processos oxidativos não estão disponíveis em grande escala;
- O custo pode ser elevado, principalmente devido ao alto consumo de energia (principalmente nos processos que envolvem radiação);
- Existe a possibilidade de formação de subprodutos mais tóxicos e recalcitrantes do que o substrato de origem;
- Quantidades muito elevadas de poluentes exigem quantidades maiores de reagente, elevando ainda mais o custo. Neste caso se faz necessária a aplicação de um pré-tratamento. Recomenda-se, segundo Moravia (2010), a aplicação dos POAs quando a DQO for menor que $5 g.L^{-1}$.

- Existe a possibilidade de formação de aldeídos e ácidos carboxílicos como produtos das oxidações da carga orgânica. Tais componentes não reagem com ozônio, o que pode impedir a total mineralização dos contaminantes (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Dos processos citados, a ozonização tem mostrado resultados promissores na remoção de compostos recalcitrantes de efluentes diversos e complexos, tais como o lixiviado de aterro sanitário. Sua vantagem perante aos outros processos oxidativos é o custo e, dependendo do efluente, a não necessidade de adição de outros componentes senão o ozônio, além da não produção de lodo (WANG *et al.*, 2017a).

3.9.1. Sistemas Fundamentados em Ozônio

O ozônio é um forte oxidante (E^o= -2,07 a 25ºC), podendo ser utilizado na degradação de compostos orgânicos de forma direta, realizada pela própria molécula de ozônio, ou indireta, pela produção do radical hidroxila formado pela decomposição do ozônio (MORAVIA, 2010).

De forma direta, o ozônio pode oxidar compostos orgânicos por meio de um mecanismo chamado cicloadição. A diferença da adição comum para a cicloadição é que a primeira é capaz de quebrar somente as ligações π enquanto a segunda quebra também as ligações σ, o que torna possível a quebra de compostos aromáticos. Neste caso, a probabilidade de quebra do anel é menor devido sua estabilidade (fenômeno de ressonância). É mais provável o ataque eletrofílico do oxigênio em qualquer centro nucleofílico do anel aromático, o que mantem sua aromaticidade. Compostos com ligações do tipo C=N ou C=O não reagem com ozônio por este mecanismo (BELTRÀN, 2005; GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

Outro mecanismo possível é o chamado substituição eletrofílica. Este mecanismo consiste no ataque de uma substância eletrofílica (como o ozônio) em uma posição nucleofílica da molécula orgânica. Este tipo de reação é a base da ozonização de compostos aromáticos. Compostos aromáticos são mais prováveis de sofrer substituição eletrofílica do que cicloadição pois na primeira as propriedades aromáticas continuam válidas mesmo depois da reação, tendo a molécula resultante uma estabilidade aromática. Na cicloadição, essa estabilidade é perdida (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

A reação nucleofílica também se faz possível visto a existência de uma carga negativa na molécula de ozônio, em uma das moléculas terminais de oxigênio. Sendo assim, o ozônio pode reagir com moléculas que contêm alguma posição eletrofílica. Esse tipo de reação envolve

moléculas com dupla ou tripla ligação entre átomos de diferente eletronegatividade (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

O ozônio também pode se decompor gerando radicais oxidantes, como mostrado nas Equações (3.2) e (3.3). Esses radicais, por sua vez, são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. Tal possibilidade, como citada anteriormente, é denominada reação indireta do ozônio. Esses radicais livres podem ser formados por meio de reações iniciadas com o ozônio e outros agentes como o peróxido de hidrogênio, ultravioleta, dentre outros. Essa reação recebe o nome de Processo de Oxidação Avançada (POA), visto que ocorre a produção do radical hidroxila (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

$$O_3 + OH^- \rightarrow \bullet HO_2 \ + \bullet O_2^-, \ k_1 = 70\ M^{-1}s^{-1} \tag{3.2}$$

$$\bullet HO_2 \ + O_3 \rightarrow \bullet OH + 2O_2\ , \ k_2 = 1{,}6\ x\ 10^9\ M^{-1}s^{-1} \tag{3.3}$$

Algumas espécies podem funcionar como inibidores da decomposição do ozônio (desfavorecendo a reação indireta e a formação de radicais hidroxila), uma vez que reagem prioritariamente com os radicais gerados. São eles o *tert*-butanol, o íon *p*-clorobenzoato, íons de bicarbonato e algumas substâncias húmicas. Outro ponto é o pH, que em valores elevados favorece a decomposição do ozônio, direcionando a reação para a produção de maior quantidade de radical hidroxila. Estudos indicam também que ao elevar-se o pH, a constante de velocidade de reação da decomposição do ozônio também aumenta. O mesmo acontece ao elevar-se a temperatura do meio, porém, em contrapartida, a concentração de ozônio diminui no meio com o aumento da temperatura, tornando-o menos disponível para a decomposição. Tais experimentos foram conduzidos em água destilada (BELTRÀN, 2005; GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

Outra consideração a ser feita e que diz respeito ao mecanismo adotado pelo ozônio, é que ambas reações, direta ou indireta, podem ocorrer simultaneamente. Para qualquer caso, o ozônio será consumido de forma direta em meios onde a matéria orgânica estiver em alta concentração e essa matéria orgânica contiver compostos que reajam prioritariamente com o ozônio (como os carbonatos). Neste caso, o ozônio seria consumido a primeiramente e a elevação do pH não causaria melhoria na remoção de matéria orgânica. sendo assim, mudanças de pH que não geram mudanças significativas na remoção de DQO pode indicar a ausência de reações indiretas do ozônio (BELTRÀN, 2005; GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

Em estudos recentes, Wang e colaboradores (2017) trataram lixiviado de aterro sanitário com ozonização por microbolhas alcançando uma remoção de DQO de 76% no ponto ótimo a pH 9, vazão de ozônio de 2,4 $g.L^{-1}$ em 120 min. Neste estudo, constatou-se um decréscimo no teor de ácidos húmicos e fúlvicos (WANG *et al.*, 2017a). Gao e colaboradores (2015) utilizaram a ozonização do lixiviado de aterro sanitário após sua filtração com carvão ativado. Utilizando uma vazão de ar de 1 $L.min^{-1}$ (90 g m^{-3} de ozônio) em 60 min, no pH do efluente, foi possível observar remoções de 32,6 % de DQO (GAO *et al.*, 2015). Amaral-Silva e colaboradores (2015) aplicaram a ozonização no tratamento de lixiviado de aterro sanitário conseguindo uma remoção de DQO e cor de aproximadamente 30% e 90%, respectivamente. Foi observado também que a razão DBO_5/DQO elevou-se de 0,05 para 0,33 (AMARAL *et al.*, 2016).

Outros autores afirmam que a Ozonização por si só não é muito eficiente, havendo a necessidade de desenvolver-se métodos para melhorar a dispersão do ozônio no meio, utilização de pré-tratamentos que removam parte da carga orgânica e desenvolvimento de catalisadores (AMARAL *et al.*, 2016; ASAITHAMBI *et al.*, 2017).

3.9.2. Sistemas com ozônio e peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tende a reagir com ozônio para a produção de radicais hidroxila de acordo com as Equações (3.4) e (3.5):

$$H_2O_2 + H_2O \rightarrow \bullet HO_2 + H_3O^+ \tag{3.4}$$

$$\bullet HO_2 + O_3 \rightarrow \bullet OH + \bullet O_2^- + O_2 \tag{3.5}$$

Segundo Oh e colaboradores (2014), a adição de peróxido de hidrogênio tende a ser satisfatória em pH elevado, visto que a produção de íons hidroxila favorece a produção dos radicais responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (OH *et al.*, 2014). Asaithambi e colaboradores observaram melhora na remoção de carga orgânica ao aplicar o peróxido na ozonização de lixiviado de aterro sanitário. Cerca de 21% a mais de remoção de DQO quando comparada com a ozonização. No entanto, concentrações elevadas de peróxido causam um efeito de consumo dos radicais hidroxila, de acordo com as Equações (3.6) e (3.7), sugerindo uma concentração ótima deste reagente (OH *et al.*, 2014; ASAITHAMBI *et al.*, 2017).

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + \bullet HO_2 \tag{3.6}$$

$$\bullet HO_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + O_2 \tag{3.7}$$

3.9.3. Sistemas com radiação UV

A radiação UV é conhecida pelo seu potencial ionizante. Especificamente a radiação cujo comprimento de onda corresponde a 254 nm, é capaz de decompor o ozônio em peróxido de hidrogênio, como mostrado na Equação (3.8).

$$O_3 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{3.8}$$

A partir deste ponto, pode-se produzir o radical hidroxila decompondo-se o peróxido por meio da radiação UV, como mostrado na Equação (3.9).

$$H_2O_2 \rightarrow 2 \bullet OH \tag{3.9}$$

Do mesmo modo, o íon HO_2^-, produzido pela quebra do ozônio em meio básico e pela decomposição do peróxido em água, absorve o comprimento de onda de 254 nm e decompõem-se em radical hidroxila, exemplificado na Equação (3.10).

$$\bullet HO_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet O^- \tag{3.10}$$

Quereshi, Kim e Kim (2002) observaram diferentes resultados entre os processos de ozonização, ozonização em radiação UV e peróxido em Radiação UV na degradação de lixiviado de aterro sanitário. Houve 56, 61 e 83% de remoção de Carbono Orgânico Total (COT), respectivamente, além de assumirem valores de razão DBO/DQO de 0.322, 0.323 e 0.387 (QURESHI; KIM; KIM, 2002). Amaral-Silva e colaboradores relataram um decréscimo de 10% na remoção de DQO acompanhado de leve decréscimo na razão DQO/DBO comparando o tratamento com ozônio e depois com peróxido e ozônio, em pH 9 depois de 180 min.

3.9.4. Ozonização catalítica

Dos catalisadores estudados na ozonização catalítica, destacam-se, para este trabalho, o Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II) e Cd(II), capazes de produzir bons resultados na remoção de substâncias húmicas, principal constituinte da matéria orgânica presente em lixiviados de aterro sanitário (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Apesar do Mn(II) e Co(II) apresentarem uma alta atividade catalítica, são considerados metais tóxicos, o que limita a aplicabilidade destes íons no tratamento de efluentes hídricos. O íon ferroso não é tóxico e ainda ajuda no estágio de coagulação, em catálise homogenia (ZENG *et al.*, 2012b).

Na catálise homogenia, os mecanismos envolvidos são bem compreendidos, e no que diz respeito ao tratamento de água, um processo em conjunto se faria necessário para retirada dos íons metálicos. Este fato poderia vir a ser um gargalo no processo, tornando-o muitas vezes mais oneroso (BELTRÀN, 2005; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). As reações catalisadas homogeneamente ocorrem frequentemente em meio ácido, melhorando a eficiência da ozonização (ZENG *et al.*, 2012b).

Um bom exemplo a ser considerado é a utilização do íon Fe(II), que reage com ozônio em meio ácido gerando os radicais hidroxila, como mostrado nas Equações de (3.11) a (3.15).

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet\, O_3^{-} \quad (3.11)$$

$$\bullet\, O_3^{-} + H^{+} \rightarrow O_2 + \bullet\, OH \quad (3.12)$$

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (3.13)$$

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} \bullet\, OH + OH^{-} \quad (3.14)$$

$$Fe^{3+} + O_3 + H_2O \rightarrow FeO^{2+} + H^{+} \bullet\, OH + O_2 \quad (3.15)$$

A reação do Fe(II) com peróxido de hidrogênio caracteriza a chamada Reação Fenton, aumentando ainda mais a produção de radicais hidroxila na ozonização, de acordo com as Equações (16) e (17).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet\, OH + OH^{-} \quad (3.16)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + \bullet\, O_2H^{-} \quad (3.17)$$

Na catálise heterogenia, dentre os catalisadores mais utilizados na ozonização destacam-se:

- Óxidos metálicos (MnO, TiO_2, Al_2O_3, FeOOH e CeO_2);
- Metais (Cu, Ru, Pt, Co) suportados (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, CeO_2 e carbono ativado);
- Zeólitas modificadas com metais;
- Carbono ativado.

Para a ozonização catalisada heterogeneamente, a temperatura e o pH são variáveis de suma importância, tais variáveis influenciam na estabilidade o ozônio em água. A decomposição do ozônio é também fortemente dependente do pH e cresce com o aumento do mesmo. Além disso, o pH altera as propriedades dos óxidos metálicos, como a carga superficial, o que tem efeito direto na capacidade adsortiva desses óxidos (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Vakilabadi e colaboradores (2017) utilizaram Cu, Mg e Al suportados em quitosana na ozonização de lixiviado de aterro sanitário. Em pH 9 e vazão de ozônio de 3,5 $mg.min^{-1}$, foi possível remover 69% da DQO elevando-se a razão DBO/DQO de 0,052 para 0,39 em 50 min de reação (VAKILABADIA *et al.*, 2017). Outro estudo proposto por Liu e colaboradores (2017), tratou lixiviado de aterro sanitário com Fe_3O_4 suportado em $Na_2S_2O_8$. No entanto, os melhores valores de remoção (60% DQO) foram atingidos em um tempo de reação muito elevado (24 horas) a pH 5, sugerindo melhor ajuste das variáveis envolvidas (LIU *et al.*, 2018).

O ozônio reage com muitos compostos orgânicos de forma rápida, porém é limitado pela baixa dispersão gás-líquido em reatores convencionais que somente borbulham o ozônio na solução (ZENG *et al.*, 2012b). Desta forma, é necessário um reator que melhore performance de transferência de massa do ozônio em água.

3.10. Reator de Leito Fixo Giratório

O reator *Rotating Packed Bed* (RPB) é uma forma de realizar o contato gás-líquido e tem sido aplicado na absorção, *stripping*, destilação e síntese de nano materiais devido a sua capacidade de produzir um aumento significativo na transferência de massa por meio da aceleração centrífuga (ZENG *et al.*, 2012b; GAO *et al.*, 2016; QIAN; CHEN; GROSSMANN, 2017).

Das vantagens de sua utilização, destaca-se o reduzido tamanho, 9% do volume de um reator de leito fixo (*Packed Bed - PB*) convencional, como indicado na Figura 12 (QIAN; CHEN; GROSSMANN, 2017). Na mesma figura, é possível verificar, em escala real, a diferença de tamanho dos reatores em questão, comparando-se com o tamanho de um dos empregados do local.

Enquanto PBs convencionais precisam de um volume maior para seu funcionamento, gerando assim altos investimentos e grande quantidade de solução de absorção circulando na unidade, o RPB consegue realizar o mesmo trabalho em um espaço menor como nos casos de dessulfurizarão do gás natural. Porém, o RPB requer uma certa demanda de energia, por ser um equipamento de rotação. Apesar de sobressair na economia de espaço, se faz necessária a utilização de um motor que possibilite a rotação do eixo (QIAN; CHEN; GROSSMANN, 2017).

O RPB é formado de um eixo giratório contendo o leito, que gira juntamente com o eixo, como mostrado na Figura 13**,** onde R_{out} é o raio externo, R_{in} o raio interno, h a altura e w

a velocidade de rotação. Este aparado, eixo e leito, são introduzidos em um reator cuidadosamente projetado para cada caso de utilização.

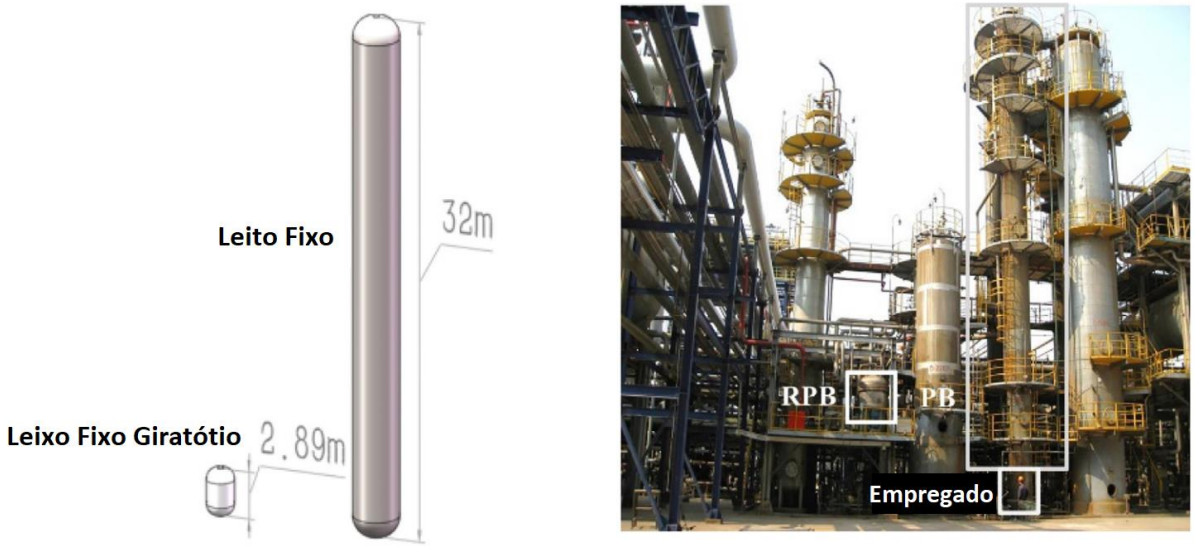


Figura 12 – Comparação entre RPB e PB em uma Industria de dessulfurizarão de gás seco de craqueamento em uma refinaria na China.
(Fonte: retirado de Qian, Chen e Grossmann, 2017).

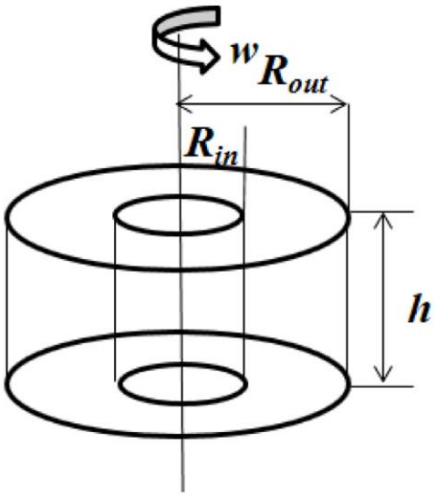


Figura 13- Desenho esquemático do leito (packing) do RPB com seu raio externo e interno (R_{out} e R_{in}), o sentido de rotação (w) e a altura do leito (h)
(Fonte: retirado de Qian, Chen e Grossmann, 2017)

Para a confecção do RPB, são utilizados materiais inertes tais como aço inoxidável, espuma de níquel, plásticos e carbeto de silício (LUO *et al.*, 2016).

O leito é coberto na parte externa e interna por uma grade fina que permita a passagem e difusão dos gases e não permita que sólidos como catalisadores ou reagentes saiam do leito.

A Figura 14 mostra o gradeamento externo contendo o diâmetro do poro (ϕ), o diâmetro da grade (d)e o ângulo das linhas da grade (β).

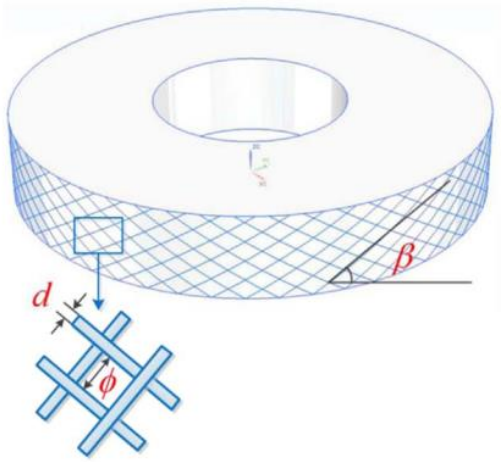


Figura 14 – Detalhe da estrutura da grade que cobre o leito externo do RPB com seu diâmetro de poro (ϕ), ângulo de inclinação e diâmetro da grade (β e d)
(Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2018)

O RPB pode ser utilizado também na difusão de gases em reações no meio líquido. Um bom exemplo é a ozonização, já discutida. Em um trabalho de Zeng e colaboradores (2012), fenol foi degradado no processo de ozonização catalisada com Fe(II) em um RPB. Observou-se que a relação DBO/DQO elevou-se de 0,2 para 0,56, e a DQO caiu de 236 $mg.L^{-1}$ para 176 $mg.L^{-1}$ de DQO.

Sendo assim, a aplicabilidade do RPB na ozonização de lixiviado de aterro sanitário pode contribuir tanto na redução do volume do equipamento quanto, principalmente, no aumento da transferência de massa do ozônio para o meio líquido, favorecendo assim que a reação de oxidação aconteça.

3.11. Argilominerais e a Vermiculita como catalisador

A crosta terrestre é composta de materiais majoritariamente contendo silício e oxigênio sendo amorfos ou cristalinos. A estes compostos dá-se o nome de silicatos. Dentre estes materiais encontram-se as argilas, formações rochosas, cristalinas com textura terrosa e baixa granulometria. Os minerais que compõem as argilas são denominados argilominerais (SIQUEIRA, 2016; LACERDA, 2018).

Os constituintes principais das argilas são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter alguns elementos como o magnésio, ferro, cálcio, sódio e potássio, que são responsáveis

pelo balanceamento das cargas negativas presentes na superfície das argilas naturais (SIQUEIRA, 2016; OLIVEIRA, 2017).

Os argilominerais cristalinos são divididos de acordo com sua estrutura. Possuindo silicatos cristalinos com estrutura lamelar ou fibrosa (OLIVEIRA, 2017). Grupos de minerais conhecidos como esmectita e vermiculita, muito estudados como suporte em reações catalisadas, são um bom exemplo de argilominerais de estrutura lamelar, possuindo uma camada de estrutura em conformação octaédrica envolvida por duas camadas em conformação tetraédrica, essas camadas são chamadas Folhas (LACERDA, 2018). Tal estrutura está ilustrada na Figura 15.

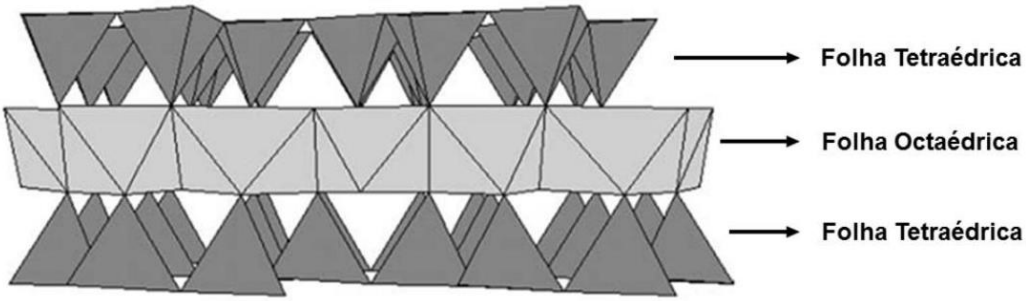


Figura 15 - Representação da estrutura de um argilomineral lamelar.
(Fonte: Adaptado de Oliveira, 2015).

A vermiculita, em particular, é composta por silicatos de alumínio, magnésio e ferros hidratados que formam a estrutura lamelar (SILVA; FERREIRA; SOUZA, 2006; OLIVEIRA, 2017). Entre as lamelas se encontram a região intermolecular, detentora dos cátions de compensação de carga que ficam totalmente hidratados. Essas características fazem deste composto um produto bem atrativo para a construção civil, agricultura e indústrias químicas dentre elas, aplicações na catalise. Uma outra característica da vermiculita é sua capacidade de sofrer modificações químicas ou físicas, o que colabora na obtenção de melhores propriedades catalíticas (OLIVEIRA, 2017).

3.12. Legislação Pertinente

A resolução responsável pela classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento é a Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011 do Conselho Nacional de Meio ambiente (CONAMA). Esta resolução influi em âmbito federal fixando normas gerais e deixando a cargo do estado e município sua complementação. Não é permitido sob nenhuma

circunstância que sejam estabelecidos parâmetros menos restritivos aos da Resolução, logicamente não podendo ir também contra seus dispositivos.

O estado de Minas Gerais foi pioneiro na elaboração de normas específicas reguladoras de lançamento de efluentes provenientes do tratamento de lixiviados de aterro sanitário. As três normas que regulamentam este aspecto se encontram na Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986 (DN 10/1986), na Deliberação Normativa nº 46, de 09 de agosto de 2001 (DN 46/2001) do Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM, e na Deliberação Normativa Conjuntiva COPAM/CERH (Conselho Estadual de Recursos Hídricos) nº 1, de 05 de maio de 2008 (DN 1/2008).

Devido a grande extensão da DN, serão abordados apenas os aspectos mais pertinentes a este trabalho.

> *"(...) Art. 29 (DN 1/2008) - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:*
>
> *§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.*
>
> *§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.*
>
> *§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Deliberação Normativa não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.*
>
> *§ 4º Condições de lançamento de efluentes:*
> *I - pH entre 6,0 e 9,0;*
> *II - temperatura: inferior a 40ºC, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3ºC no limite da zona de mistura;*

III - materiais sedimentáveis: até 1 ml.L^{-1} em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

a) óleos minerais até 20 mg.L^{-1};

b) óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg.L^{-1}.

VI - ausência de materiais flutuantes;

VII - DBO: até 60 mg.L^{-1}ou:

a) tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 60% e média anual igual ou superior a 70% para sistemas de esgotos sanitários e de percolados de aterros sanitários municipais; e

b) tratamento com eficiência de redução de DBO em no mínimo 75% e média anual igual ou superior a 85% para os demais sistemas.

VIII - DQO - até 180 mg.L^{-1}ou:

a) tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 55% e média anual igual ou superior a 65% para sistemas de esgotos sanitários e de percolados de aterros sanitários municipais;

b) tratamento com eficiência de redução de DQO em no mínimo 70% e média anual igual ou superior a 75% para os demais sistemas;

(...)

IX - Substancias tensoativas que reagem com azul de metileno: até 2,0 mg.L^{-1}de LAS, exceto para sistemas públicos de tratamento de esgotos sanitários;

X - Sólidos em suspensão totais até 100 mg.L^{-1}, sendo 150 mg.L^{-1} nos casos de lagoas de estabilização." (DN, 2008)

Na Tabela 4 estão alguns valores dos padrões de lançamento de substâncias de potencial prejudicial presentes nos lixiviados.

Tabela 4 - Padrões de lançamento de substâncias inorgânicas e orgânicas em mananciais segundo a DN 1/2008.

Parâmetros	**Valor ($mg.L^{-1}$)**
	Classe [(a)]
	I, II, III e IV
Parâmetros Inorgânicos	
Arsênio total	0,2
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,1
Chumbo total	0,1
Cianeto livre	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,5
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	1,0
Nitrogênio amoniacal total [(b)]	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0
Parâmetros Orgânicos	
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano	1,0
Fenóis Totais	0,5

[(a)]Nas aguas de Classe Especial não é tolerado o Lançamento de efluentes;
[(b)]Não aplicável a sistemas de tratamento de esgoto sanitário.

Durante esta pesquisa, não foram encontrados aterros sanitários que se adequassem ao lançamento do lixiviado tratado em corpos d'água. O efluente gerado no aterro é encaminhado para unidade de tratamento de esgoto local e esta é responsável por dar o tratamento final. No entanto as estações de tratamento de esgoto cobram por carga orgânica presente. Devido às quantidades elevadas de carga orgânica, são aplicados investimentos em lagoas de tratamento biológico para que este valor reduza e assim também o custo. Neste montante, o transporte do efluente até as unidades de tratamento também deve ser levado em conta, motivando ainda mais o responsável pelo lixiviado a tomar medidas afim de reduzir gastos com o tratamento do efluente.

3.13. Planejamento e análise de experimentos

Existem muitos métodos de avaliação de processos onde as tantas variáveis são avaliadas separadamente assim como a interação entre elas. O objetivo destes métodos é encontrar um ponto convergente entre essas variáveis e uma dada resposta considerada ideal para o dado processo. A Metodologia da Superfície de Resposta (RSM) vem sendo utilizada para entender o funcionamento de sistemas complexos incluindo processos químicos (LEE *et al.*, 2014).

A criação de superfícies de resposta utiliza de métodos matemáticos e estatísticos para o desenvolvimento, aprimoramento e otimização de processos. A maior utilização deste tipo de método é em processos onde uma grande quantidade de variáveis, que podem ser controladas, possivelmente influenciam na performance do processo ou, ainda, na qualidade final da produção, estes chamados de resposta do sistema (CARLEY; KAMNEVA; REMINGA, 2004b).

Os modelos de superfície de resposta consistem na elaboração de uma equação que melhor responde à resposta dada as variáveis analisadas. É necessário considerar uma variação máxima e mínima para as variáveis de estudo onde elas assumirão códigos adimensionais onde a média equivale a zero. Em termos de variáveis codificadas a função de resposta será dada de acordo com a Equação (3.18) (CARLEY; KAMNEVA; REMINGA, 2004a).

$$n = f(x_1, x_2, \ldots + x_n) \tag{3.18}$$

Os modelos podem apresentar diferentes estilos de interação entre as variáveis. A Equação (3.19) mostra uma forma geral de representar essa equação modelo. Os fatores beta assumem valores de acordo com a importância daquela variável ou interação entre certas variáveis (CARLEY; KAMNEVA; REMINGA, 2004a).

$$n = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} {x_1}^2 + \beta_{22} {x_2}^2 + \beta_{12} x_2 x_1 \tag{3.19}$$

A Equação (3.19) geralmente é estimada com ajuda de softwares como STATISTICA e MINITAB que rearranjam as variáveis e possibilitam melhor análise das mesmas no conjunto que elas representam.

A análise de variância (ANOVA) testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. Análises ANOVA testam a importância de um ou mais fatores

comparando as médias das variáveis de resposta em diferentes níveis dos fatores. A hipótese nula afirma que todas as médias das populações (médias dos níveis dos fatores) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente (MUSSA *et al.*, 2018).

3.14. Otimização e o Método de Interação Normal à Fronteira (NBI)

O Método da Interseção Normal à Fronteira (NBI), permite a construção de fronteiras contínuas e uniformes distribuídas (Fronteiras de Pareto), garantindo a obtenção de soluções viáveis, mesmo nas regiões não conexas da fronteira. Este método, quando utilizado para avaliar diferentes respostas de um mesmo experimento, conduz os resultados ótimos para pontos inadequados pois este método não considera a correlação entre as respostas (MUKAKA, 2012). Para avaliar a correlação entre as respostas, previamente à aplicação do método NBI, utilizou-se o coeficiente de correlação onde respostas positivas e próximas de um significam que as variáveis se correlacionam positivamente, ou seja, ambas funções se projetarão juntas no plano (DAS; DENNIS, 1996, 1998; SIMAB; JAVADI; NEZHAD, 2018).

3.15. Fechamento da revisão literária

O lixiviado de aterro sanitário, devido ao seu teor contaminante, precisa de tratamento. Em muitos casos, o teor de matéria orgânica recalcitrante prejudica o rendimento dos tratamentos biológicos, alternativa mais barata para o tratamento deste efluente.

Processos de oxidação como a ozonização podem auxiliar os tratamentos biológicos reduzindo a concentração das moléculas recalcitrantes. Visto que o ozônio é pouco solúvel em água, formas que aumentem a difusão do gás no efluente devem ser utilizadas, visando o aumento do rendimento reacional. O reator de leito giratório é uma boa opção, pois além de elevar a difusão gás-líquido, ocupa pouco espaço na planta. A ozonização é um processo que ocorre no mecanismo direto e/ou indireto. No primeiro mecanismo o ozônio oxida a matéria orgânica no meio, processo mais lento e seletivo. No segundo, existe a produção de um radical não seletivo e de alto poder oxidativo, o radical hidroxila.

Catalisadores são utilizados na ozonização para aumentar a produção destes radicais hidroxila, sendo ferro uma boa opção por não ser um cátion tóxico, ser facilmente encontrado e ter baixo custo. A catalise heterogenia é mais indicada para evitar a formação excessiva de lodo, logo, um suporte precisa ser utilizado para facilitar o contado do catalisador com a solução. A vermicuclita, por ser um argilomineral poroso, de fácil acesso e baixo custo vem se

tornando uma opção como suporte nas reações catalíticas, além de já conter ferro em sua estrutura, auxiliando na ozonização.

Os processos de tratamento de efluente possuem uma gama de variáveis a serem estudadas, variáveis estas que se relacionam de diferentes formas influenciando no resultado final do tratamento. Para compreender melhor estas variáveis, ferramentas estatísticas como o planejamento experimental são utilizadas, possibilitando também a geração de um modelo matemático passível de otimização.

4. Material e Métodos

4.1. Amostragem

O efluente utilizado neste estudo foi fornecido pelo Aterro Sanitário Municipal da Prefeitura de Congonhas, localizado em Cangalheiros, com acesso pela BR 040, na altura do bairro Santa Mônica. O lixiviado foi coletado em diferentes pontos da lagoa de facultativa lagoa que recebe o resultado de tratamento de uma primeira lagoa anaeróbia. O efluente possuía uma DQO média de 860 $mg.L^{-1}$e DBO de média de 116 $mg.L^{-1}$, tendo um pH de aproximadamente 8. Após coletado, o lixiviado foi conservado em um recipiente de 30 L e resfriado de 0 a 10 ºC.

4.2. Análises

4.2.1. pH

O pH foi mensurado de forma direta por método potenciométrico utilizando-se um medidor de pH (Digimed), previamente calibrado com solução tampão de 4,01 e 6,86, conforme *Standard Methods for Examination of Water and Wastwater* (APHA, 2005).

O pH do efluente foi regulado de acordo com a Tabela 9, para cada experimento, utilizando-se soluções de H_2SO_4 e NaOH (1 $mol.L^{-1}$), através do gotejamento da solução e agitação do efluente até que o valor permanecesse constante no visor do aparelho.

4.2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO do efluente e do resultado dos tratamentos foi realizada segundo metodologia padrão disposta no *Standard Methods* (APHA, 2005). Utilizou-se para tal um bloco digestor Cienlab e para a leitura das amostras, um espectrofotômetro VIS 200G Gehaka, no comprimento de onda 620 nm.

Foram utilizados dicromato de potássio 1 $eq.L^{-1}$ preparado pela diluição do pó devidamente seco, H_2SO_4 P.A, $HgSO_4$, Ag_2SO_4 e água destilada.

A curva de calibração foi realizada com bifitalato de potássio em diferentes concentrações obtendo-se uma equação para o comportamento da DQO *versus* Absorbância de acordo com a Equação (4.1), com um coeficiente de correlação R=0,99975.

$$\text{DQO}\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{\text{Absorbância}+0{,}00161}{3{,}10422*10^{-4}} \tag{4.1}$$

4.2.3. Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO)

Para determinação da DBO utilizou-se o equipamento CBO AL606, que trabalha dentro da metodologia proposta pelo APHA (2005). Para cada medição, duas gotas do agente de nitrificação (ATH) foram adicionados à solução, este agente foi previamente preparado pela fabricante do aparelho. Utilizou-se uma geladeira mantida a 21ºC como incubadora. As amostras foram lidas após um período de 5 dias.

4.2.4. Determinação do teor de ozônio dissolvido

A concentração do ozônio em solução foi determinada com o equipamento O_3 Eco da Introsul.

A taxa de difusão do ozônio na água foi modelada de acordo com a Equação (4.2) para que fosse possível o cálculo do coeficiente de difusividade do ozônio. Nesta equação foi considerado que o ozônio é absorvido pela água e sofre reação de decomposição, se transformando em íons hidroxila.

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L\left(C_{sat} - C_{O_3}\right) - k_T C_{O_3} \tag{4.2}$$

Sendo: C_{sat} a concentração de saturação do ozônio; C_{O3} a concentração de ozônio dissolvido no tempo t; k_L a constante de transferência de massa e k_T a constante de decomposição.

A solução da equação diferencial pode ser disposta a partir Equação (4.3), assim como a equação de ajuste, Equação (4.4).

$$C_{O_3} = \frac{k_L}{k_L+k_T} C_{sat} - \frac{k_L}{k_L+k_T} e^{-(k_L+k_T)t} \tag{4.3}$$

$$y = y_0 + Ae^{\alpha t} \tag{4.4}$$

Encontrando-se as constantes A e α e realizando o produto entre elas, é possível encontrar-se k_L (SALLA, 2017).

Os experimentos para avaliação dos coeficientes de transferência de massa do ozônio em água e o de decomposição foram realizados nas condições ótimas de ozonização encontradas neste trabalho.

4.3. Geração de ozônio

O equipamento gerador de ozônio, Figura 16 , de capacidade de geração de 34 $g.h^{-1}$ em uma vazão de ar de $5L.min^{-1}$, foi utilizado como fonte do meio oxidante. Este equipamento funciona a tenção nominal de 8 KV e uma corrente de 30 mA, possuindo como matéria prima para geração do ozônio o ar comprimido, levado até o equipamento por um compressor.

Figura 16- Equipamento gerador de ozônio

4.4. *Rotating Packed Bed*

A metodologia aplicada para a fabricação do RPB foi retirada do trabalho de Qian, Chen e Grossmann (2017), sendo o leito giratório dimensionado de acordo com os parâmetros propostos no trabalho base. Sendo assim, as dimensões do RPB utilizado estão dispostas na, Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 5- Parâmetros dimensionais do reator utilizado durante os experimentos

Parâmetro	Valor
Altura total (mm)	230
Atura do topo à entrada de ozônio (mm)	24
Diâmetro interno da entrada de ozônio (mm)	8
Diâmetro interno (m)	63,8
Diâmetro externo (m)	90
Volume total (ml)	1600

Tabela 6 – Dimensões do leito do RPB utilizado no experimento.

Parâmetro	Valor
Altura total (mm)	350
Altura do leito (mm)	30
Diâmetro interno (mm)	24,5
Diâmetro externo (mm)	60

Tabela 7 – Dimensões do Motor de rotação.

Parâmetro	Valor
Tensão Nominal (V)	110
Potência (W)	240
Rotação máxima (rpm)	500-2000

O RPB basicamente se constitui de um vazo racional feito sob medida para a reprodução dos experimentos, que recebe o leito giratório em seu interior. O leito possui uma malha fina ao redor do diâmetro interno e externo, impedindo a saída qualquer catalisador que nele esteja contido, como ilustrado na Figura 13 e Figura 14, sendo R_{out} e R_{in} os raios externo e interno, respectivamente, assim como w é o sentido da rotação e h a altura do leito. A saída do ozonizador é ligada à entrada de ozônio do RPB, sendo o equipamento alimentado por ar comprimido. A rotação do leito giratório é controlada por um potenciômetro instalado na alimentação do motor giratório. Essa configuração pode ser observada no diagrama representado pela Figura 17.

A malha de cobertura das laterais do leito é feita de aço inox com granulometria de 60 Mesh (0,250 mm).

O aparato em funcionamento pode ser visto na Figura 18 (a) e (b). Nestas imagens, pode ser vista a haste que conecta leito giratório ao motor, sendo essa haste feita de nylon. O aparato está preso em um suporte de tal forma a evitar o excesso de trepidação.

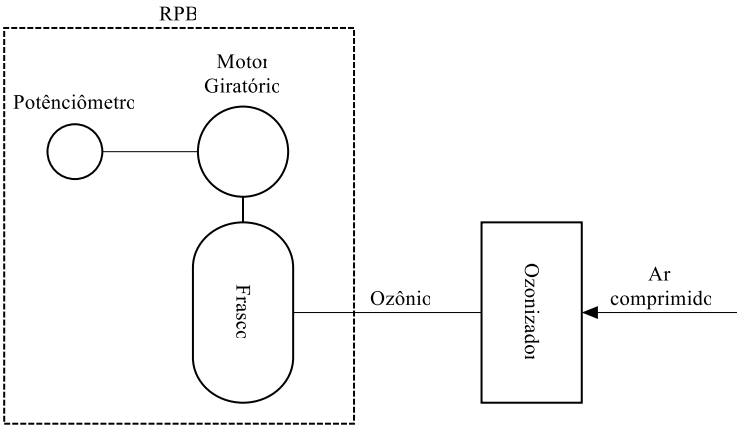


Figura 17 - Esquema representativo do aparato experimental.

(a) (b)

Figura 18- Reator em funcionamento, (a) somente o reator; (b) reator e motor giratório.

A Figura 21, Figura 19 e Figura 20 representam cada elemento discutido tal qual foram aplicados neste trabalho.

Figura 19 - Leito giratório

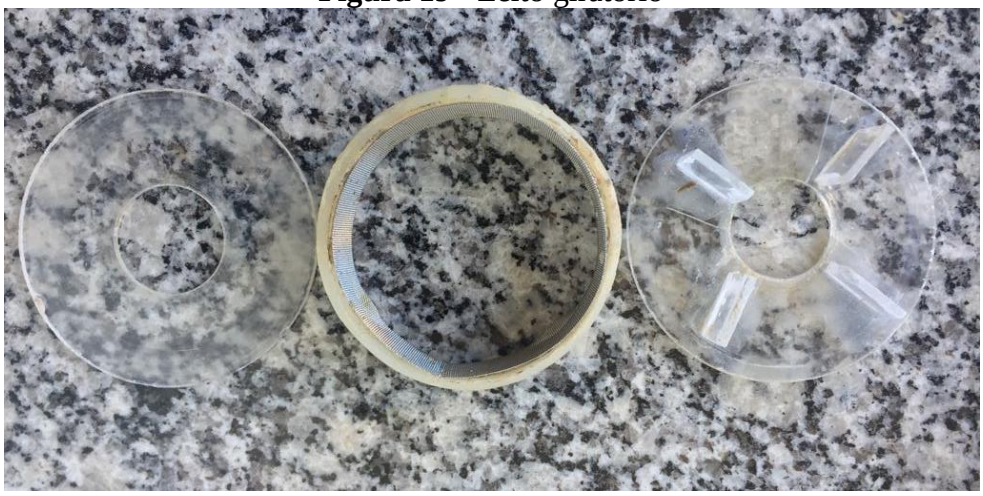
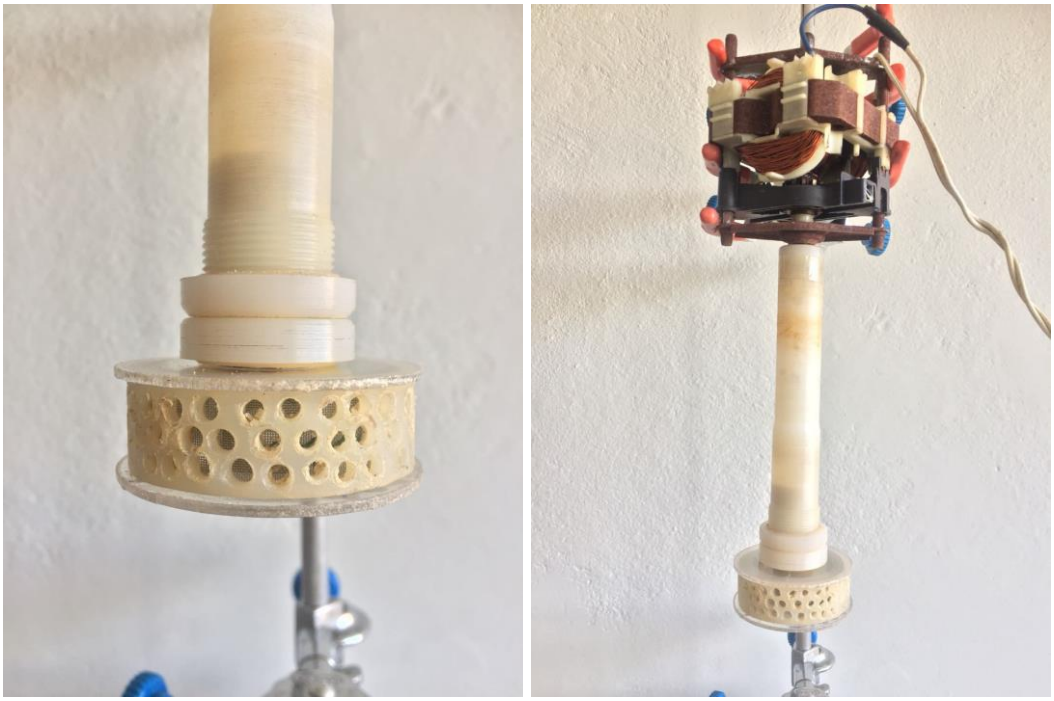


Figura 20 - Leito giratório desmontado



(a) (b)

Figura 21 - Haste giratória acoplada ao leito (a), conjunto haste e leito acoplados ao motor (b)

Um potenciômetro analógico da marca Dimmer (3000W) (Figura 22) foi utilizado para variar a rotação do motor.

Figura 22 - Controlador de rotação.

Todo o aparato montado pode ser visto na Figura 23.

Figura 23 - Reator RPB montado.

4.5. Procedimento experimental da ozonização

Para cada experimento, o ozônio foi produzido pelo ozonizador por meio de ar comprimido em diferentes vazões. Um volume de 200 ml do lixiviado foi introduzido no reator à temperatura ambiente (25ºC) em um pH e rotação predeterminados pelo planejamento experimental em dois blocos, tendo a ausência ou presença de 0,1 g de catalisador (bloco 1 e bloco2). A reação durou 60 min tendo sua cor e DQO analisadas.

Posterior à otimização da ozonização, foram feitos mais 10 experimentos para avaliar a quantidade ótima de catalisador. Para tal, variou-se a quantidade de catalisador em bateladas de 1 hora nas condições ótimas encontradas.

4.6. Síntese e análise do catalisador

O catalisador foi preparado a partir da metodologia adaptada de ZHU e colaboradores (2017). Assim, foram pesados 50,0 g de $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$, previamente seco em estufa durante duas horas a 105°C. Posteriormente, essa massa foi completamente dissolvida em 200 mL de etanol. Uma massa de 100,00 g de vermiculita foi submetida em um forno tipo mufla, ao aquecimento até 600°C sob uma taxa de 10°C/min. Sendo assim, a amostra foi calcinada após

o forno atingir a temperatura do set point de 600°C durante 30 minutos. Deste ponto, foi obtida a vermiculita expandida, pronta para o processo de incorporação do ferro. Após resfriamento da amostra a temperatura ambiente de 25°C, esta foi incorporada à solução etanolica de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e mantida sob agitação em uma incubadora *shaker* durante 12 horas à temperatura controlada de 25 ± 3° C. Posteriormente a amostra passou por lavagens sucessivas com água e etanol, foi filtrada a vácuo e seca em uma estufa por 2 horas a temperatura de 105°C. O processo está ilustrado na Figura 24.

As análises realizadas foram a fluorescência de raios-X, para avaliar o teor de ferro incorporado à estrutra da vermiculita ,Panalytical, modelo Magix Fast, com fusão no equipamento Vulcan modelo 4MA, e Difratograma de raio-X, para avaliar a presença do ferro e verificar a estrutura da vermiculita, Rigaku®, modelo MiniFlex 600, com tubo de cobre e filtro de níquel operando com radiação CuKα. Para o DRX, utilizou-se uma abertura da fenda DS igual a 1.25, com feixe defasado em relação à amostra com velocidade de 1°/min e passo de 0,02°, em uma faixa angular de 5° a 80° com voltagem de 40 kV e corrente de 15 mA, radiação CuKα (λ = 1,54 Å).

Para a análise da área superficial e diâmetro de poro da vermiculita, utilizou-se o equipamento NOVA 1200e no método Brunaure-Emmett-Teller (B.E.T.).

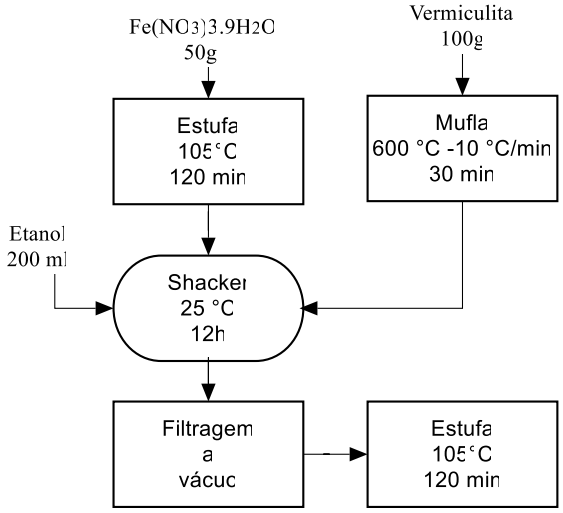


Figura 24- Fluxograma da síntese do catalizador

4.7. Planejamento experimental

4.7.1. Fatorial completo

Previamente à análise da superfície de resposta, foi necessário verificar a presença de curvatura por meio do modelo representado pelo fatorial completo. Para isso, realizou-se um

arranjo fatorial completo com 8 experimentos ($2^k=2^3$) e 4 pontos centrais de acordo com os níveis já pré-estabelecidos. Normalmente são realizados 6 pontos centrais, no entanto, a presença de dois blocos distintos separa os pontos centrais em 4 experimentos em um bloco e 2 experimentos no outro. Logo realizaram-se apenas 4 pontos centrais sem a presença do catalisador (bloco 1) pois caso seja dada a afirmativa, ou seja, a presença de curvatura, estes mesmos experimentos seriam utilizados no DCCR.

4.7.2. Superfície de Resposta

No presente trabalho um *Central Composite Design (CCD)* ou em português, Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), foi feito para modelar, otimizar e verificar a relação entre rotação do RPB, pH do efluente e vazão de ar comprimido que passa pelo ozonizador. Os três parâmetros (k=3) foram combinados em 8 pontos fatoriais ($2^k=2^3$), 6 pontos axiais (2k) e 6 pontos centrais, resultando num total de 20 experimentos. As respostas analisadas foram a remoção percentual de cor e DQO calculadas pelas Equações (4.5),(4.6) e (4.7) .

$$DQO(\%) = 100\ x\ \left[DQO_i - \frac{DQO_f}{DQO_i}\right] \tag{4.5}$$

$$COR(\%) = 100\ x\ \left[NC_i - \frac{NC_f}{NC_i}\right] \tag{4.6}$$

$$NC = \frac{Sac_{436}^2 + Sac_{525}^2 + Sac_{620}^2}{Sac_{436} + Sac_{525} + Sac_{620}} \tag{4.7}$$

Sendo os subscritos ‘i’ e ‘f’ correspondentes aos valores de DQO e cor iniciais e finais, respectivamente. SAC (*Spectral Absorbance Coefficient*) é um parâmetro utilizado para determinar o Número de Cor (NC) e equivale à razão entre a absorbância nos comprimentos de onda determinados (436, 525 e 620 nm) e a largura da cubeta (12,5 mm) (TIZAOUI *et al.*, 2007).

Os níveis adotados neste trabalho, assim como DCCR completo estão apresentados na Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente. Os experimentos foram realizados em 2 blocos, sendo o bloco 1 representando a ausência de catalisador e o bloco 2 a presença deste. Este passo ajuda a determinar de a presença do catalisador possui alguma influência na resposta.

Uma observação importante a se fazer é que, devido a presença de blocos, a distância axial é de 1,633 sendo assim extrapolado para mais e para menos os valores experimentais.

Tabela 8 - Fatores e níveis adotados no estudo.

Fatores	Unidade	Níveis				
		-1,633	-1	0	+1	+1,633
Rotação do leito	rpm	810,1	1000,0	1300,0	1600,0	1789,9
pH inicial do efluente	-	3,05	4,00	5,50	7,00	7,95
Vazão de ar comprimido	$L.min^{-1}$	2.37	3,00	4,00	5,00	5,63

Tabela 9 - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Blocos	Parâmetros codificados			Parâmetros decodificados		
	Rotação	pH	Vazão	Rotação (rpm)	pH	Vazão ($Lmin^{-1}$)
1	-1	-1	-1	1000	4,0	3,0
1	1	-1	-1	1600	4,0	3,0
1	-1	1	-1	1000	7,0	3,0
1	1	1	-1	1600	7,0	3,0
1	-1	-1	1	1000	4,0	5,0
1	1	-1	1	1600	4,0	5,0
1	-1	1	1	1000	7,0	5,0
1	1	1	1	1600	7,0	5,0
1	0	0	0	1300	5,5	4,0
1	0	0	0	1300	5,5	4,0
1	0	0	0	1300	5,5	4,0
1	0	0	0	1300	5,5	4,0
2	-1,633	0	0	810	5,5	4,0
2	1,633	0	0	1790	5,5	4,0
2	0	-1,633	0	1300	3,0	4,0
2	0	1,633	0	1300	7,9	4,0
2	0	0	-1,633	1300	5,5	2,4
2	0	0	1,633	1300	5,5	5,6
2	0	0	0	1300	5,5	4,0
2	0	0	0	1300	5,5	4,0

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da Vermiculita Modificada

5.1.1. Fluorescência de Raio-X

O resultado da análise mostrou que 7,892% de ferro já existia na amostra de vermiculita, tendo, após a impregnação 19,904%. O resultado completo está disposto na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultado da análise de fluorescência de raio-X da amostra de vermiculita antes e depois da impregnação com ferro.

Vermiculita	Fe (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Mn (%)	P (%)	CaO (%)	MgO (%)	TiO_2 (%)
Pura	7,892	45,398	11,684	0,087	0,020	0,436	14,367	0,332
Incorporada	19,904	46,323	12,701	0,090	0,008	0,446	16,614	0,365

Com o processo de incorporação do ferro à estrutura da vermiculita, foi possível notar um aumento de 12,012% de sua presença no material analisado.

5.1.2. Difração de Raios-X

A Figura 25 mostra as curvas de difração obtidas para as amostras de vermiculita pura e impregnada. Pôde-se observar que houve um aumento da intensidade dos picos após a impregnação evidenciando a presença de materiais cristalinos.

Foi possível observar reflexões referentes à vermiculita em $2\theta = 6{,}0^o$ e $25{,}0^o$. sendo a reflexão referente ao grau 6,0 o ponto que caracteriza o plano formado pelo empilhamento das lamelas da vermiculita (OLIVEIRA, 2015; MORAES; MIRANDA, 2018). Foi possível verificar o padrão de difração da vermiculita mesmo após a impregnação do ferro, havendo um pequeno acréscimo na intensidade do ângulo principal, comprovado que o processo de incorporação não alterou a estrutura do suporte. Observou-se a acentuação dos picos na vermiculita modificada que pode ser explicado pela remoção de água durante o processo de calcinação (OLIVEIRA, 2015; ZHAO *et al.*, 2019). Essa remoção pode ser melhor observada na análise FTIR do catalisador.

Comparando com os trabalhos desenvolvidos por Oliveira (2015), Longati e colaboradores (2014) e Gonçalves e colaboradores (2008) é possível constatar a presença de oxidos de ferro como : α-FeOOH, γ-Fe_2O_3 e β- FeOOH presentes na vermiculita impregnada.

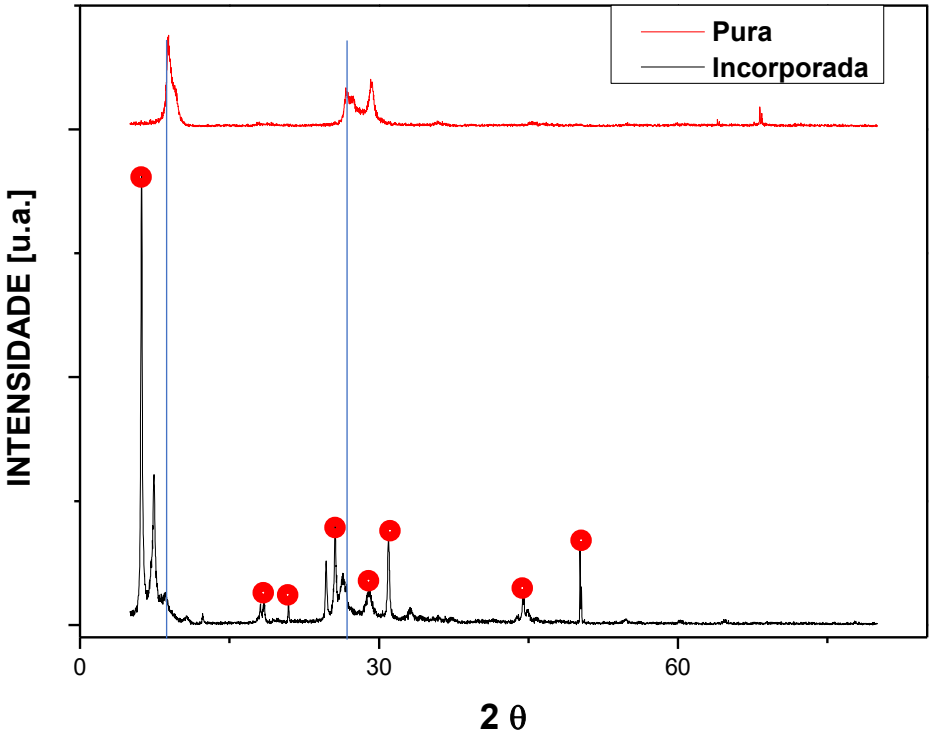


Figura 25 - Difratrograma de raios-X para a amostra de vermiculita pura e incorporada onde os traços verticais indicam a caracterização da vermiculita e os pontos em vermelho indicam α-FeOOH, γ-Fe_2O_3 e β- FeOOH.

5.1.3. Adsorção Física de Nitrogênio (BET)

A partir da análise BET da vermiculita foi possível determinar a sua área superficial e o diâmetro de poro, assim como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Área superficial (S) e diâmetro de poro (Dp) para as amostras de vermiculita natural e expandida.

Amostra	S BET ($m^2.g^{-1}$)	Dp (nm)
Vermiculita Natural	5,87	1,85
Vermiculita Expandida	18,04	3,12

Observou-se um aumento de 12,17 $m^2.g^{-1}$ e 1,27 nm na área superficial e diâmetro de poro da vermiculita após a etapa de calcinação. Pelo aumento da área superficial pôde-se observar que o suporte se tornou mais susceptível à incorporação do ferro. Pôde-se também calcular o grau de expansão da vermiculita como sendo 3.24, razão entre a área superficial final e a inicial.

5.1.4. *Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)*

A Análise FTIR do catalisador pode ser vista na Figura 26.

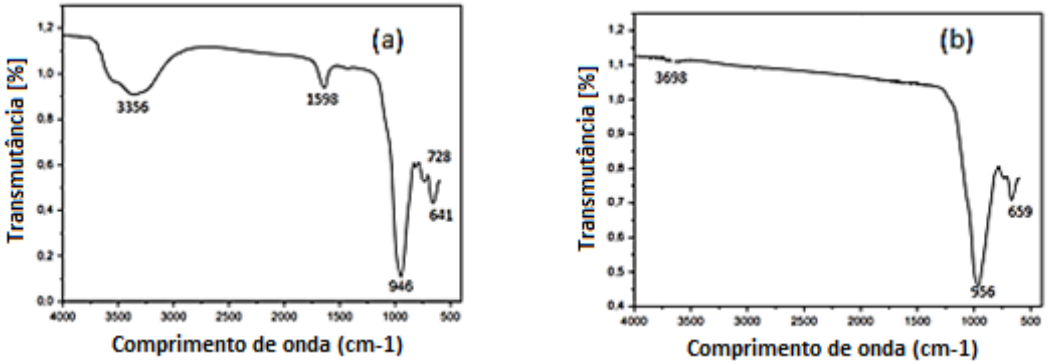


Figura 26 – Espectrofotometria na região infravermelho: a) vermiculita natural e b) vermiculita expandida.

A intensidade media da banda 1598 cm^{-1} representa a deformação simétrica angular das ligações O-H na molécula de água (FERNANDES; SILVA, 2014). Este pico mostra a expansão pela liberação de moléculas de água.

5.2. Avaliação do Planejamento Experimental

Verificou-se que, no teste de hipótese do fatorial completo, os p-valores para as curvaturas referentes a cada uma das respostas (Remoção de DQO e Remoção de Cor) como sendo, respectivamente, 0,000 e 0,011, valores estes menores que o nível de significância de 5%. Sendo assim, foi constatada a presença de curvatura no modelo para ambas as respostas, justificando a construção da superfície de resposta que será feita, neste caso, a partir do DCCR.

Adicionando o bloco que corresponde à presença e ausência de catalisador, restou realizar os pontos axiais e dois pontos centrais. Os resultados estão dispostos na Tabela 12.

Como observado na Tabela 12, a taxa de remoção de cor é maior quando comparada com a remoção de DQO. As substâncias húmicas são responsáveis pela cor característica do lixiviado, sendo elas ricas em compostos aromáticos. O ozônio reage com compostos aromáticos produzindo fenóis, quinonas e ácidos aromáticos, substâncias em tese incolores. A oxidação subsequente destes compostos gera produtos como ácidos alifáticos e aldeídos, também incolores e mais difíceis de serem oxidados. Assim sendo, uma vez que as moléculas húmicas presentes no meio foram degradadas, há uma considerável remoção de cor. Porém, a mesma eficiência não foi vista na remoção de DQO, uma vez que a mineralização dos ácidos alifáticos e aldeídos é mais lenta e difícil (TIZAOUI *et al.*, 2007).

Partindo-se do DCCR, foi possível construir as funções que representam os modelos de ambas respostas. Cada um dos coeficientes foi determinado através do algoritmo de regressão *Ordinary Least Square* (OLS). Os termos β_{ij} correspondem à combinação entre as três variáveis analisadas. Os valores de cada um dos coeficientes estão apresentados na Tabela 13 e o polinômio que representa este modelo está descrito na Equação (5.1). Os fatores X_1, X_2 e X_3, representam respectivamente, rotação do leito giratório, pH inicial e vazão de ar comprimido.

Os fatores de interação Rotação x pH e pH x Vazão de ar não foram significativos para o modelo, apresentando p-valores 0,056 e 0,054, respectivamente. No entanto, a retirada destes termos do modelo não melhorou o ajuste, razão pela qual optou-se por manter o modelo quadrático completo.

Pela análise da regressão, pôde-se confirmar a elevada correlação entre o modelo predito e as respostas determinadas a partir dos experimentos reais, atingindo valores de ajuste (R_{adj}) superiores a 98%. Para ambos modelos, não foi encontrada falta de ajuste, visto que, no teste de hipótese para este parâmetro, para ambas respostas, mostraram p-valores superiores a 0,05. Na Tabela 14 e Tabela 15 é mostrada a ANOVA correspondente ao modelo quadrático completo. Como pôde-se perceber, o bloco utilizado no planejamento se mostrou significante para o modelo, o que prova que o catalisador é influente no processo de remoção de DQO e cor, e por isso será estudada sua interferência no comportamento das respostas após estabelecidas condições ótimas de processo.

Foi possível verificar que ambas respostas se ajustam bem para os modelos lineares e quadráticos, devido à ausência de falta de ajuste, sendo este último utilizado no processo de otimização pois representa bem os processos de degradação do lixiviado (NAVES, 2017; NAVES et al., 2017a).

Testes de resíduos de Anderson Darling foram realizados para avaliar a preponderância dos erros de tipo I nos resultados finais. Erros do tipo I são basicamente a rejeição da hipótese nula quando ela é verdadeira (MONTGOMERY, 2012). Os testes feitos para ambas respostas estão dispostos na Figura 27 (a) e (b).

Foi possível verificar para ambas respostas, que os resíduos estão distribuídos de forma normal indicando que os erros do tipo I não interferiram no processo de modelagem das respostas. Essa normalidade é representada através do teste de hipótese, verificando que para uma distribuição bilateral, que representa os testes de resíduo, um p-valor maior que o nível de significância adotado (0,05), condiz a resíduos distribuídos de forma normal (NAVES et al., 2017b).

Tabela 12 - Arranjo DCCR com as respostas experimentais

Blocos	Rotação (rpm)	pH	Vazão ($L.min^{-1}$)	Remoção de DQO (%)	Remoção de Cor (%)
1	1000	4,0	3,0	26,63	48,17
1	1600	4,0	3,0	22,51	32,62
1	1000	7,0	3,0	11,48	41,93
1	1600	7,0	3,0	9,70	49,93
1	1000	4,0	5,0	28,70	54,23
1	1600	4,0	5,0	19,80	29,41
1	1000	7,0	5,0	15,92	36,89
1	1600	7,0	5,0	10,35	32,54
1	1300	5,5	4,0	6,38	37,37
1	1300	5,5	4,0	7,13	38,82
1	1300	5,5	4,0	6,00	36,92
1	1300	5,5	4,0	7,50	38,14
2	810	5,5	4,0	21,64	45,07
2	1790	5,5	4,0	15,00	29,83
2	1300	3,0	4,0	36,42	52,85
2	1300	7,9	4,0	17,55	49,30
2	1300	5,5	2,4	19,95	48,96
2	1300	5,5	5,6	23,00	40,39
2	1300	5,5	4,0	14,25	43,22
2	1300	5,5	4,0	13,88	43,81

Tabela 13 – Coeficientes codificados estimados para modelos quadráticos

Coeficientes	Codificado			
	Remoção de DQO	p-valores	Remoção de Cor	p-valores
β0	10,131	0	40,419	0
β1	-2,341	0	-4,621	0
β2	-6,076	0	-0,670	0,030
β3	0,708	0,02	-2,518	0
β11	2,095	0	-1,834	0
β22	5,344	0	3,275	0
β33	3,278	0	0,875	0,009
β12	**0,709**	**0,056**	5,503	0
β13	-1,072	0,009	-2,702	0
β23	**0,717**	**0,054**	-3,160	0

*Coeficientes em negrito não passaram no teste de hipótese, não mostrando significância para o modelo.

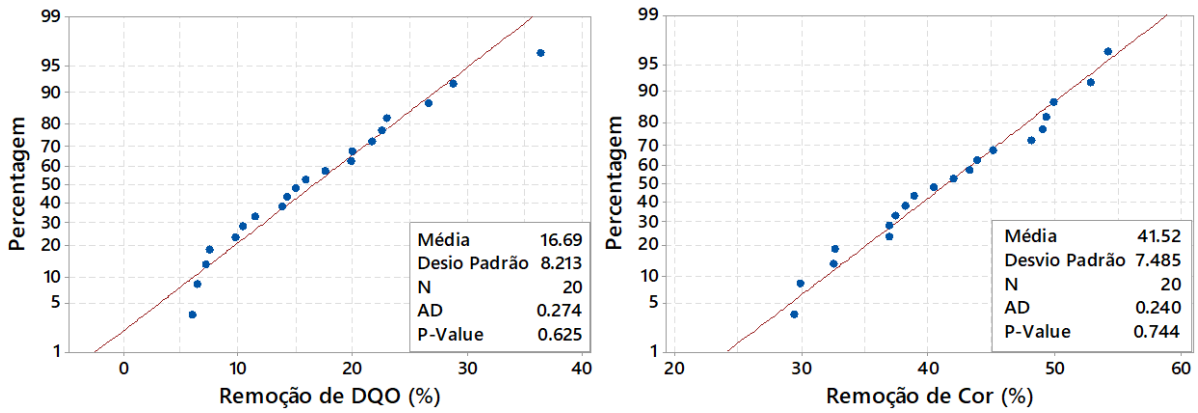
$$Remoção\ (\%) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} {X_1}^2 + \beta_{22} {X_2}^2 + \beta_{33} {X_3}^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (5.1)$$

Tabela 14 - ANOVA para o percentual de remoção de DQO

Fonte	Graus De Liberdade	Soma Dos Quadrados	Média Quadrática	F_0	P-Valor
Regressão	10	1274,00	127,400	152,42	0
Blocos	1	165,39	165,390	197,87	0
Linear	3	571,91	190,638	228,08	0
Quadrática	3	519,36	173,120	207,12	0
Interação	3	17,33	5,776	6,91	0,010
Falta de Ajuste	5	6,05	1,210	3,28	0,136
Erro Puro	4	1,47	0,369		
Total	19	1281,52			

Tabela 15 – ANOVA para o percentual de remoção de cor

Fonte	Graus De Liberdade	Soma Dos Quadrados	Média Quadrática	F_0	P-Valor
Regressão	10	1056,50	105,650	117,10	0
Blocos	1	94,25	94,252	104,47	0
Linear	3	375,19	125,063	138,62	0
Quadrática	3	206,52	68,841	76,30	0
Interação	3	380,53	126,844	140,60	0
Falta de ajuste	5	5,83	1,166	2,04	0,255
Erro Puro	4	2,29	0,572		
Total	19	1064,62			

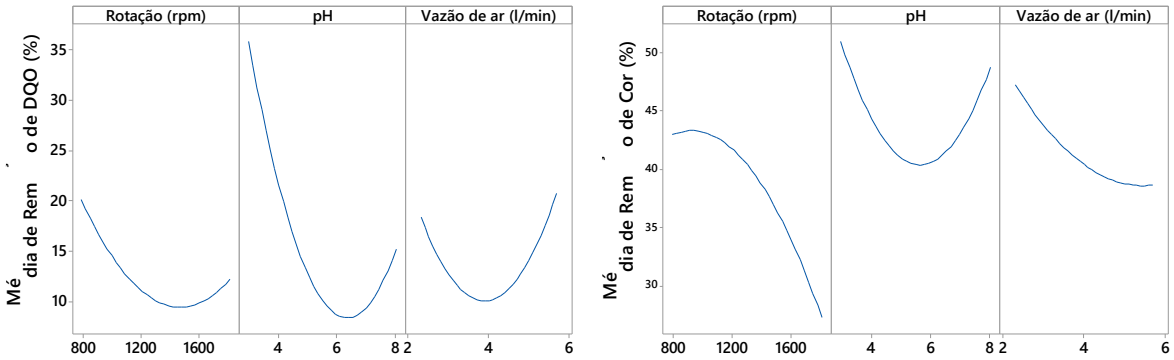


(a) (b)

Figura 27 – Testes de Normalidade para as respostas de Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b).

5.3. Análise das variáveis

Por meio da análise dos efeitos principais, que nada mais é que a verificação do comportamento dos efeitos na média da respectiva resposta à medida que são modificados os níveis dos fatores, foi possível observar os pontos máximos e mínimos das respostas analisadas para cada fator (NAVES, 2017). Na Figura 28 é possível verificar o efeito de cada variável nas respostas estudadas.



(a) (b)

Figura 28 - Gráficos de efeitos principais para as respostas de Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b).

5.3.1. Efeito da adição do catalisador

Antes de discutir as variáveis em questão, é válido abordar o efeito da presença do catalisador na resposta. Verificou-se uma maior remoção de DQO e Cor, referentes ao bloco onde estava presente o catalisador.

Este fato pode ser justificado visto que o Fe(II) interage com O_3 para gerar radicais hidroxila aumentando a remoção de carga orgânica, como mostrado nas Equações de (5.2) a (5.9) (TIZAOUI *et al.*, 2007). Sendo assim, com a presença do catalisador, existe tanto a influência da reação direta quanto da reação indireta, justificando a melhoria nas respostas, como observado.

Íons Ferro agem como iniciadores na cadeia de produção de radicais hidroxila. Eles ajudam a decompor o ozônio e formar os radicais hidroxila aumentando a eficiência da reação em pHs abaixo de 4 (ZENG *et al.*, 2012b; LI *et al.*, 2015). Em pHs elevados, o Fe(II) não é tão importante devido à elevada concentração de radicas hidroxila, o que pode gerar resultados equivalentes à ozonização em pHs inferiores (ZENG *et al.*, 2012b). Outro fator que pode ser levado em consideração é a precipitação de oxi-hidróxidos férricos em pHs superiores a 4,

tornando indisponível o catalisador no meio reacional (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os mecanismos de decomposição do ozônio em radicais hidroxila por meio da catálise do Fe(II), estão representados nas Equações de (5.2) a (5.9).

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet O_3^{-} \quad (5.2)$$

$$\bullet O_3^{-} + H^{+} \rightarrow O_2 + \bullet OH \quad (5.3)$$

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (5.4)$$

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^{-} \quad (5.5)$$

$$Fe^{3+} + O_3 + H_2O \rightarrow FeO^{2+} + H^{+} + \bullet OH + O_2 \quad (5.6)$$

$$2 \bullet HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5.7)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^{-} \quad (5.8)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + \bullet HO_2 \quad (5.9)$$

Outro fator a ser observado é que, segundo Aquino (2012), a estabilidade do ozônio em meio líquido é influenciada pela presença de cátions de metais pesados e óxidos metálicos, fazendo com que o ozônio se solubilize mais, aumentando sua disponibilidade para as reações.

O número de radicais hidroxila presentes em solução influencia na remoção de DQO pois muitos intermediários (ácidos acéticos e oxalatos) são refratários ao ozônio mas reagem rapidamente com o radical hidroxila (LI *et al.*, 2015).

5.3.2. Efeito do pH

Na faixa de pH estudado, observou-se para ambas as respostas, que o pH ácido colabora positivamente para a melhoria das respostas analisadas, sendo mais significativo para a remoção de carga orgânica do que para a remoção de cor. Apesar das respostas serem maiores em pHs baixos, observou-se um comportamento de aumento nas remoções de cor e DQO em pHs maiores que 6 como pôde ser observado na Figura 28.

Primeiramente, é válido observar que a ozonização direta é predominante em pHs abaixo de 4 e tanto a ozonização direta e indireta são importantes em pHs entre 4-9 (ZENG *et al.*, 2012b). No entanto, com a adição do catalisador ambas reações ocorrem (ozonização direta e indireta), mesmo em pHs baixos, como já relatado, corroborando para um aumento da resposta através da utilização das duas vias como fontes de material oxidante para a decomposição da matéria orgânica.

Aumentando-se o pH, aumenta-se também a taxa de decomposição do ozônio em radicais hidroxila, molécula que possui um tempo de vida curto no meio reacional (FOGLER, 2006). A geração de radicais hidroxila favorece a difusão do ozônio no meio aquoso pelo gradiente de concentração, colaborando para a produção continua do radical. Em pHs maiores que 6, o ozônio já é decomposto em solução com uma velocidade maior gerando mais radicais hidroxila a medida que se solubiliza, o que justifica o comportamento de aumento de resposta após o pH 6 (ZENG *et al.*, 2012b; VAKILABADIA *et al.*, 2017). Este comportamento é ilustrado na Figura 29.

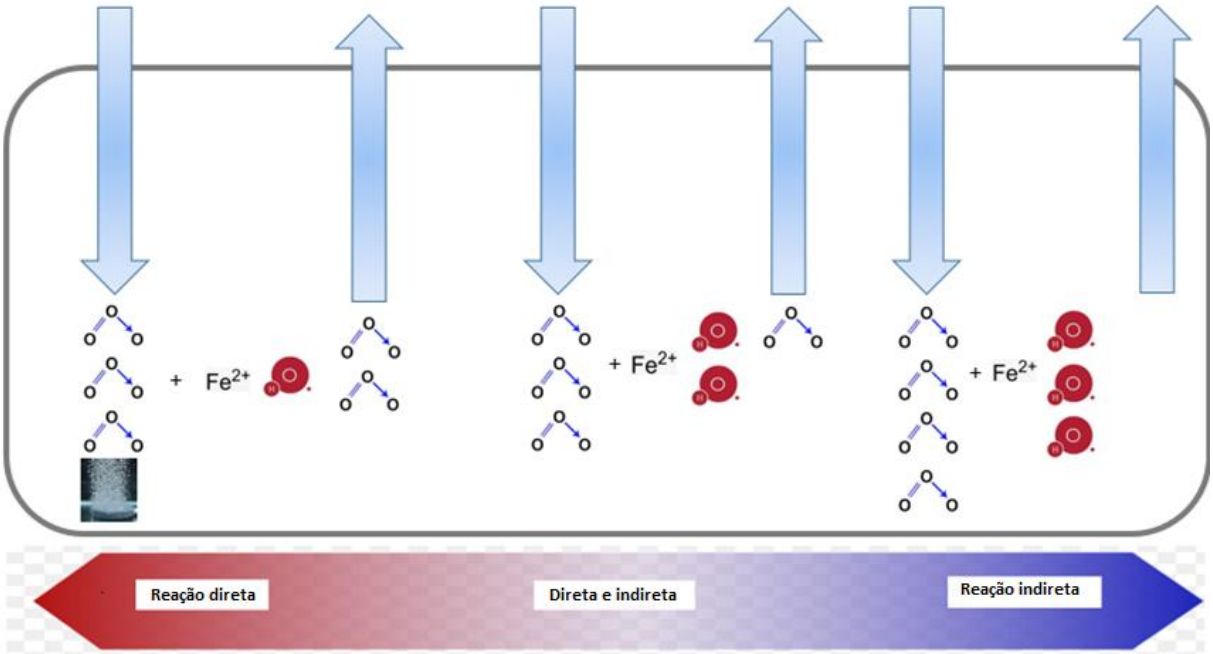


Figura 29- Representação esquemática do mecanismo de compensação da difusão do ozônio e formação de radicais hidroxila.

Uma maneira de verificar a ação do radical hidroxila no meio reacional é reagi-lo com algum componente capaz de consumi-lo antes que este decomponha a matéria orgânica. Os compostos mais utilizados são o *t*-butanol e o carbonato. Beltràn (2005), utilizando este método, comprovou que para os pHs 2, 7 e 12, com a adição do consumidor de radicais hidroxila, a taxa de reação decai, comprovando que uma parcela da carga orgânica é decomposta pela reação indireta mesmo em pHs ácidos. Em pesquisas realizadas por Li e colaboradores (2015) e Zeng e colaboradores (2012a), também foi possível constatar a produção dos radicais hidroxila pela ozonização catalisada do fenol em pH 4 com e sem álcool *terc*-butílico.

A matéria húmica presente nos lixiviados de aterro sanitário é responsável pela sua cor característica. Como já foi mencionado, seus componentes são inicialmente oxidados com mais

facilidade sendo o subproduto de cada reação mais difícil de sofrer oxidação. Sendo assim, para remoção de cor, em qualquer pH, a quantidade de oxidantes presentes já é suficiente para quebrar as moléculas responsáveis pela cor (TIZAOUI *et al.*, 2007). Por outro lado, a oxidação dos demais produtos se da com mais dificuldade, necessitando de maior quantidade de agentes oxidantes e maior tempo de reação para mineralização da matéria orgânica. Assim, justifica-se a diferença da expressividade do pH para ambas as respostas, como observado na Figura 28, uma vez que somente em um pH adequado, quantidades maiores de agentes oxidantes serão atingidas, aumentando a remoção de DQO.

Outro fato a ser observado é que a reação direta do ozônio ocorre especificamente em compostos que possuem duplas ligações do tipo C=C, C=N e N=N, grupos funcionais -OH, -CH_3 e -OCH_3 e átomos que possuem densidade de carga negativa como o N, P, O e S. Enquanto isso, a reação indireta não é seletiva sendo o ataque aos compostos orgânicos mais rápido do que os realizados por oxidantes comuns (AQUINO, 2012). Sendo a reação direta predominante, e sabendo que a matéria húmica é rica em grupos funcionais do tipo hidroxila e metil, justifica-se a remoção de cor elevada em comparação com a remoção de DQO, uma vez que estes grupos funcionais serão degradados a priori.

5.3.3. Efeito da Rotação

Para ambas respostas, como pôde ser observado na Figura 28, os resultados foram maiores em valores de rotação mais reduzidos.

O reator RPB trabalha melhor com um sistema de rotação axial, ilustrado na Figura 30. Este fluxo possibilita que o efluente e o ozônio entrem no leito giratório, entrando em contato com o catalisador. O gás remanescente não dissolvido também entrará no leito sendo aspergido pelas grades de contenção, entrando novamente no reator em diâmetro menor, o que facilitará sua difusão no meio. Rotações menores, favorecem o fluxo axial, o que favorece também o aumento do percentual das respostas.

Por outro lado, rotações maiores criam uma camada de filme na parede do reator favorecida pelo fluxo radial. Nesta camada de filme, o gás se difunde menos, comparado ao fluxo axial, criando uma zona aonde a taxa de reação será menor.

No entanto, como observado na Figura 28, o constante aumento da rotação provoca o aumento da probabilidade da reação entre os radicais hidroxila, reduzindo as respostas de remoção (LI *et al.*, 2015). Outro fato que pode ocorrer em altas rotações é a diminuição do tempo de contato da matéria orgânica com o oxidante e o tempo de contato do ozônio com o

catalisador para sua decomposição em radicais hidroxila. Este tempo de contato diminui com o aumento da rotação (ZENG *et al.*, 2012b). Sendo assim, em rotações elevadas a transferência de massa pode ser favorecida pelo aumento da superfície de contato e pelo aumento da taxa de renovação da superfície, enquanto a reação pode ser desfavorecida pela diminuição do tempo de contato entre os reagentes e pela reação que pode ocorrer entre os radicais hidroxila.

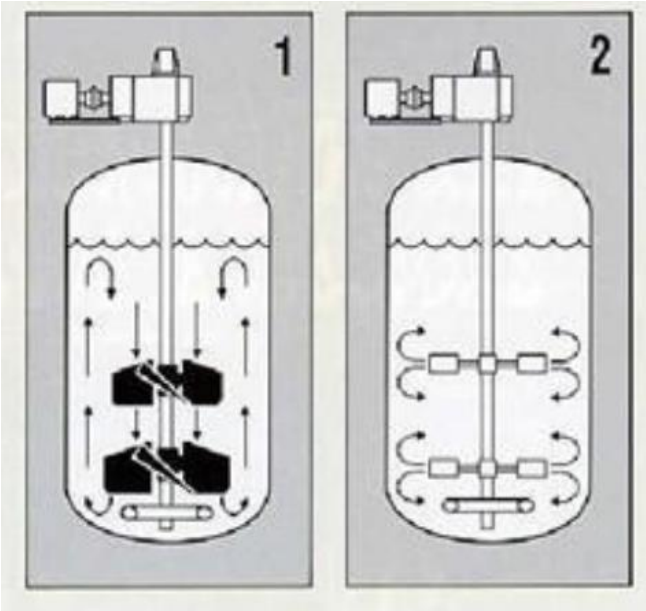


Figura 30 – fluxo axial (1) e fluxo radial no interior de um reator cilíndrico
Fonte: CREMASCO (1969)

Em um estudo feito por Zeng e colaboradores (2012b) na ozonização de fenol realizada em RPB e meio ácido, comprovou-se que a constante de transferência de massa aumentou com a ampliação da rotação do leito giratório até aproximadamente 1400 rpm, quando começa a decair.

5.3.4. Efeito da vazão de ar comprimido

Para ambas as respostas, observou-se que as vazões baixas de ar comprimido colaboraram para um aumento das respostas de remoção, comportamento que pode ser visualizado na Figura 28. O equipamento de ozonização possui sua condição ótima de produção de ozônio, sendo de 34 $g.h^{-1}$ a uma vazão de 5 $L.min^{-1}$ de ar comprimido à 100% de potência, cuja curva de calibração está descrita no trabalho de Naves (2017). Em altas vazões de ar comprimido, devido à alta velocidade do ar no interior da câmara do processo corona, o tempo de residência do oxigênio não é suficiente para que seja transformado em ozônio. Por essa

razão, justifica-se a existência de um ponto ótimo de produção de ozônio pelo equipamento como pode ser observado na Figura 28.

Da mesma forma, o aumento da vazão de ozônio no sistema contribui para a transferência de massa no ozônio na solução, por meio do gradiente de concentração entre as duas fases. Sendo assim, o aumento da transferência de massa aumenta a absorção do ozônio, tornando-o mais disponível para a reação (ZENG *et al.*, 2012b, 2013).

5.4. Análise da interação entre as variáveis

Pelo cruzamento das curvas nos gráficos de interação foi possível avaliar o grau de interação entre as variáveis. Observou-se, de uma forma geral, que a remoção de cor mostrou maior interação entre as variáveis do que a remoção de DQO. A cor, como já mencionado, é removida com mais facilidade. Logo, espera-se que esta resposta seja mais sensível às mudanças nas condições reacionais. Pequenas alterações nas variáveis irão causar pequenas mudanças na produção de radicais hidroxila, injeção de ozônio e na taxa transferência de massa do ozônio no efluente. Tais mudanças irão degradar menor ou maior quantidade da matéria húmica alterando significativamente a mudança de cor do efluente ao longo da reação. Por outro lado, O pH é influente na remoção de DQO, uma vez que controla a quantidade de radicais hidroxila no meio. As demais variáveis alteram basicamente a transferência de massa do ozônio no efluente, no entanto, dentro da faixa estabelecida, ainda forneceram ozônio suficiente para a reação. Desta forma, qualquer alteração no pH fornecerá mudanças maiores na resposta, enquanto mudanças nas demais variáveis, dentro da faixa estabelecida, não seriam capazes de causar as mudanças necessárias nas condições reacionais afim de favorecer ou desfavorecer significativamente a mineralização da matéria orgânica.

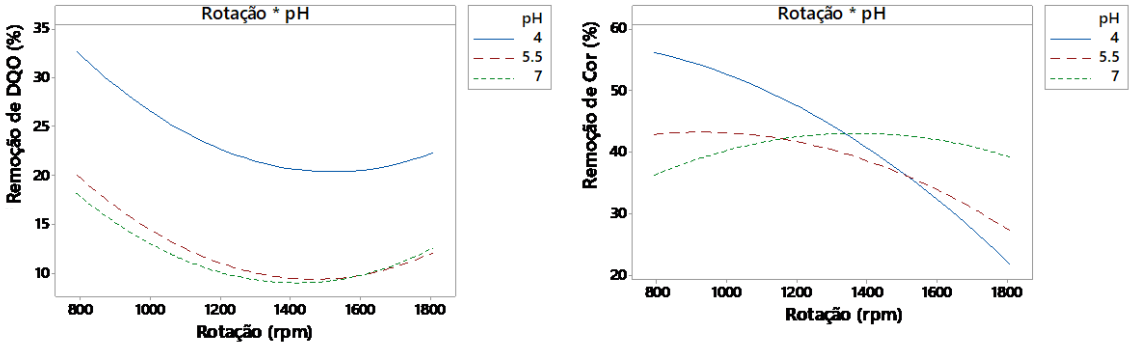
Uma variável interage com a outra quando as curvas dos gráficos de interação se cruzam, como pode ser visto na Figura 31, Figura 32 e Figura 33.

5.4.1. pH X Velocidade de Rotação

As interações entre as variáveis rotação e pH podem ser observadas para ambas as respostas na Figura 31.

Para a remoção de DQO, observou-se que o pH 4 foi responsável pelo maior percentual de remoção em toda faixa de velocidade de rotação. Em pHs ácidos, especificamente no 4, o catalisador interage com o ozônio produzindo radicais hidroxila, aumentando assim a remoção de carga orgânica (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). Acima do pH 4, a atividade

catalítica diminui, caracterizando uma reação pelo mecanismo direto, majoritariamente, uma vez que os radicais hidroxila são produzidos em maior quantidade em pHs maiores que 8 na ozonização não catalisada por ferro. Como já discutido, a reação direta é mais seletiva e o potencial de redução do ozônio é menor do que o do radical hidroxila.



(a) (b)

Figura 31 - Interação entre Velocidade de rotação do leito e o pH para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b).

Observou-se também uma característica convexa semelhante nos três pHs analisados. O aumento da rotação causa a diminuição do tempo de contato do catalisador com o ozônio, reduzindo a remoção de carga orgânica (ZENG *et al.*, 2013). Além disso, em rotações maiores o catalisador fica concentrado nas paredes do reator, limitando a reação à esta área. Após a rotação em torno de 1500 rpm observou-se uma tendência de crescimento da resposta. Com a redução de produção de radicais hidroxila, a ozonização direta prevalece. A reação direta depende exclusivamente da quantidade de ozônio no meio. Com o aumento da rotação, mais ozônio se difunde no efluente provocando o comportamento crescente da resposta.

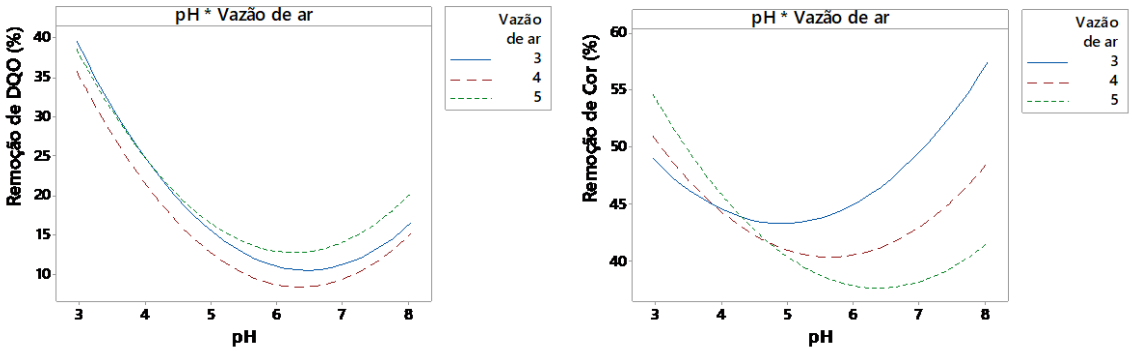
Para a Remoção de cor, observou-se que quanto menor o pH maior resposta, em rotações baixas. Em uma faixa de 1200-1600 rpm as respostas se cruzam, fazendo com que quanto maior o pH menor a remoção. A diminuição do tempo de contato entre o catalisador e o ozônio com o aumento da rotação pode também ser a razão do decréscimo das respostas nos pHs ácidos. No pH 4,0 existe uma maior influência da reação indireta devido ao catalisador. Com o aumento da rotação, a menor produção dos radicais hidroxila causa um decréscimo da resposta de forma rápida. No pH 5,5, o catalisador contribui menos para a reação indireta deixando com que o sistema dependa mais da difusão do ozônio no meio. Desta forma, a taxa de redução na resposta é menor para o pH 5,5 do que para o 4,0. No pH 7,0, observou-se um leve aumento da resposta em um comportamento convexo com ponto de máximo em torno de

1500 rpm. Neste pH o catalisador já está mais inativo sendo predominante a reação direta. Logo, o aumento da rotação até 1500 rpm contribuiu para a difusão do ozônio no meio. O decaimento da resposta depois deste ponto, se dá pelo tempo de contato reduzido, dessa vez, entre os reagentes envolvidos, ozônio e matéria orgânica.

Com os conhecimentos adquiridos destas interações, é possível optar por remover uma menor porcentagem de cor visando utilizar um pH mais próximo do efluente, por exemplo 7,0. Neste caso, no ponto de encontro entre a resposta dos pHs 7,0 e 4,0, próximo a 1400 rpm, seria uma alternativa. Neste ponto, tanto no pH ácido como no neutro, a resposta permaneceu a mesma (aproximadamente 45% de cor). Por outro lado, se o objetivo é remover a carga orgânica, deve-se optar pelo pH mais ácido em uma rotação reduzida.

5.4.2. pH X Vazão de ar comprimido

As interações entre as variáveis pH e vazão de ar podem ser observadas para ambas as respostas na Figura 32.



(a) (b)

Figura 32 - Interação entre pH e vazão de ar comprimido para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b).

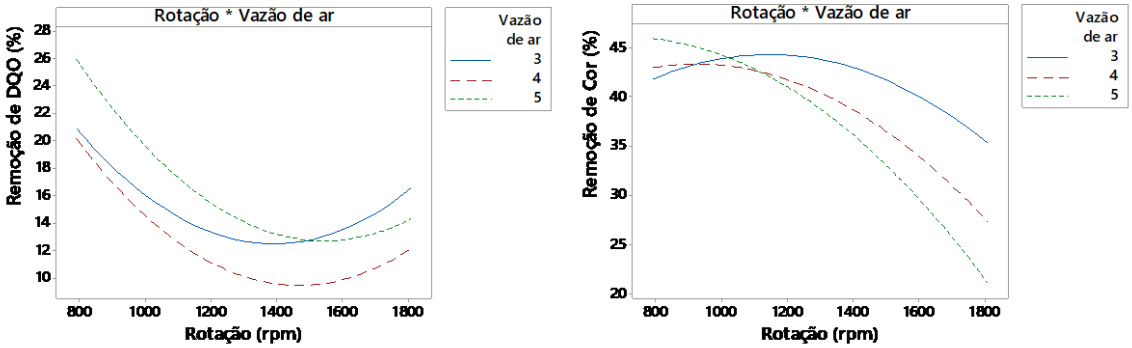
Para a remoção de DQO, foi possível observar que independente da vazão de ar a resposta não apresentou mudança significativa. A carga orgânica por ser mais difícil de remover, acaba não sendo sensível às mudanças pequenas na taxa de injeção de ozônio no reator. O comportamento convexo com ponto de mínimo próximo ao pH 7 denota a menor produção de radicais hidroxila relatada anteriormente. No pH 4, o catalisador auxilia na produção de radicais hidroxila, quando a reação deveria ser mais direta devido a acidez do meio. Aumentando-se o pH o catalisador perde o seu efeito dando espaço à reação direta, que tem um poder oxidativo menor. Elevando-se o pH para valores mais alcalinos, a decomposição do

ozônio em radicais hidroxila acontece naturalmente, o que evidencia o aumento gradativo da resposta.

Na remoção de cor, em pHs de 3 a aproximadamente 4, vazões maiores de ar comprimido são responsáveis por remoções maiores. As substâncias húmicas, responsáveis pela cor do efluente, são majoritariamente degradadas via reação indireta. A difusão do ozônio é maior na reação indireta, logo, quanto maior a vazão de ozônio maior a difusão deste e maior as proporções de radical hidroxila no meio. Após o ponto de pH próximo a 4, as respostas se entrelaçam fazendo com que vazões menores apresentem respostas maiores de remoção de cor. Do pH 4 em diante, a reação se desloca mais para via direta que indireta, fazendo com que, em vazões maiores, o líquido se sature de ozônio. Qualquer gás adicionado em sequência será lançado para fora do reator uma vez que o sistema é aberto. A elevação do pH eleva a taxa decomposição do ozônio e o gás é melhor difundido, explicando o comportamento de elevação da resposta em pHs superiores a 6.

5.4.3. Vazão de ar comprimido X Velocidade de Rotação

As interações entre as variáveis rotação do leito e vazão de ar comprimido podem ser observadas para ambas as respostas na Figura 33.



(a) (b)

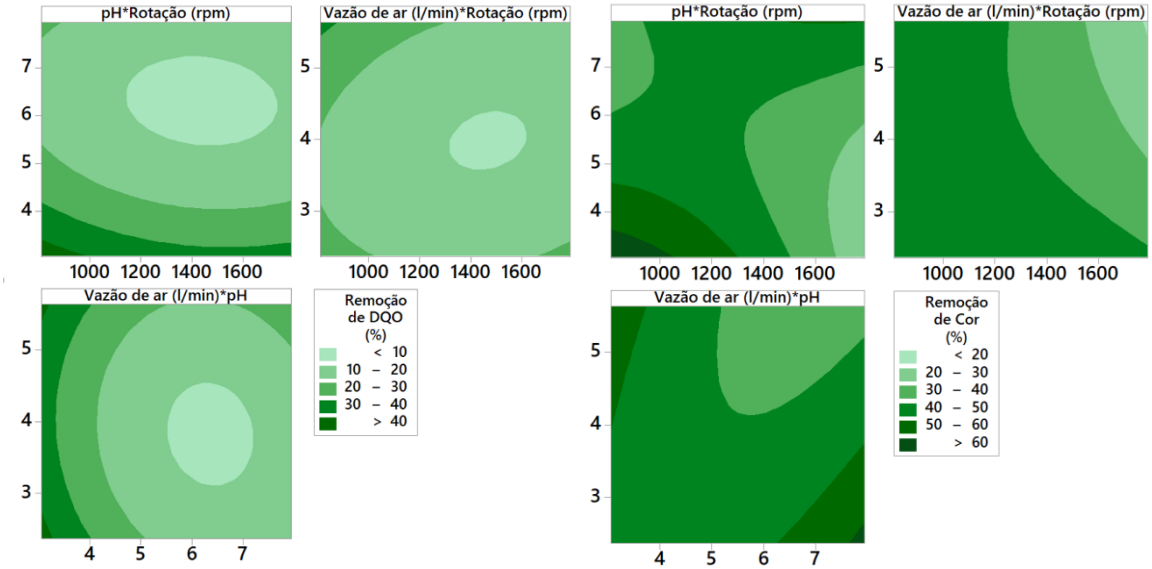
Figura 33 - Interação entre velocidade de rotação do leito e vazão de ar comprimido para Remoção de DQO (a) e Remoção de Cor (b).

Para a remoção de carga orgânica observou-se um comportamento convexo com ponto de mínima remoção em torno das rotações 1400-1600 rpm. A diminuição do tempo de contato entre o catalisador e o ozônio mais uma vez pode explicar tal comportamento. Quanto maior a rotação, menor a produção de radicais hidroxila favorecendo a reação direta do ozônio. Uma vez que a rotação auxilia na dissolução de ozônio no meio, o aumento consecutivo da rotação aumenta a concentração do gás no efluente explicando assim o comportamento crescente nas

rotações superiores a 1400 rpm. Observou-se também que a vazão maior apresentou menor remoção. A produção de ozônio não é diretamente proporcional para qualquer vazão de ar que entra no ozonizador (ALMEIDA *et al.*, 2004). Existe um tempo que o oxigênio precisa permanecer no interior da câmara de corona, local onde a reação de produção de ozônio ocorre. Aumentando-se a vazão, mais rápido o oxigênio percorrerá esta câmara e menor será a produção de ozônio. O decaimento da resposta mesmo para rotações menores pode indicar que existe uma menor concentração do gás no sistema, sugerindo uma deficiência na produção do ozônio.

Na remoção de cor, por outro lado, observou-se um comportamento côncavo com ponto de máximo na menor velocidade de rotação (800 rpm). Como a remoção de cor é mais fácil aquele ponto que produzir maior quantidade de radicais hidroxila conseguirá reduzir maior porcentagem de cor. Rotações menores favorecem a produção de radicais hidroxila devido o maior tempo de contato do ozônio com o catalisador. As diferentes vazões de ar comprimido não diferenciam muito o resultado em rotações inferiores a 1000-1100 rpm denotando que a quantidade de ozônio difundida no meio foi suficiente para manter as respostas próximas ao máximo. No entanto, ao elevar a rotação percebeu-se mais uma vez que a vazão maior produziu a menor resposta, evidenciando uma menor quantidade de ozônio aplicada ao meio. Neste ponto de maior rotação, como explicado, o ozônio consegue se difundir melhor no meio. As maiores remoções neste caso serão aplicadas aos sistemas que dispuserem maior concentração de ozônio para difusão no meio.

Uma maneira de confirmar visualmente as interações acima relacionadas é por meio dos gráficos de contorno e superfícies de respostas (Figura 34 (a) e (b), Figura 35 e Figura 36).



(a) (b)

Figura 34 - Gráfico de contorno para o percentual de remoção de DQO (a) e Cor (b)

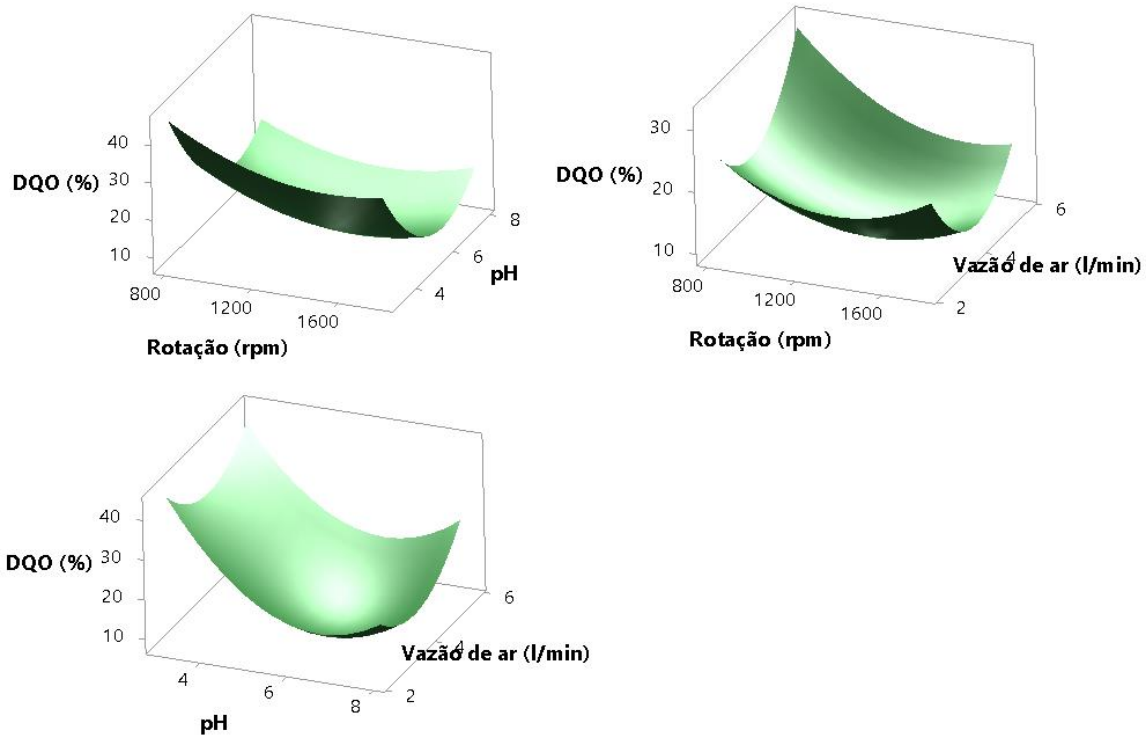


Figura 35 - Superfície de resposta para o percentual remoção de DQO

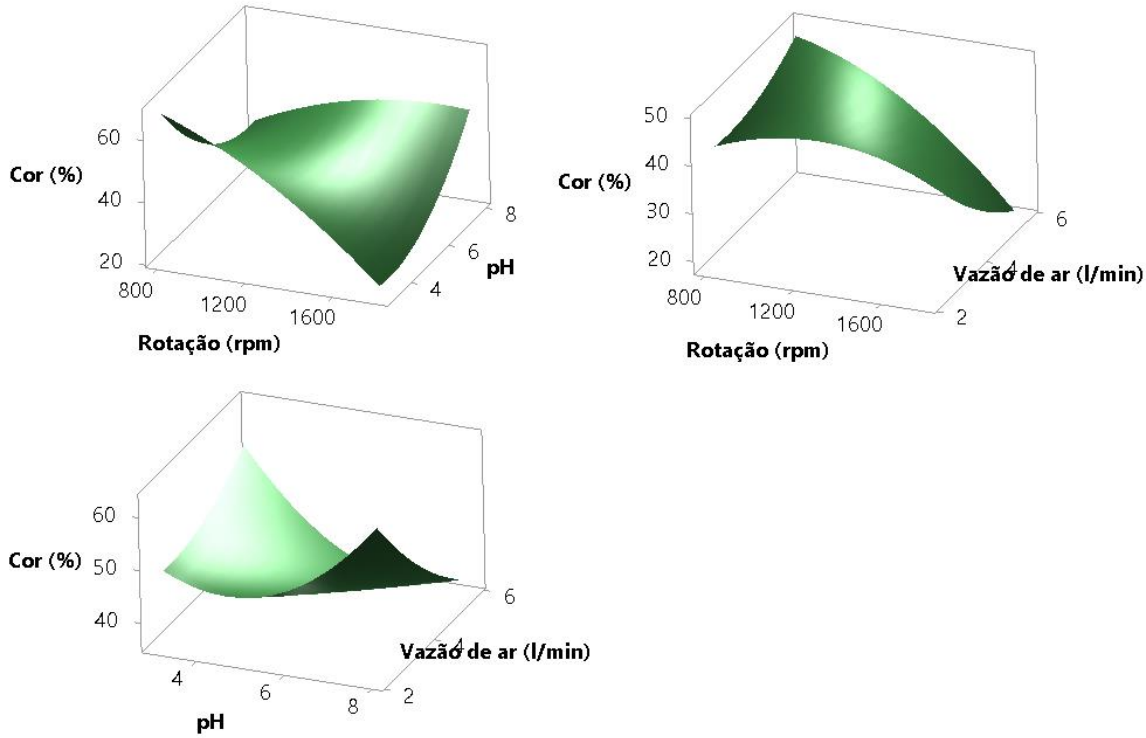


Figura 36 - Superfície para o percentual de remoção de Cor

Vale ressaltar que os gráficos de contorno e superfície de resposta compõem um conjunto de figuras que representam os modelos preditivos da remoção de DQO e cor. Porém,

é fácil verificar que há uma região representada pelos fatores e seus níveis que possivelmente potencializa o favorecimento das respostas. Assim, justifica-se aplicação de algoritmos de otimização, capazes de determinar dentro dessas regiões um ponto que possibilita a otimização genérica de ambas respostas. Para isso foi empregado o algoritmo do NBI que possibilita a construção de uma fronteira de Pareto, com vários *setups* diferentes de operação, entretanto todos considerados como ótimos.

5.5. Otimização

Usando o método NBI como técnica de otimização multiobjetiva e levando em consideração as respostas de remoção de DQO e cor, foi possível gerar uma fronteira de Pareto objetivando a maximização de ambas funções. Nesta fronteira, todos os pontos são considerados ótimos e estão representados na Figura 37 e Figura 38.

Para todas as situações, foi possível observar um pequeno espaçamento entre os pontos de maior peso. Isso significa que eles possuem uma menor variância e, como consequência, maior reprodutibilidade. Os pontos menos espaçados trazem uma maior estabilidade para o processo e uma maior chance deles serem reproduzidos com menor erro entre os dados experimentais e o modelo (NAVES, 2017).

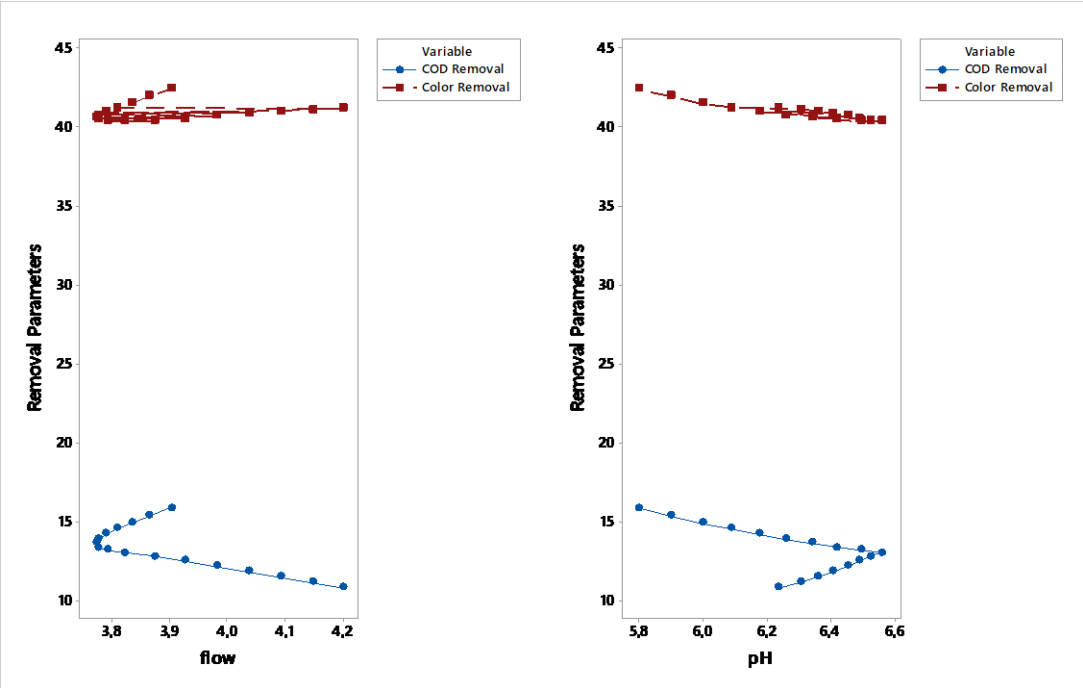


Figura 37 – Fronteira de Pareto para o percentual de remoção de DQO e cor para as funções vazão de ar comprimido e pH.

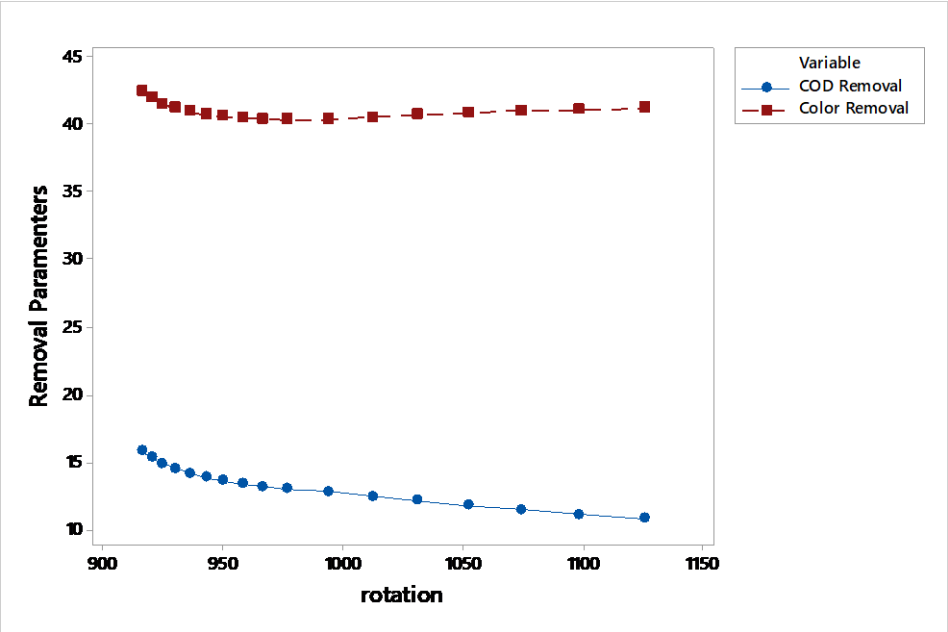


Figura 38 - Fronteira de Pareto para o percentual de remoção de DQO e cor para a função rotação do leito.

Da Figura 37 e Figura 38, que mostram a fronteira de Pareto com os pontos ótimos, é claro observar a presença de duas etapas para cada fator, principalmente para o pH e a vazão de ar comprimido. A primeira etapa seria representada pela remoção dos compostos húmicos que conferem a cor ao lixiviado enquanto a segunda etapa seria a degradação de outros compostos presentes no meio, incluindo os subprodutos da degradação da matéria húmica, por meio dos radicais hidroxila. A Tabela 16 mostra a comparação de cada passo com seu respectivo fator.

Tabela 16 – Comparação para cada etapa na remoção de DQO e cor.

Respostas	**Etapas da reação**	**Fatores**					
		Rotação [rpm]		**pH**		**Vazão de ar [L.min-1]**	
		Nível (+)	Nível (-)	Nível (+)	Nível (-)	Nível (+)	Nível (-)
Remoção de DQO	Primeira Etapa	↔	↔		↓		↓
	Segunda Etapa	↔	↔	↑		↑	
Remoção de cor	Primeira Etapa	↔	↔		↓		↓
	Segunda Etapa	↔	↔	↑		↑	

O efeito da rotação na fronteira de Pareto praticamente não altera a resposta. Este fato se é devido ao nível de rotação utilizado para reduzir a energia livre de Gibbs para a difusão das moléculas de ozônio e degradação da matéria orgânica presente no meio aquoso. Alguns

estudos sugerem que uma rotação de 600 rpm, mas não demostram o efeito da difusão do gás no meio.

O efeito do pH nas respostas é mais claro. Para ambas respostas, a primeira etapa é regida basicamente pela degradação da matéria húmica pela molécula de ozônio (reação direta) favorecida por pHs mais baixos. Essas substâncias tem mais afinidade com o ozônio devido às suas ligações a grupos específicos (BELTRÁN, 2004). A segunda etapa é marcada pela decomposição dos subprodutos formados na primeira etapa, que possuem menos afinidade com a molécula de ozônio. Neste contexto é necessário gerar radicais hidroxila, moléculas com menos seletividade à oxidação, que são produzidos geralmente em maior quantidade nos meios mais básicos, aumentando a taxa de mineralização da matéria orgânica. No caso, na reação catalisada, existe a produção de radicais hidroxila mesmo em pH ácido.

Na primeira etapa, menores quantidades de ozônio se difundem no meio uma vez que na reação direta, o ozônio reage de forma mais lenta, liberando pouco espaço para a difusão de mais moléculas neste meio saturado do gás. Na segunda etapa, a decomposição do ozônio em radicais hidroxila ocorre de forma mais rápida devido à presença do catalizador, permitindo que outras moléculas do gás sejam absorvias pela redução da concentração de ozônio no meio. Reações que se conduzam prioritariamente sob o mecanismo indireto aproveitam mais o fluxo de ozônio injetado no reator, enquanto as reações regidas mais pelo mecanismo direto não precisariam de um fluxo elevado do gás.

Da análise das fronteiras de Pareto, foi possível escolher um ponto dentre os pontos ótimos apresentados. Escolheu-se o ponto de maior peso pois este possuía a menor variância. Sendo assim, pelo modelo otimizado, nas condições de velocidade de rotação do leito de 915 rpm, pH de 5.8 e vazão de ar comprimido de 3.9 $L.min^{-1}$, foi possível atingir remoções de DQO e Cor de 15,9% e 42,4%, respectivamente.

5.6. Validação

Afim de verificar a consistência e eficiência do algoritmo do NBI, experimentos foram realizados para um teste de comparação de medias *on sample t*. No teste com *power* de valor 0,8 foi verificada a necessidade de 5 experimentos para a validação. Com a análise do valor dos experimentos foi possível atingir uma média de remoção de DQO e cor de respectivamente 16,05% e 40,54%. Quando comparados com os valores do modelo, 15,9% e 42,4%, foi possível verificar que a otimização foi efetiva e válida com a comparação das médias sendo iguais. A Figura 39 mostra os gráficos de superposição para ambas respostas em termos dos fatores

estudados verificando que as repostas otimizadas estão dentro da região valida do processo refletindo na validação do algoritmo do NBI.

Na literatura, valores maiores de remoção de carga orgânica podem ser encontrados no tratamento de lixiviados de aterro sanitário com ozonização (QURESHI; KIM; KIM, 2002; CORTEZ *et al.*, 2010; ABU AMR; AZIZ, 2012; GAO *et al.*, 2015; OLOIBIRI *et al.*, 2015; AMARAL *et al.*, 2016; ASAITHAMBI *et al.*, 2017; JUNG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2017; VAKILABADIA *et al.*, 2017). No entanto, alguns trabalhos utilizam como matéria prima para geração do ozônio, oxigênio puro o que onera o processo (RENOU *et al.*, 2008; ASAITHAMBI *et al.*, 2017). Outro ponto observado é que muitos processos utilizam chorume com concentrações de carga orgânica inferior a utilizada neste trabalho. Sabe-se que quanto menor a DQO mais facilitada é a oxidação deste (TIZAOUI *et al.*, 2007; OLOIBIRI *et al.*, 2015). Para atingir tal parâmetro é necessário diluir o efluente ou aplicar algum pré-tartamento para redução da matéria orgânica, o que eleva a eficiência do processo oxidativo, porém, muitas vezes, não é aplicável na prática devido ao gasto excessivo de água e reagentes. (ASAITHAMBI *et al.*, 2017)

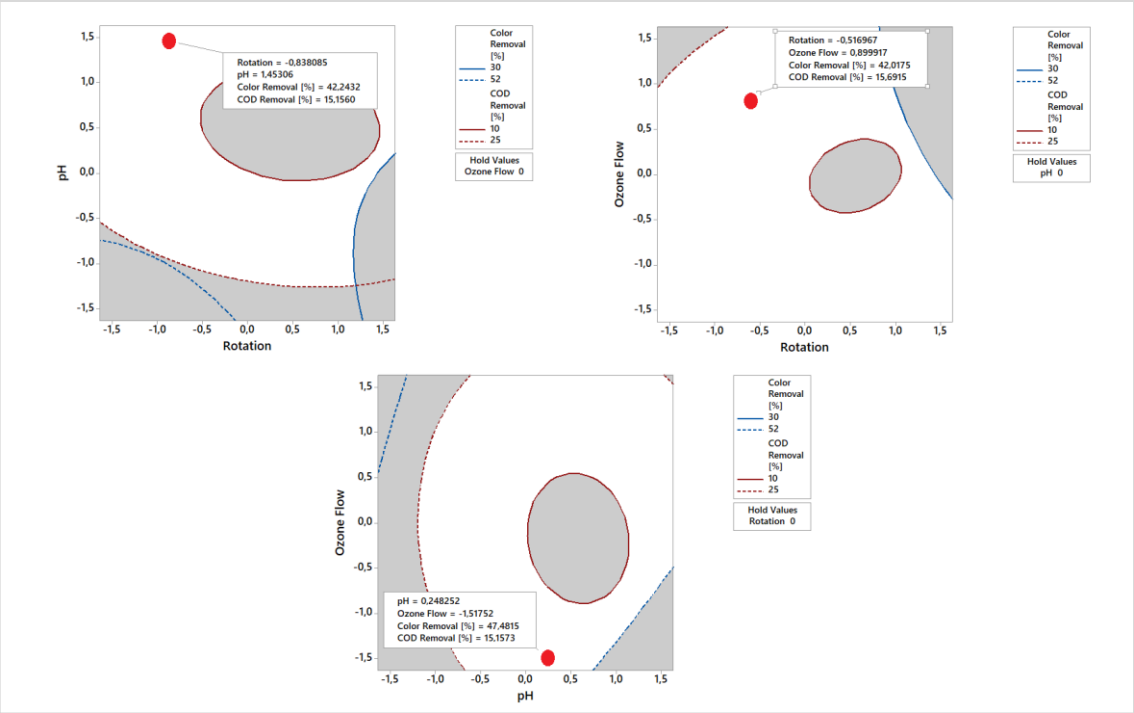


Figura 39 – Gráficos de superposição para as respostas de remoção de DQO e cor.

5.7. Estudo da eficiência do catalisador

Nas condições ótimas de reação (velocidade de rotação de 915 rpm, pH de 5,8 e vazão de ar comprimido de 3,9 $L.min^{-1}$), foram testados 7 teores diferentes de catalisador sendo o

primeiro realizado na sua ausência. Observou-se que a resposta de remoção de DQO começou a decair quando foi utilizado 0,05 g de catalisador. O resultado está ilustrado na Figura 40.

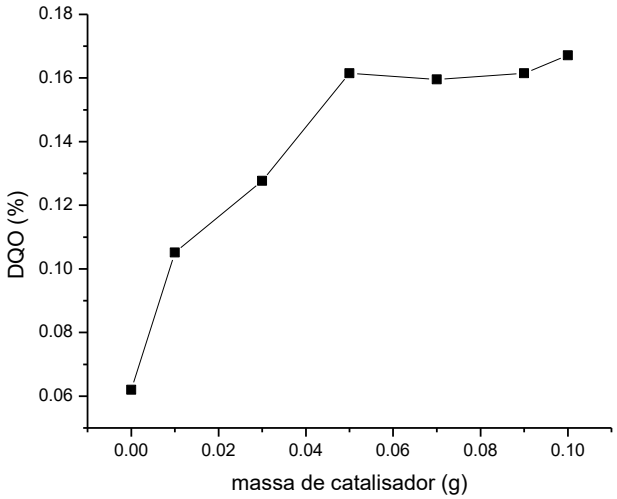


Figura 40- Remoção de DQO variando-se a quantidade de catalisador.

Comprova-se então que para manter a taxa de reação no padrão ótimo, são necessários somente 0,05 g do catalisador. A razão de massa de catalisador por volume de lixiviado tratado seria se 0,25 $g.L^{-1}$. O decaimento da resposta pode ser explicado pela baixa presença de ferro no meio reacional para a decomposição do ozônio em radicais hidroxila.

Para verificar a presença de qualquer remoção via adsorção foi realizado um teste de adsorção com 200 ml do lixiviado agitado por uma hora com 0,05 g de catalisador. As remoções de DQO e cor verificadas foram de 0,7% e 1,2% respectivamente, verificando a efetividade da remoção de DQO e cor pelo mecanismo de oxidação química catalisada e não adsorção.

5.8. Biodegradabilidade

O efluente tratado nas condições ótimas de ozonização foi avaliado quanto sua DBO. Os resultados estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores iniciais e finais de DBO_5, COD e DBO_5/DBO.

Análise	Valor
$DBO_{inicial}$	116
DBO_{final}	296
$DQO_{inicial}$	860
DQO_{final}	604
DBO_i/DQO_i	**0,13**
DBO_f/DQO_f	**0,49**

Observou-se que depois do tratamento proposto o efluente está em condições de receber o tratamento biológico de forma satisfatória uma vez que valores de DBO5/DQO acima de 0,4 são um indicativo para utilização de processos biológicos para o tratamento de efluentes (CASTILHOS JUNIOR; DALSASSO; ROHERS, 2010; MARONEZE *et al.*, 2014).

No aterro aonde foram coletadas as amostras, o lixiviado estava sendo tratado diretamente utilizando-se uma lagoa de tratamento aeróbio. No entanto, o tratamento se mostrou ineficiente, uma vez que a razão DBO_5/DQO foi de 0,13, muito abaixo de 0,40, como dito anteriormente. A ozonização usada para oxidar os compostos recalcitrantes, elevou a razão DBO_5/DQO para valores superiores a 0,40, provando que a metodologia proposta neste trabalho é eficaz na elevação da biodegradabilidade, elevando a eficiência de tratamentos biológicos subsequentes.

No tratamento do lixiviado de aterro sanitário, o tratamento biológico é de suma importância uma vez que os processos oxidativos não conseguem remover a carga de nutrientes, tais como o nitrogênio amoniacal, que o efluente possui (SOUTO, 2009; MUSSA *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2018). Por outro lado, os tratamentos biológicos sozinhos não funcionam muito bem por estarem em um ambiente com condições extremas. Neste raciocínio, ambos tratamentos podem ser aplicados para que melhores resultados no tratamento do lixiviado de aterro sanitário sejam atingidos. Logo se faz necessário mais estudos no que concerte o comportamento as duas técnicas no tratamento do efluente estudado.

Comparando os resultados atingidos por este trabalho com algumas pesquisas que analisaram o aumento da biodegradabilidade no tratamento do lixiviado de aterro sanitário, percebe-se que o trabalho aqui desenvolvido atingiu melhores resultados. O comparativo pode ser observado na Tabela 18. Além do mais, os trabalhos citados que utilizaram ozônio, fizeram a síntese do gás com oxigênio puro. O presente trabalho utilizou ar comprimido, o que pode reduzir o custo do processo.

Tabela 18 – Resultados comparativos entre outros trabalhos e o trabalho aqui desenvolvido.

Autores	Metodo	DBO_5/DQO
Presente trabalho	Ozonização em RPB	0.13 para 0.49
(AMARAL *et al.*, 2016)	Ozonização e Perozonização	0.05 para 0.29
(SEIBERT *et al.*, 2017)	Foto-fenton	0.18 para 0.43
(LI *et al.*, 2017)	Ozonização	0.05 para 0.39
(CORTEZ *et al.*, 2010)	Ozonização	0.01 para 0.17

5.9. Constante da velocidade da reação

A análise do decaimento de DQO com o tempo de ozonização, realizado nas condições ótimas operacionais, está disposto na Figura 41. Como observado, sua característica é exponencial.

A equação para geração do comportamento de decaimento exponencial está descrita na Equação (4.4).

Sendo y_0=635,527 mg.L^{-1}, A= 346,610 mg.L^{-1} e a= -0,028 min^{-1}. Tal modelo possui um coeficiente de correlação R=0,99741, o que prova que está bem ajustado com os dados experimentais. Com essa equação pode-se prever a relação do decaimento da DQO de acordo com o tempo.

Outro dado importante que pode ser coletado é a constante de velocidade de reação. Pode-se considerar que a matéria orgânica (MO) reage com o ozônio para produzir gás carbônico e água, de acordo com a Equação (5.10). O decaimento da matéria orgânica pode ser determinado pelo decaimento da DQO.

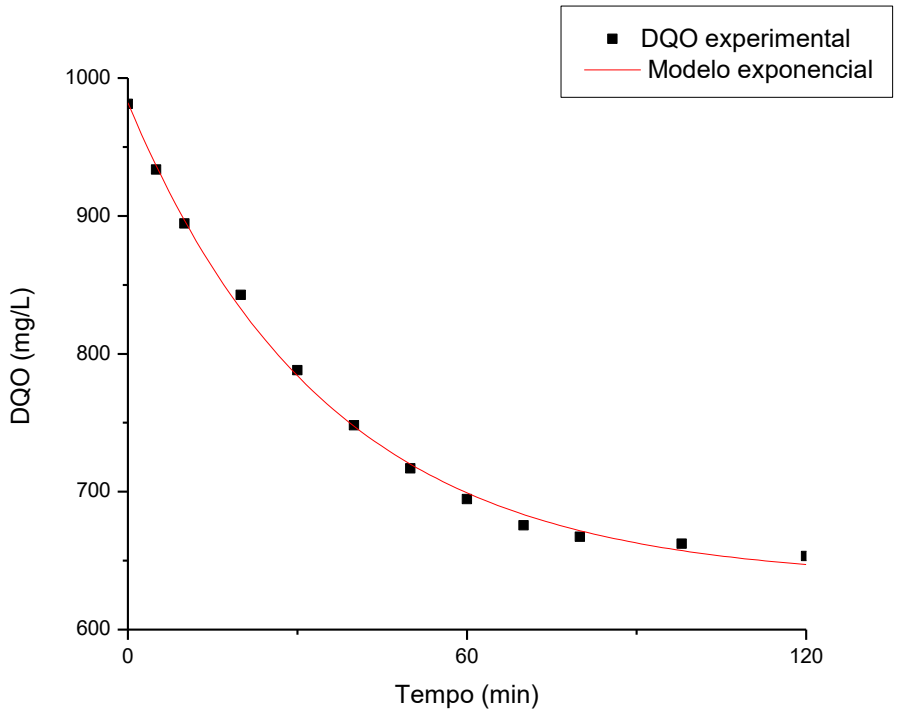


Figura 41 – Comportamento da DQO em função do tempo e ajuste exponencial.

$$nMO + mO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (5.10)$$

Sendo n e m os coeficientes estequiométricos.

A equação da velocidade da reação pode ser escrita, Equação (5.11), sendo k a constante de velocidade da reação.

Considerando que existe uma concentração grande de ozônio no meio e e a hipótese a ser testada de que a reação é de primeira ordem (n=1), a equação final, após a integração e manuseio matemático, que representa o modelo de decaimento da concentração de matéria orgânica com o tempo pode ser representada de acordo com a Equação (5.14). Esta equação pode ser escrita na forma linear sendo o coeficiente angular o valor de k da reação.

$$r_{DQO} = k[DQO]^n[O_3]^m \quad (5.11)$$

$$r_{DQO} = k[DQO]^n \quad (5.12)$$

$$\frac{d[DQO]}{dt} = -r_{DQO} = k[DQO]^n \quad (5.13)$$

$$ln\left(\frac{DQO_t}{DQO_0}\right) = -kt \quad (5.14)$$

$$DQO_t = DQO_0 \ e^{-kt}$$

Sendo assim, o coeficiente de trasferencia de massa é o próprio ‘a’ encontrado da equação de ajuste da Figura 41, encontrou-se k= -0,028 min^{-1}, comprovando que as considerações predeterminadas para geração da equação modelo são válidas, ou seja, se trata de uma reação de pseudo-primeira ordem.

5.10. Avaliação da concentração de ozônio

A Figura 42 mostra a evolução da concentração de ozônio na água em função do tempo em diferentes pHs.

Observou-se que o tempo necessário para atingir o estado estacionário foi de aproximadamente 5 min para os pHs 10 e 7, e 10 min para os demais. O ajuste exponencial dos dados experimentais está resumido na Tabela 19.

Pôde-se observar que o ajuste foi feito com sucesso, dado os valores de R apresentados na Tabela 19. Para valores baixos de pH observou-se, após 20 min, um maior teor de ozônio dissolvido, cerca de 8,0 $L.min^{-1}$, enquanto para o pH mais alto, um baixo teor de aproximadamente 1,0 $L.min^{-1}$ foi aferido. De acordo com o ajuste, a constante de transferência de massa (k_l) assumiu valor de 2,05±0,02 min^{-1}. Zeng e colaboradores (2012a; 2013) encontraram valores próximos a 4,00 min^{-1} em rotação similar a utilizada neste trabalho. No entanto, como fonte de ozônio, o autor utilizou oxigênio puro, proporcionando um maior fluxo

do gás na solução. Pode-se considerar que neste trabalho, valores semelhantes podem ser alcançados utilizando-se ar comprimido, um recurso de mais fácil obtenção e menor custo.

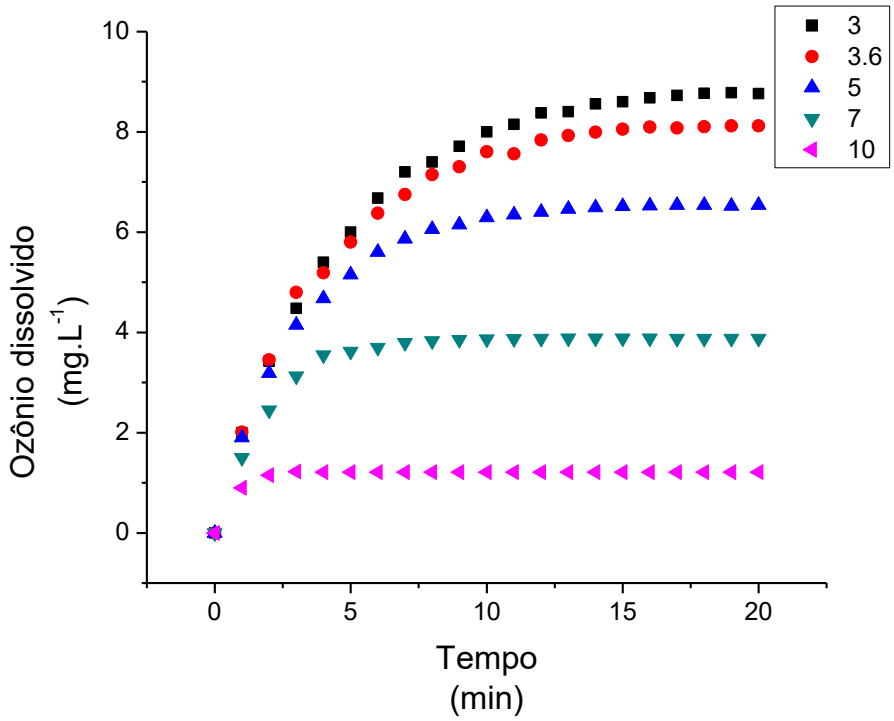


Figura 42 - Comportamento da concentração de ozônio dissolvido em água com o tempo, variando-se o pH.

O coeficiente de decomposição do ozônio em radiais hidroxila (k_l) apresentou ponto de máximo valor no pH 3.6. A reação de decomposição do ozônio em íons hidroxila é dependente do pH(SALLA *et al.*, 2016; SALLA, 2017). No caso da reação catalisada por ferro, o pH cuja ativação do catalisador é maior se encontra entre 3 e 4, justificando os valores de remoção maior nesta faixa de pH.

A constante de transferência de massa basicamente da temperatura (LI *et al.*, 2015; SALLA *et al.*, 2016). Visto que a temperatura se manteve constante durante o experimento, era de se esperar que k_l também se mantivesse constante. Logo, o decréscimo da concentração de ozônio na solução não se deu majoritariamente pela redução da solubilidade com o aumento do pH, mas sim pelo aumento da taxa de decomposição da molécula de ozônio.

Tabela 19 - Valores do ajuste exponencial, constante de transferência de massa e de decomposição do ozônio (k_L e k_T) em função do pH.

pH	Constantes	Valor	R	k_L(min^{-1})	k_T(min^{-1})
3	y0	8.87665	0.9994	2.02	1.79
	A	8.77979			
	α	0.23046			
3.6	y0	8.16768	0.9974	2.07	1.81
	A	8.03931			
	α	0.25788			
5	y0	6.54848	0.9993	2.08	1.76
	A	6.48976			
	α	0.32131			
7	y0	3.89011	0.9980	2.07	1.54
	A	3.93098			
	α	0.52736			
10	y0	1.21353	0.9982	2.05	0.36
	A	1.21506			
	α	1.68935			

Zeng e colaboradores (2012) estudaram o comportamento da constante de transferência de massa do ozônio em pH 2 em reato RPB e verificaram, em um intervalo de rotação de 100 rpm a 1500 rpm que o coeficiente de transferência de massa crescia exponencialmente (chegando a valores de aproximadamente 6,66 min^{-1}) evidenciando que o aumento da rotação também aumenta a quantidade de ozônio dissolvido.

6. Conclusão

O processo foi otimizado conseguindo alcançar cerca de 16,05% e 40,54% de remoção de DQO e cor elevando-se a razão DBO_5/DQO de 0,13 para 0,49. Tais resultados foram obtidos seguindo-se um modelo matemático considerado válido cujas variáveis se apresentaram como sendo: velocidade de rotação do leito de 915 rpm, pH de 5,8 e vazão de ar comprimido de 3,9 $L.min^{-1}$. Por meio da análise das variáveis foi possível verificar que elas alteravam basicamente a solubilidade do ozônio no meio reacional, o tipo e reação envolvida, a concentração de radicais hidroxila no meio e a quantidade de ozônio produzida. Observou-se que o decaimento da carga orgânica apresentou um comportamento de pseudo-primeira ordem possuindo um coeficiente de velocidade de reação equivalente a k= 0,028 min^{-1}. O coeficiente de trasferência de massa para o ozônio também foi avaliado como sendo de 2,05 min^{-1}, valor semelhante ao encontrado na literatura para trabalhos que utilizaram como matéria prima o oxigênio puro, mostrando que este trabalho alcançou valores semelhantes utilizando matéria prima de baixo custo com ajuda do reator RPB, que eleva a difusão do gás no líquido.

A presença da vermiculita impregnada com ferro elevou a remoção de DQO em quase 50%. Foi observado que em meio ácido o ferro presente no catalisador interage com as moléculas de ozônio decompondo-as em radicais hidroxila. Sendo assim, a reação que comumente seria direta passa a contar com um mecanismo indireto, não seletivo, e com um poder oxidativo maior. A razão ótima de massa vermiculita por volume de lixiviado a ser tratado encontrada foi de 0,25 $g.L^{-1}$. A vermiculota serviria então como suporte de baixo custo para o ferro na ozonização de lixiviados de aterro sanitário.

O processo teve sucesso no que concerne o aumento da biodegradabilidade do chorume utilizando-se o mínimo possível de reagentes. O aumento da biodegradabilidade sugere que a concentração de substâncias tóxicas e recalcitrantes foram reduzidas favorecendo o crescimento dos microrganismos em sistemas de tratamento biológico subsequentes.

O reator RPB auxiliou na difusão do ozônio no efluente elevando os resultados de remoção percentual de carga orgânica e cor. Combinando-se com os pontos ótimos obtidos e o catalisador ferro suportado em vermiculita, os resultados de elevação de biodegradabilidade alcançaram valores superiores a muitos trabalhos focados no tratamento do lixiviado de aterro sanitário.

7. Referências Bibliográfica

ABOOD, A. R.; BAO, J. Pretreatment of nonbiodegradable landfill leachate by air stripping coupled with agitation as ammonia stripping and coagulation – flocculation processes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1069–1076, 2013.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólids no Brasil 2016. v. 91, p. 399–404, 2017.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A. New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 32, n. 9, p. 1693–1698, 2012.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N. Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process. **Waste Management**, v. 33, n. 6, p. 1434–1441, 2013.

AGUIAR, A. C.; DE, C. B.; ALMEIDA, C. B. de; ARAÚJO, J. C. P. de; SILVEIRA, L. R. da; MELLO, M. S. de; FILHO, O. M.; GRANJA, S. M.; MENEZES, C. T.; SANTOS, D. M. de J.; OLIVEIRA, H. C.; COELHO, V. V. **Manual de operação de aterros sanitários**Governo do Estado da Bahia, , 2002. .

ALBUQUERQUE, I. R. de; COLUNA, I. M. E. Emissões do Setor de Resíduos. **SEEG**, p. 93, 2018.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. de. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 38–45, 2008.

AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. de; FLORA, R. S. Avaliação da DQO inerte solúvel de lixiviados de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária**, n. 1, p. 1–7, 2006.

AMARAL, S. N.; MARTINS, R. C.; CASTRO, S. S.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Ozonation and perozonation on the biodegradability improvement of a landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 527–533, 2016.

ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. de S.; CERQUEIRA, N.; ESPÍNDOLA, J. C. A.; AMARAL, M. C. S. Distribuição de massa molar em um biorreator com membrana para tratamento de efluente de laticínios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 325–334, 2014.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed.

[s.l: s.n.]

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washingtong DC: American Public Health Association, 2005.

AQUINO, S. De. **Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao processo anaeróbico de vinhaça**. 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

ARARAS, E. M.; FREDERICO, C.; ALVES, D. C.; PROF, O.; ANTONIO, R.; PAULO, S. **Geoqupimica das águas subterrâneas de um aterro de resíduos sólidos.** 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

ASAITHAMBI, P.; SAJJADI, B.; ABDUL AZIZ, A. R.; DAUD, W. M. A. B. W. Ozone (O3) and sono (US) based advanced oxidation processes for the removal of color, COD and determination of electrical energy from landfill leachate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 442–449, 2017.

BADO, C.; PERCIO, J. E.; LINDINO, C. A. A demanda química de oxigênio: Questionamentos. **Revista Analytica**, v. 62, 2013.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.

BELTRÁN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. 2005. ed. [s.l.] Taylor & Francis e-Library, 2004.

BELTRÀN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. [s.l: s.n.]v. 1

BENEDETTI, S. Avaliação Do Teor De Carbono Orgânico Total Na Qualidade Da Água : Aplicação Na Radiofarmácia. p. 107, 2012.

BOCCHINI, B. **Produção de resíduos sólidos no país cresceu 1,7% em 2015**. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2016-10/producao-de-residuos-solidos-no-pais-cresceu-17-em-2015>. Acesso em: 1 ago. 2017.

BRÁS, I.; FERREIRA, B. S.; SILVA, M. E. Avaliação do efeito da recirculação de lixiviados num aterro sanitário. **Millenium**, v. 2, n. 2, p. 107–117, 2017.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quimica Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BRUSCHI, D. M. **Análise do programa Minas sem Lixões: Contribuição à gestão de resíduos sólidos de Minas Gerais, 2003 - 2010**. 2011. Tese de Mestrado do Programa de pós-graduação em Sustentabilidade Socioeconômica e Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

CALHEIROS, S. R. **Projeto de Lei do Senado Ofício n 858(SF)**, 2015. .

CAMPAGNA, M.; ÇAKMAKCI, M.; YAMAN, F. B.; OZKAYA, B. Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membrane bioreactor and nanofiltration membrane. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 4, p. 866–70, 2013.

CARLESSO, W. M.; RIBEIRO, R.; HOEHNE, L. Tratamento de resíduos a partir de compostagem e vermicompostagem. **Revista Destaques Acadêmicos**, n. 4, p. 105–110, 2011.

CARLEY, K. M.; KAMNEVA, N. Y.; REMINGA, J. Response Surface Methodology 1 CASOS Technical Report School of Computer Science. n. October, 2004a.

CARLEY, K. M.; KAMNEVA, N. Y.; REMINGA, J. Response surface methodology. **CASOS Technical Report**, n. October, p. 1–26, 2004b.

CARLOS, F. S.; SANTOS, B. L.; MARAFON, A. J. .; TEDESCO, M. J. .; CAMARGO, F. A. O. Rendimento e Absorção de Nutrientes pelo Arroz Irrigado. 2014.

CARVALHO, J. X. **Caracterização Físico-Química do Lixiviado de Central de Tratamento de Resíduos e Possíveis Aplicações Agrícolas.** 2015. Tese de Conclusão de Curço. Bacharelado em Engenharia Agrícula e Ambiental. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2015.

CASSINI, A. S.; ALVES, L. R.; TESSARO, I. C. Estudo do aumento da biodegradabilidade de chorume de aterro sanitário. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, p. 1–8, 2014.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. de; DALSASSO, R. L.; ROHERS, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 385–392, 2010.

CATARINO, E.; SILVA, S.; SOUZA, N. M. De. Avaliação e Impácto de Resíduos Sólidos nas redes de Águas Pluviais Urbanas de Brasília, DF, Brasil. **oitavo Forum Internacional de Resíduos Sólidos**, v. 1, 2017.

CAVALCANTI, A. S.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; GUIMARÃES, O. L. C. **Estudo da Aplicação de Processos POAs Combinados como Pré-Tratamento na degradação de ChorumeForum Mabiental da alta Paulista**, 2011. .

CLEMENTINO, M.; NETO, P.; ALENCAR, J. Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev Bras Farm**, v. 89, n. 1, p. 74–80, 2008.

COLARES, L. G. T.; OLIVEIRA, A. G. de M. de; FIGUEIREDO, V. O.; QUINTAES, B. R.; AMORIM, V. R.; MENESCAL, A. **Compostagem de Resíduos Sólidos em Reator: Gestão de Resíduos Sólidos Ogânicos Gerados no Restaurante Universitário da**

Universidade Federal do Rio de JaniroAnais do 8º Forum Internacional de Resíduos Sólidos, 2017. .

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. **Diário Oficial**, 2011.

CÓRDOBA, R. E. **Estudo do sistema de Gerenciamento Integrado de Resíduos de construção e demolição do município de São Carlos - SP**. 2010. Mestrado. Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráuçica e Saneamento. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos, 2010.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 730–734, 2010.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 2. ed. [s.l: s.n.]

DANTAS, L. P.; OLÍMPIO, L. D.; BRAGA, F. R. F.; ABREU, M. do S. C. de; JÚNIOR, F. H. de C. Concepções que integram a recirculação de chorume para a aceleração da decomposição da matéria orgânica. **Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia - CONTECC' 2015**, 2015.

DAS, I.; DENNIS, J. **Normal -Boundary Intersaction: An Alternative Method for Generating Pareto Optimal Points in Multicriteria optimization Problems**. ICASE Repo ed. [s.l: s.n.]

DAS, I.; DENNIS, J. E. Normal-Boundary Intersection: A New Method for Generating the Pareto Surface in Nonlinear Multicriteria Optimization Problems. **SIAM Journal on Optimization**, v. 8, n. 3, p. 631–657, 1998.

DING, W.; ZENG, X.; HU, X.; DENG, Y.; ASCE, M.; HOSSAIN, N.; CHEN, L. Characterization of Dissolved Organic Matter in Mature Leachate during Ammonia Stripping and Two-Stage Aged-Refuse Bioreactor Treatment. v. 144, n. 1, p. 1–7, 2018.

EL OUAER, M.; KALLEL, A.; KASMI, M.; HASSEN, A.; TRABELSI, I. Tunisian landfill leachate treatment using Chlorella sp.: effective factors and microalgae strain performance. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 10, n. 20, 2017.

ELIS, V. R.; ZUQUETTE, L. V. Caracterização Geofísica de Àreas Utilizadas para Disposição de Resíduos Urbanos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 1, n. 32, p. 119–134, 2002.

ERABEE, I. K.; AHSAN, A.; JOSE, B.; MANNIRUZZAMAN, M.; AZIZ, A.; NG, A. W. M.; IDRUS, S.; DAUD, N. N. N. Adsorptive Treatment of Landfill Leachate using

Activated Carbon Modified with Three Different Methods. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 00, n. 1, p. 1–13, 2017.

FERNANDES, A.; CATALAO, E.; CIRIACO, L.; PACHECO, M. J.; LOPES, A. Electrochemical treatment of leachates from sanitary landfills. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, v. 3, n. 3, p. 125–135, 2013.

FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio (Synthesis and characterization of mesoporous vermiculite obtained by. v. 60, p. 205–210, 2014.

FERREIRA, A. L. T. S. **Remoção biológica simultânea de fósforo e nitrogênio de esgoto sanitário em reatores sequenciais em batelada.** 2014. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

FERREIRA, C. F. A.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. de; ITO, A. **Estudo da Distribuição de Peso Molecular da DQO de Lixiviados de Aterro SanitárioV FANTONI - Brasil**, 2004. .

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FOGLER, H. S. Elements of Reaction Engineering. In: **Prentice Hall**. 4. ed. [s.l: s.n.]p. 1080.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. v. 171, p. 54–60, 2009.

FUNASA. **Manual de Bolso de UTI.** Brasília: Departamento de Engenharia de Saúde Pública (Densp), 2009.

GAO, J. L.; OLOIBIRI, V.; CHYS, M.; DE WANDEL, S.; DECOSTERE, B.; AUDENAERT, W.; HE, Y. L.; VAN HULLE, S. W. H. Integration of autotrophic nitrogen removal, ozonation and activated carbon filtration for treatment of landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 281–287, 2015.

GAO, X.-Y.; LIU, L.; HU, M.-L.; XIANG, Y.; CHU, G.-W.; ZOU, H.-K.; SUN, B.-C.; CHEN, J.-F. Numerical simulation for mass transfer characteristics of CO 2 capture in a rotating packed bed. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 68–79, 2016.

GERMIL, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wasterwaters. **Water Science and Technology**, v. 23, p. 1077–1086, 1991.

GHANI, Z. A.; YUSOFF, M. S.; ZAMAN, N. Q.; ZAMRI, M. F. M. A.; ANDAS, J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, v. 62, p. 177–187, 2017.

GKOTSIS, P.; TSILOGEORGIS, J.; ZOUBOULIS, A. Hydraulic performance and fouling characteristics of a membrane sequencing batch reactor (MSBR) for landfill leachate treatment under various operating conditions. 2017.

GOMES, L. P. Avaliação ambiental do tratamento de lixiviado de aterro sanitário combinado ou não com esgoto doméstico. 2016.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; DA ROCHA, C. L. Materiais à base de óxido de ferro para oxidação de compostos presentes no efluente da despolpa do café. **Quimica Nova**, v. 31, n. 7, p. 1636–1640, 2008.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A.; WATER, W. **Ozonation of Water and Waste Water**. 1. ed. Toronto: WILEY-CVH, 2010.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1503–1510, 2012.

GUTIE, C.; SA, A.; GO, A. L.; LEO, M. T. Analysis of parameters for leachate treatment in a greenhouse system. p. 45–53, 2017.

HASSAN, M.; POUS, N.; XIE, B.; COLPRIM, J.; BALAGUER, M. D.; PUIG, S. Bioresource Technology Employing Microbial Electrochemical Technology-driven electro-Fenton oxidation for the removal of recalcitrant organics from sanitary landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 949–956, 2017.

HUANG, H.; LIU, J.; ZHANG, P.; ZHANG, D.; GAO, F. Investigation on the simultaneous removal of fluoride , ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 696–706, 2017a.

HUANG, H.; ZHANG, P.; XIAO, J.; XIAO, D.; GAO, F. Repeatedly using the decomposition product of struvite by ultrasound stripping to remove ammonia nitrogen from landfill leachate. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 622–628, 2017b.

HUDA, N.; RAMAN, A. A.; RAMESH, S. Coagulation-Flocculation Process in Landfill Leachate Treatment : Focus on Coagulants and Coagulants Aid. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering PAPER**, v. 209.012083, 2017.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Trasferência de Calor e Massa**. 7. ed. [s.l.] LTC, 2014.

JAFARI, B.; RAHIMI, M. R.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; MOSLEH, S. CO2capture by amine-based aqueous solution containing atorvastatin functionalized mesocellular silica foam in a counter-current rotating packed bed: Central composite design modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 64–74, 2018.

JOEL, P. Fluxos de Mineralização e Lixiviação de Azoto em Chorume Tratado Aplicado ao Solo. 2015.

JUNG, C.; DENG, Y.; ZHAO, R.; TORRENS, K. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water Research**, v. 108, p. 260–270, 2017.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade Do Pós-Tratamento De Adsorção Em Carvão Ativado Granular E Avaliação Ecotoxicológica**. 2012. Uiversidade Estadual de Londrina, 2012.

KHANZADA, Z. T.; ÖVEZ, S. Microalgae as a sustainable biological system for improving leachate quality. **Energy**, v. 140, p. 757–765, 2017.

KLAUCK, C. R.; BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S. Processos Oxidativos Avançados como Alternativa de Tratamento de Chorume. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 09, n. 1, p. 32–36, 2014.

KOC-JURCZYK, J.; JURCZYK, Ł.; OLSZÓWKA, K. Efficiency of pre-treatment of leachate from minicipal waste dumps by gaseous desorption (Stripping) of ammonia. v. 18, n. 3, p. 125–132, 2017.

KORF, E. P.; COMPARIN, I.; PRIETTO, V. C. D. S.; MARQUES, P. D. Monitoramento e Modelagem dos Recalques de resíduos Sólidos de Diferentes Composições em um Lisímetro de Laboratório. **Revista AIDIS**, v. 9, n. 2, p. 200–211, 2016.

LACERDA, J. G. P. de. **Biodiesel de óleo de fritura via hidroesterificação utilizando vermiculita como catalizador heterogênio.** 2018. Universidade Federal de Campina Grande, 2018.

LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCARDELL, C. S.; VON GUNTEN, U. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, p. 134–148, 2014.

LI, M.; ZENG, Z.; LI, Y.; AROWO, M.; CHEN, J.; MENG, H.; SHAO, L. Treatment of amoxicillin by O3/Fenton process in a rotating packed bed. **Journal of Environmental**

Management, v. 150, p. 404–411, 2015.

LI, M.; ZENG, Z.; LI, Y.; AROWO, M.; CHEN, J.; MENG, H.; SHAO, L.; VAKILABADIA, D. R.; HASSANIA, A. H.; OMRANIA, G.; RAMAVANDIB, B. Catalytic potential of Cu/Mg/Al-chitosan for ozonation of real landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 227–237, 2017.

LIMA, L. S. M. dos S. **Quantificação e Remoção de Substâncias Húmicas em Lixiviados Provenientes de Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2017. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

LIU, Z.; LI, X.; RAO, Z.; HU, F. Treatment of landfill leachate biochemical effluent using the nano-Fe3O4/Na2S2O8system: Oxidation performance, wastewater spectral analysis, and activator characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 159–168, 2018.

LONGATI, A. A.; FERREIRA, W. C.; QUINTÃO, C. M. F.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M. S. Conversão Química de NO e CO sobre catalizadores a Base de òxidos de Cbalto ou de Ferro. v. 37, n. 2, p. 221–225, 2014.

LOURES, C. C. A. **Otimização do processo de cultivo da microalga Chlorella minutissima como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel**. 2016. 2016.

LUO, Y.; LUO, J.-Z.; CHU, G.-W.; ZHAO, Z.-Q.; AROWO, M.; CHEN, J.-F. Investigation of effective interfacial area in a rotating packed bed with structured stainless steel wire mesh packing. **Chemical Engineering Science**, n. April, 2016.

MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, v. 69, p. 250–273, 2017.

MARIA, C.; FERNANDEZ, D. Cenário Mundial Dos Resíduos Sólidos E O Frente À Logística Reversa. **Perspectivas em Gestão & Conhecimento**, v. v. 1, n. 2, n. ISSN: 2236-417X, p. 118–135, 2011.

MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; JACOB-LOPES, E. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MARTINS, L. M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso. **Universidade Federal do Piauí**, p. 1–109, 2011.

MEDEIROS, M. A. C. de. **Caracterização das águas residuárias**. Disponível em:

<http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Apostila te%F3rica ST405.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2017.

MEDEIROS, V. A.; CASTRO, D. E. **Tecnologia de recuperação térmica e energética de resíduos sólidos**. [s.l: s.n.].

MIORIM, M.; MIRANDA, L. A. S. Tratamento Combinado de Lixiviado de Esgoto Sanit[ario por Processo Anaeróbio: Desafios e Oportunidades de Pesquisa. In: VII Forum Internacional de Resíduos Sólidos, Porto Alegre. **Anais**... Porto Alegre: 2016.

MIYAGAWA, L. de J. P. P.; MENDES, T. A. de A.; MARMOS, J. L. Caracterização da contaminação por chorume nos recursos hídricos superficiais no entorno do aterro de resíduos sólidos de Manaus / AM. v. 49, p. 43–49, 2016.

MONTEIRO, J. H. P.; FIGUEIREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO, M. A. F. de; BRITO, J. C. X. de; ALMEIDA, T. P. F. de; MANSUR, G. L. **Manual Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. 8. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2012.

MORAES, D. S.; MIRANDA, L. C. R. Functionalization of Bentonite and Vermiculite after the Creation of Structural Defects through an Acid Leaching Process. v. 29, n. 2, p. 320–327, 2018.

MORAIS, J. L. D. E. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e itegrados com prcessos biológicos tradicionais para o tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. Universidade Federal do Paraná, 2005.

MORAVIA, W. G. Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por Lagoas. p. 179, 2007.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. p. 262, 2010.

MOREIRA, F. A. **Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita**. 2009. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MOREIRA, S.; ANTONIO, J.; MODELO, B.; POSTAL, C. Saturação De Oxigênio Dissolvido Na Água Do Rio Jaguari E Em Córregos. p. 1–10, 2013.

MUCELIN, C. A.; CUNHA, K. de C.; PEREIRA, J. O. **Sistema de Gerenciamento de Resíduos sólidos para pequenas comunidades**. Disponível em: <http://www.sanepar.com.br/sanepar/sanare/v15/sistgerpag48.html>. Acesso em: 20 ago.

2017.

MUKAKA, M. M. A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, n. 3, p. 69–71, 2012.

MUSSA, Z. H.; AL-QAIM, F. F.; OTHMAN, M. R.; ABDULLAH, M. P. Removal of NH3 from leachate by electrochemical oxidation treatment. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, n. 2, p. 394–399, 2018.

MUSSA, Z. H.; OTHMAN, M. R.; ABDULLAH, M. P. Electrochemical oxidation of landfill leachate: Investigation of operational parameters and kinetics using graphite-PVC composite electrode as anode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 5, p. 939–948, 2015.

NASCENTES, A. L.; NASCIMENTO, M. M. P. do; BRASIL, F. da C.; CAMPOS, J. C.; FERREIRA, J. A. Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico - Aspectos operacionais e microbiológicos Materiais e Métodos. **Teccen**, v. 08, n. 1, p. 05–12, 2015.

NAVES, F. L. **Método De Intersecção Normal De Fronteira Por Análise Fatorial Aplicado Ao Tratamento De Efluentes**. 2017. Universidade Federal de Itajubá, 2017.

NAVES, F. L.; DE PAULA, T. I.; BALESTRASSI, P. P.; MOREIRA BRAGA, W. L.; SAWHNEY, R. S.; DE PAIVA, A. P. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 413–439, 2017a.

NAVES, F. L.; DE PAULA, T. I.; BALESTRASSI, P. P.; MOREIRA BRAGA, W. L.; SAWHNEY, R. S.; DE PAIVA, A. P. Multivariate Normal Boundary Intersection based on rotated factor scores: A multiobjective optimization method for methyl orange treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. January 2017, p. 413–439, 2017b.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 27–42, 2010.

NETO, R. A logística reversa como ferramenta para a sustentabilidade: um estudo sobre a importância das cooperativas de reciclagem na gestão dos resíduos sólidos urbanos 81. p. 81–96, 2012.

NOR, S.; ZAKARIA, F.; AZIZ, H. A. Influence of dosage , pH and contact time in Stabilized Landfill Leachate treatment using Ozone / Zirconium Tetrachloride Catalytic Oxidation. v. 040030, 2017.

OH, B. T.; SEO, Y. S.; SUDHAKAR, D.; CHOE, J. H.; LEE, S. M.; PARK, Y. J.;

CHO, M. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O3/H2O2& UV/H2O2). **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 105–110, 2014.

OLIVEIRA, L. H. de. **Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos Vermiculitas modificadas com derivados orgânicos contendo grupo mercaptopropil aplicadas como agentes antimicrobianos**. 2017. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2017.

OLIVEIRA, J. L. F. **Sintese e Caracterização de Cataliadores Baseados em Vermmiculita Modificada co Ferro: Aplicação em Processos do Tipo Foto-Feton**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

OLOIBIRI, V.; CONINCK, S. De; CHYS, M.; DEMEESTERE, K.; HULLE, S. W. H. Van. Chemosphere Characterisation of land fi ll leachate by EEM-PARAFAC-SOM during physical-chemical treatment by coagulation- fl occulation , activated carbon adsorption and ion exchange. **Chemosphere**, v. 186, p. 873–883, 2017.

OLOIBIRI, V.; UFOMBA, I.; CHYS, M.; AUDENAERT, W. T. M.; DEMEESTERE, K.; VAN HULLE, S. W. H. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, v. 43, p. 335–342, 2015.

PATIÑO, A. F. L. **No TitleEliminação do eluente líquido de aterros sanitários a partir de integração energética**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

PEREIRA, A. C. P. **Remediação de Solo Contaminado com Diesel por Processo Oxidativo Avançado Utilzindo Persulfato de Sódio e Diatomita Modificada por Ferro.** 2017. Universidade Federal do Rio Gande do Norte, 2017.

PEREIRA, S. Cultura de microalgas para remoção de azoto de lixiviados de aterro. p. 92, 2016.

PÉREZ, H. J. V. Evaluacion al Sistema alternativo de evaporacion forzada para lixiviados provenientes del batadero a cielo abierto de la ciudade de Es. **Elhigo**, v. 04, p. 20–28, 2014.

PINHO, E. A. da S.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; TORRES, N. H. Bioenergia em Revista: Diálogos. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, n. 2, p. 8–22, 2017.

POHLAND, F. G.; HARPER, S. . **Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills.** [s.l: s.n.]

POSTACCHINI, L.; CIARAPICA, F. E.; BEVILACQUA, M. Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable

chemical alternatives. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1021–1033, 2018.

QIAN, Z.; CHEN, Q.; GROSSMANN, I. E. Optimal synthesis of rotating packed bed reactor. **Computers and Chemical Engineering**, v. 105, p. 152–160, 2017.

QIN, Y.; LUO, S.; GENG, S.; JIAO, W.; LIU, Y. Degradation and mineralization of aniline by O 3 /Fenton process enhanced using high-gravity technology. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, n. 2017, p. 1–7, 2018.

QURESHI, T. I.; KIM, H. T.; KIM, Y. J. **UV-catalytic treatment of municipal solid-waste landfill leachate with hydrogen peroxide and ozone oxidationChinese Journal of Chemical Engineering**, 2002. .

RASOOL, M. A.; TAVAKOLI, B.; CHAIBAKHSH, N.; PENDASHTEH, A. R.; MIRROSHANDEL, A. S. Use of a plant-based coagulant in coagulation-ozonation combined treatment of leachate from a waste dumping site. **Ecological Engineering**, v. 90, p. 431–437, 2016.

REGINA, C.; GIACOBBO, A.; GABRIEL, C.; BASSO, L.; MENEGUZZI, A.; MOURA, A. Environmental Technology & Innovation Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. v. 8, p. 246–255, 2017.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

REQUE, P. T. **Avaliação da biodegradabilidade de lixiviado de aterro sanitário consorciado com esgoto doméstico em um sistema biológico de tratamento de efluentes**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

ROCHA, E. M. R. **Fortaleza 2010**. 2010. Universidade Federal do Ceará, 2010.

RODRIGUES, M. de C. **Tratamento Eletrolítico de lixiviado de Aterro Sanitário**. 2007. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

RUSSO, M. A. T. Faculdade De Ciências E Tecnologia. **Universidade de Coimbra**, v. 1, n. 1, p. 1–196, 2003.

SALLA, J. da S. **Nonopartículas de óxido de manganês e alumínio como catalisadores na ozonização de ácidos humicos.** 2017. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

SALLA, J. S.; SCARATTI, G.; JOSÉ, J.; MOREIRA, R. F. P. M. Modelagem e simulação da ozonização catalítica utiliando nanopartículas de CeO2 e Mn2O3. **XXI Congresso brasileiro de engenharia Química.**, v. 1, n. September, p. 1–5, 2016.

SANTOS, G. G. D. Dos. Análise e Perspectivas de Alternativas de Destinatação dos Resíduos Sólidos Urbanos: O Caso da Incineração e da Disposição em Aterros. p. 1–208, 2011.

SANTOS, R. B.; LIMA, A. K. de C. Análise Comparativa do Biogás: Processo em Biodigestores e de Aterro Sanitário. **Revista Eletrônica de Energia**, v. 6, n. 1, p. 48–57, 2016.

SANTOS, T.; ROVARIS, N. R. S. Cenário brasileiro da gestão dos resíduos sólidos urbanos e coleta seletiva. **Vi Singep**, 2017.

SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; DE SOUZA, A. L.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 2017.

SILVA, F. de C. da; FERREIRA, Vi. F.; SOUZA, M. C. B. V. de. Adapting a domestic microwave oven transesterification reactions for under reflux and clay catalysis. **Quimica Nova**, v. 29, n. 2, p. 376–380, 2006.

SILVA, J. de O. **Avaliação Isolada e Integrada dos Processos de Coagulação-Floculação-Decantação e Foto-Fenton para o Tratamento de Chorume.** 2017. Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

SILVA, V. M.; JÚNIOR, O. G.; SILVA, J. O.; NOSSOL, A. B. S.; SOUSA, R. M. F.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Strategy for Treating a Landfill Leachate by Integration of Physico-Chemical and Photo-Fenton Processes. v. 28, n. 9, p. 1682–1690, 2017.

SIMAB, M.; JAVADI, M. S.; NEZHAD, A. E. Multi-objective programming of pumped-hydro-thermal scheduling problem using normal boundary intersection and VIKOR. **Energy**, v. 143, p. 854–866, 2018.

SIQUEIRA, F. fabrício dos S. **Avaliação das propriedades de nanocompostos de polietileno verde/argila vermiculita para uso na construção civil.** 2016. Universidade Federal do Piauí, 2016.

SITUBA, N. dos S.; SANTANA, P. V. de; MACHADO, A. F. Políticas púbicas para o gerenciamento de resíduos sólidos e o fracasso da gestão municipal em sua aplicabilidade: O caso de Tefé-Amazonas. 2015.

SOARES, A. C. P.; PINHEIROS, C. E. S. C.; SOARES, R. Análise da Eficácia Técnica e Ambiental do Tratamento de Chorume por Osmose Reversa na Central de Tratamento de Residuos de São Gonçalo, RJ. In: Sexto Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade, 1, **Anais**...2017.

SOUTO, G. D. D. B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção

do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). p. 371, 2009.

SOUZA, V. O. De. Gestação de Resíduos Sólidos em uma escola Técnica do Eixo Coureiro-Calçadista no Município de Campina Grande - PR. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 9, n. 5, 2016.

SOUZA, M. A. P. **Importância do Geoprocessamento no Diagnóostico dos Resíduos Sólidos Urbanos**. 2017. Universidade Católica do salvador, 2017.

SPERLING, M. Von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Mina Gerais, 2005.

SUI, Q.; ZHAO, W.; CAO, X.; LU, S.; QIU, Z.; GU, X. Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai , China : Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 99–108, 2017.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A.; NATIONAL, I.; SCIENTIFIQUE, D. R.; TRAITEMENT, L. Landfill leachate treatment with ozone and ozone / hydrogen peroxide systems. v. 140, p. 316–324, 2007.

UEDA, A. C.; RUBILAR, C. S.; JABUR, A. S. Avaliação da Lixiviação de Cromo e Alumínio em Matriz Cimentica Contendo Lodo de Cortume Tratado com Coagulante PGalfa21CA e Sulfato de Aluminio. v. 1, 2017.

UNESP. **Formas de Disposição de Resíduos**. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res13.html>. Acesso em: 22 ago. 2017.

VAKILABADIA, D. R.; HASSANIA, A. H.; OMRANIA, G.; RAMAVANDIB, B. Catalytic potential of Cu/Mg/Al-chitosan for ozonation of real landfill leachate. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 227–237, 2017.

WANG, H.; WANG, Y.; LOU, Z.; ZHU, N.; YUAN, H. The degradation processes of refractory substances in nanofiltration concentrated leachate using micro-ozonation. **Waste Management**, v. 69, p. 274–280, 2017a.

WANG, H. wei; LI, X. yue; HAO, Z. peng; SUN, Y. jie; WANG, Y. nan; LI, W. hua; TSANG, Y. F. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O3, O3/H2O2 and O3/UV). **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 244–251, 2017b.

WANG, J.; LIAO, Z.; IFTHIKAR, J.; SHI, L.; DU, Y.; ZHU, J.; XI, S.; CHEN, Z.; CHEN, Z. Chemosphere Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar /

persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 185, p. 754–763, 2017c.

XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 121, p. 1–17, 2015.

XIE, H.; WANG, S.; QIU, Z.; JIANG, J. Adsorption of NH 4 + -N on Chinese loess: Non-equilibrium and equilibrium investigations. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 46–54, 2017.

XIONG, J.; ZHENG, Z.; YANG, X.; DAI, X.; ZHOU, T.; HE, J.; LUO, X. Recovery of NH3-N from mature leachate via negative pressure steam-stripping pretreatment and its benefits on MBR systems: A pilot scale study. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 918–925, 2018.

YUAN, M. H.; CHEN, Y. H.; TSAI, J. Y.; CHANG, C. Y. Removal of ammonia from wastewater by air stripping process in laboratory and pilot scales using a rotating packed bed at ambient temperature. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 488–495, 2015.

YUAN, Z.; HE, C.; SHI, Q.; XU, C.; LI, Z.; WANG, C.; ZHAO, H.; NI, J. Molecular Insights into the Transformation of Dissolved Organic Matter in Land fi ll Leachate Concentrate during Biodegradation and Coagulation Processes Using ESI FT-ICR MS. 2017.

ZANATTA, R. Reator Biológico Rotatório no Tratamento do Lixiviado de Aterro Sanitário Reator Biológico Rotatório no Tratamento de Lixiviado de Aterros Sanitários. 2016.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 404–411, 2013.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; SUN, B.; CHEN, J.; SHAO, L. Ozonation of phenol with O3/Fe(II) in acidic environment in a rotating packed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 31, p. 10509–10516, 2012a.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; SUN, B.; CHEN, J.; SHAO, L. Ozonation of acidic phenol wastewater with O3/Fe(II) in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 60, p. 1–8, 2012b.

ZHANG, L.; WU, S.; GAO, Y.; SUN, B.; LUO, Y.; ZOU, H.; CHU, G.; CHEN, J. Absorption of SO2with calcium-based solution in a rotating packed bed. **Separation and Purification Technology**, n. November 2017, 2018.

ZHAO, R.; ZHOU, Z.; ZHAO, X.; JING, G. Chemosphere Enhanced Cr (VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 218, p. 458–467, 2019.

ZHONG, H.; TIAN, Y.; YANG, Q.; BRUSSEAU, M. L.; YANG, L.; ZENG, G. Degradation of landfill leachate compounds by persulfate for groundwater remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 399–407, 2017.

ZHOU, X. J.; GUO, W. Q.; YANG, S. S.; REN, N. Q. A rapid and low energy consumption method to decolorize the high concentration triphenylmethane dye wastewater: Operational parameters optimization for the ultrasonic-assisted ozone oxidation process. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 40–47, 2012.

ZHOU, X.; ZHOU, S.; FENG, X. Optimization of the photoelectrocatalytic oxidation of landfill leachate using copper and nitrate co-doped TiO 2 (Ti) by response surface methodology. v. 2, p. 1–18, 2017.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação da DQO em aguas e efluentes por metodo colorimetrico alternativo. **Energia na Agricultura**, v. 20, n. 4, p. 69–82, 2005.