

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANIELLY CRUZ CAMPOS MARTINS

**TRATAMENTO DE SOLUÇÃO MODELO DE ÁCIDO HÚMICO E
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OXIDAÇÃO EM ÁGUA
SUPERCRÍTICA**

MARINGÁ – PR

2017

DANIELLY CRUZ CAMPOS MARTINS

**TRATAMENTO DE SOLUÇÃO MODELO DE ÁCIDO HÚMICO E
LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OXIDAÇÃO EM ÁGUA
SUPERCRÍTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: desenvolvimento de processos (linha de pesquisa: gestão, controle e preservação ambiental)

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares

Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

MARINGÁ – PR

2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

M586t Martins, Danielly Cruz Campos
Tratamento de solução modelo de ácido húmico e
lixiviado de aterro sanitário via oxidação em água
supercrítica / Danielly Cruz Campos Martins. --
Maringá, 2017.
135 f. : il., figs., tab., quadros

Orientador: Pr^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares.
Coorientadora: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Aterro sanitário - Lixiviado. 2. Aterro
sanitário - Solução de ácido húmico. 3. Tratamento
sanitário - Oxidação em água supercrítica (OASC). I.
Tavares, Celia Regia Granhen, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 21.ed.628.5

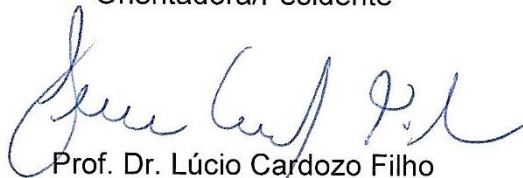
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Danielly Cruz Campos Martins perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 22 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof.ª Dr.ª Célia Regina Granhen Tavares
Orientadora/Pesidente



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientador



Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Membro



Eng.ª Dr.ª Elenice Tavares Abreu
Membro

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, que me sustentou na caminhada até aqui, me capacitando e dando sabedoria em todas as situações.

Aos meus pais, Sérgio e Josy Campos, que investiram em mim, me apoiaram e sustentaram com todo seu amor durante toda minha vida.

Ao meu esposo, William Martins, pelo incentivo, companheirismo, compreensão e cuidados dispensados amorosamente a mim.

Aos demais familiares e amigos, em especial minha irmã, Karen Campos, e minhas companheiras acadêmicas, Paula Viotti e Camila de Paula, por me incentivarem em perseverar nos meus alvos.

Aos professores Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares e Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela orientação, incentivo e confiança dispensados a mim. Por me ensinarem a pensar como pesquisadora, contribuindo com minha formação profissional.

Às minhas amigas e companheiras de laboratório Jaqueline Zotesso, Ana Paula Scandelai e Cássia Bonifácio, pelo exemplo e ensinamentos que contribuíram muito para minha formação profissional e para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica, Igor Numai, por toda dedicação na parte experimental da pesquisa. Você foi essencial para a realização dela.

Aos pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases, em especial Willyan Giufrida e Jéssica Lima, pelo suporte que me deram, tantas vezes, me auxiliando a solucionar os problemas dos equipamentos durante os experimentos, possibilitando a realização desta pesquisa.

Aos técnicos da oficina do Departamento de Engenharia Química, Donizete Frota e Fernando Queiroz, por me socorrerem nas adversidades com o aparato experimental.

Aos servidores do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, Elenice Tavares e Luiz da Silva, pela prestatividade.

Aos colegas Elias Trevisan e Mari Rodrigues pela contribuição nas análises de nitrogênio amoniacal e metais.

À empresa Constroeste Indústria e Comércio Ltda., e aos servidores Eduardo e José, pelo fornecimento do lixiviado e de informações relevantes a presente pesquisa.

Por fim, agradeço ao PEQ e ao Departamento de Engenharia Química da UEM pela utilização de suas estruturas, e à CAPES pelo apoio financeiro.

“Nesta vida não podemos realizar grandes feitos. Podemos apenas fazer pequenas coisas com grande amor.”

(Madre Teresa)

RESUMO

Dentre as diversas consequências do aumento mundial da geração de resíduos tem-se a produção de lixiviado nos aterros sanitários. O lixiviado é um efluente complexo, variável, recalcitrante e potencialmente poluidor. Possui elevadas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, substâncias húmicas (compostas por ácidos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos clorados, nitrogênio amoniacal, sais inorgânicos, metais tóxicos, entre outros contaminantes, além de elevada coloração e odor desagradável. Em vista de suas características potencialmente adversas ao ambiente, esse efluente necessita de tratamento antes de ser lançado aos corpos hídricos receptores, e a oxidação em água supercrítica (OASC), conduzida acima do ponto crítico da água ($P > 22,1$ MPa, $T > 374$ °C), se apresenta como uma alternativa para seu tratamento. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o tratamento da solução modelo de ácido húmico e do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá (PR), utilizando oxidação em água supercrítica, visando à degradação desse efluente e conseqüente melhoria de sua qualidade, para seu enquadramento nas legislações de lançamento. Para tanto, foram realizados experimentos preliminares com a solução de ácido húmico a fim de encontrar, dentre as condições operacionais avaliadas, àquelas que resultariam em uma melhor degradação da matéria orgânica. Os experimentos foram conduzidos a 225 bar, avaliando os tempos espaciais no reator supercrítico de 15, 30, 45 e 60 segundos, e temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C. A partir dessa etapa verificou-se que a eficiência do tratamento aumentou com a elevação do tempo reacional e da temperatura, de maneira que se optou em prosseguir com as condições de tempo espacial de 60 s e temperaturas de 550 e 600 °C para o tratamento do lixiviado. Na segunda etapa, por sua vez, a elevação em 50 °C da temperatura de tratamento promoveu melhora expressiva na qualidade do efluente, de forma a adotar-se a maior temperatura reacional (600 °C), para conduzir os últimos experimentos, avaliando as dosagens de oxigênio em excesso (OE) no sistema reacional. Foram avaliadas as dosagens de OE em 0%, 100 % e 200 %. As melhores eficiências apresentaram-se para o tratamento conduzido com OE 200%, no qual se obteve um lixiviado de elevada qualidade, que se enquadrou em todos os parâmetros analisados às legislações de lançamento, com exceção apenas ao fósforo e nitrogênio amoniacal. O efluente tratado, frente aos ensaios ecotoxicológicos, não apresentou efeitos tóxicos ao crescimento radicular da *Allium cepa* nem à germinação das sementes de *Lactuca sativa*, e apresentou leve toxicidade aos organismos *Vibrio fischeri* e *Artemia salina*. Conclui-se que a tecnologia supercrítica se apresenta promissora para o tratamento de lixiviados gerados em aterros sanitários.

Palavras-chave: Lixiviado. Solução de ácido húmico. Oxidação em água supercrítica (OASC). Tratamento.

ABSTRACT

Among all the consequences caused by an increasing on global waste generations, it is the landfill leachate production. The leachate is a complex effluent with a variable composition, recalcitrant and potentially pollutant. Moreover, it has high organic and inorganic matter contents, humic substances (composed by humic and fulvic acids), chlorinated organic compounds, nitrogen, inorganic salts, toxic metals and others. It also has high color and unpleasant odor. All of its characteristics contributes to its adverse environmental impacts. As a result, the leachate needs to be treated before being released on receiver's water bodies. The supercritical water oxidation (SCWO), which is conducted above the water critical point ($P > 22,1$ MPa, $T > 374$ °C), is an alternative to the effluent treatment. That way, this work aims to evaluate the supercritical water oxidation treatment to a humic acid model solution and leachate produced by Maringá's landfill in order to assess the effluent degradation and to guarantee its disposal under the legislation requirements. The preliminary tests with the synthetic humic acid solution showed the best operational conditions in which the treated effluent had the higher organic matter degradation. The experiments were conducted at 225 bar, and varying the supercritical reactor space time (15, 30, 45 and 60 seconds) and the reactor temperature (400, 450, 500, 550 e 600 °C). Those tests showed an increasing on the treatment efficiency as the space time and temperature increase. That way, the leachate treatment were performed for a space time of 60 seconds and temperature of 550 and 600 °C. For the landfill leachate treatment, a temperature increasing of 50 °C had a great impact on the effluent quality. Consequently, the temperature was kept at 600 °C in order to evaluate the amount of oxygen in excess (OE), 0%, 100 % and 200 %, on the reactional system. The best efficiencies and leachate quality were obtained for the tests with 200 % oxygen in excess, where it achieved the legislation requirements, except for phosphorus and ammoniacal nitrogen analysis. The treated effluent, in front of the ecotoxicological tests, did not show toxic effects to *Allium cepa* root growth, neither to *Lactuca sativa* seeds germination. However, it was slightly toxic to *Vibrio fischeri* and *Artemia salina* organisms. In conclusion, the supercritical technology is promising for the landfill leachate treatment.

Keywords: Leachate. Humic acid solution. Supercritical water oxidation (SCWO). Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Destinação final de RSU (t/dia) no Brasil em 2014.....	19
Figura 2 – Fases do processo de estabilização dos RSU nos aterros sanitários, segundo Pohland e Harper (1985).....	24
Figura 3 – Estrutura proposta para o ácido húmico.....	35
Figura 4 – Oxidação parcial do ciclohexano	36
Figura 5 – Oxidação de estruturas aromáticas alquiladas.....	36
Figura 6 – Efeitos do pH e temperatura na distribuição da amônia livre na água.....	42
Figura 7 – Diagrama de fase da água	49
Figura 8 – Comportamento da densidade e viscosidade da água com a temperatura e pressão	50
Figura 9 – Aparato experimental da oxidação supercrítica	54
Figura 10 – Foto do aparato experimental.....	55
Figura 11 – Tanque de coleta do lixiviado	59
Figura 12 – Preparação dos bulbos da Allium cepa para desenvolvimento radicular....	63
Figura 13 – Preparação das placas de Petri com sementes de Lactuca sativa	64
Figura 14 – Ilustração do equipamento Microtox ® modelo M500.....	65
Figura 15 – Preparo do meio salino para eclosão dos cistos	67
Figura 16 – Placas multiwell em período de exposição	68
Figura 17 – Solução modelo de ácido húmico em concentração 2 g L ⁻¹	73
Figura 18 – Remoções de DQO obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar	75
Figura 19 – Remoções de cor aparente obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar.....	75
Figura 20 – Remoções da concentração de ácido húmico obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar.....	76
Figura 21 – Concentrações e remoções de cor aparente e verdadeira após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos	82
Figura 22 – Aparência da coloração do lixiviado bruto e pós tratamento por OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	83
Figura 23 – Concentração e remoção de turbidez após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	84

Figura 24 – Concentrações e remoções da série de sólidos após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	85
Figura 25 – Concentração e remoção de DQO após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	87
Figura 26 – Concentração e remoção de DBO ₅ após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	88
Figura 27 – Remoção de compostos que absorvem radiação em 254 nm após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos	88
Figura 28 – Concentrações e remoções de nitrito e nitrato após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	90
Figura 29 – Concentração e remoção de nitrogênio amoniacal após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	91
Figura 30 – Concentração e remoção de fósforo total após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	92
Figura 31 – Análise de coliformes termotolerantes do lixiviado bruto e após tratamento por OASC	94
Figura 32 – Remoções dos parâmetros cor aparente e verdadeira, turbidez e série de sólidos.....	100
Figura 33 – Remoções dos parâmetros DQO, DBO ₅ e compostos que absorvem em 254 nm.....	102
Figura 34 – Remoções dos parâmetros nitrogênio amoniacal total, nitrito, nitrato e fósforo total.....	104
Figura 35 - Crescimento radicular das sementes de <i>Lactuca sativa</i> para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%.....	107
Figura 36 – Percentual de germinação com relação ao número de sementes inicial para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%	108
Figura 37 – Crescimento radicular da <i>Allium cepa</i> para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%	109
Figura 38 – Valores de CL _{50-24h} obtidos nos bioensaios com <i>Artemia salina</i> para lixiviados bruto e tratados por OASC com OE 0, 100 e 200%	111

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Procedimentos para proteção ambiental e os impactos mitigados	20
Quadro 2 – Produtos intermediários do processo de degradação dos RSU	22
Quadro 3 – Produtos finais do processo de degradação aeróbia dos RSU	22
Quadro 4 – Resumo das fases de estabilização do aterro sanitário	25
Quadro 5 – Classificação dos processos de separação por membranas	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de lixiviados de aterro sanitário segundo diversos autores..	29
Tabela 2 – Concentração de N-amoniaco em lixiviado de aterro sanitário.....	31
Tabela 3 – Faixa de concentração de metais tóxicos em aterros sanitários.....	32
Tabela 4 – Faixa de concentração dos compostos xenobióticos mais comuns em aterros sanitários.....	33
Tabela 5 – Características do reator supercrítico.....	71
Tabela 6 – Valores de densidade em g cm^{-3} na pressão de 225 bar.....	71
Tabela 7 – Vazões mássicas (g min^{-1}) correspondentes a cada ponto experimental de temperatura e tempo espacial, à pressão constante de 225 bar.....	72
Tabela 8 – Características físico-químicas da solução modelo de ácido húmico utilizada nos ensaios de oxidação em água supercrítica.....	72
Tabela 9 – Características da solução modelo de AH após tratamento por processo oxidativo avançado em pressão 225 bar. Média \pm Desvio Padrão	74
Tabela 10 – Características físico-química e microbiológica do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR).....	79
Tabela 11 – pH do lixiviado bruto e após tratamento.....	81
Tabela 12 – Concentrações de metais totais antes e após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos.....	93
Tabela 13 – Características físico-químicas do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR).....	96
Tabela 14 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) após tratamento em água supercrítica a 225 bar, 600 °C, tempo espacial de 60 s e OE em 0, 100 e 200%	99
Tabela 15 – Valores de $\text{CE}_{50-15\text{min}}$ obtidos nos biotestes com <i>Vibrio fischeri</i> para lixiviados bruto e tratados por OASC com OE 0, 100 e 200%	110
Tabela 16 – Classificação das faixas de toxicidade aguda	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

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

AH – Ácido húmico

AVT – Ácidos voláteis totais

CL50 – Concentração letal mediana

CE50 – Concentração efetiva mediana

CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

NTU – Unidade nefelométrica de turbidez

OASC – Oxidação em água supercrítica

OE – Oxigênio em excesso

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA – Processo oxidativo avançado

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

ST – Sólidos totais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	17
3.2	DISPOSIÇÃO DE RSU EM ATERROS SANITÁRIOS	20
3.3	PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO DOS RSU NO ATERRO SANITÁRIO	21
3.3.1	Degradação aeróbia	22
3.3.2	Degradação anaeróbia	23
3.4	FASES DA ESTABILIZAÇÃO DOS ATERROS SANITÁRIOS	24
3.5	LIXIVIADO NOS ATERROS SANITÁRIOS: GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS	26
3.5.1	Principais parâmetros de caracterização do lixiviado	28
3.5.2	Caracterização do lixiviado	28
3.5.3	Contaminantes do lixiviado	30
3.6	IMPACTOS CAUSADOS PELO LIXIVIADO	36
3.7	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS	37
3.7.1	Tratamentos biológicos	38
3.7.2	Tratamentos físico-químicos	39
3.7.3	Tratamentos por processos oxidativos avançados (POA)	47
3.7.4	Tratamento via oxidação em água supercrítica	48
4	METODOLOGIA	54
4.1	INSTALAÇÕES, APARATO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO	54
4.2	SOLUÇÃO MODELO	56
4.2.1	Preparo da solução modelo	56
4.2.2	Caracterização da solução modelo	56
4.2.3	Tratamento – condições operacionais	57
4.3	LIXIVIADO	58
4.3.1	Área de coleta, coleta e preservação das amostras	58
4.3.2	Caracterização do lixiviado	59
4.3.3	Dosagem de oxidante	69
4.3.4	Dosagem de catalase	69

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS	71
5.1.1	Determinação das vazões utilizadas no processo de oxidação supercrítica	71
5.1.2	Caracterização da solução modelo	72
5.1.3	Tratamento da solução modelo de ácido húmico	73
5.2	TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO SEM OXIDANTE	78
5.2.1	Caracterização do lixiviado	78
5.2.2	Tratamento do lixiviado via oxidação em água supercrítica sem a utilização de oxidante	81
5.2.3	Considerações sobre o tratamento do lixiviado sem a utilização de oxidante	94
5.3	TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO AGENTE OXIDANTE	95
5.3.1	Caracterização do lixiviado	95
5.3.2	Tratamento do lixiviado via oxidação em água supercrítica utilizando oxidante	98
5.3.3	Análise de toxicidade dos efluentes tratados em água supercrítica nas diferentes dosagens de OE	106
5.3.4	Considerações sobre o tratamento do lixiviado utilizando oxidante	112
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	114
	REFERÊNCIAS	116
	ANEXO A	133
	ANEXO B	134

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, em conjunto com o desenvolvimento econômico e a cultura do consumo criada pós-revolução industrial, têm conduzido ao aumento da geração mundial de resíduos. Dentre os métodos de disposição final dos resíduos sólidos urbanos, os aterros sanitários são consolidados como o mais comum, visto que 95% dos resíduos municipais gerados no mundo são a eles enviados.

Nos aterros sanitários, a decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos ocorre por meio de transformações físicas, químicas e biológicas. A degradação da matéria em combinação com a percolação das águas pluviais no leito dos resíduos dispostos no aterro leva à geração do lixiviado.

O lixiviado é um efluente líquido de cor escura, odor desagradável e de alta complexidade e variabilidade, o qual apresenta, de modo geral, altas concentrações de poluentes potencialmente adversos ao ambiente. Possui elevadas quantidades de matéria tanto orgânica quanto inorgânica, substâncias húmicas, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, sais inorgânicos, entre outros, podendo contaminar as águas superficiais e subterrâneas, e contribuir para a poluição do solo, caso não seja devidamente tratado antes de lançado ao ambiente.

Métodos convencionais e não convencionais têm sido aplicados para o tratamento do lixiviado gerado nos aterros, como processos biológicos, coagulação-floculação, adsorção, separação por membranas e processos oxidativos avançados. Contudo, os processos biológicos apresentam limitações no tratamento de lixiviados estabilizados (de baixa biodegradabilidade), enquanto os processos físico-químicos realizam a transferência de fase dos poluentes, gerando resíduos que necessitam de posterior tratamento. Os processos oxidativos avançados, por sua vez, são tecnologias de alto custo de investimento e operacionalização. Ademais, fazendo uso de apenas uma tecnologia não é possível alcançar a completa adequação do lixiviado aos limites impostos pelas legislações de lançamento.

Nesse sentido, o processo de oxidação em água supercrítica (OASC), como método de tratamento de lixiviados gerados nos aterros sanitários, mostra-se promissor, visto o grande potencial da água supercrítica na descontaminação de efluentes orgânicos de difícil degradação.

O processo de oxidação em água supercrítica (OASC) é conduzido em condições operacionais acima do ponto crítico da água, isto é, $P \geq 22,1$ MPa e $T \geq 374$ °C. Nessas condições a água se comporta como um solvente de baixa polaridade, possibilitando o íntimo contato entre os compostos orgânicos e o oxigênio molecular, sem apresentar limitações de transferência de massa, permitindo, assim, a reação entre eles. Além disso, nessas condições a difusividade da água aumenta e sua viscosidade diminui, conduzindo ao aumento das taxas de reação. Dessa forma, os compostos orgânicos podem ser transformados em CO_2 e H_2O em curtos tempos de reação.

Dessa forma, o presente trabalho propôs avaliar o tratamento do lixiviado do aterro sanitário da cidade de Maringá (PR) por processo de oxidação em água supercrítica, a fim de aumentar a qualidade do efluente, enquadrando-o nos limites impostos pelas legislações de lançamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do tratamento da solução modelo de ácido húmico e do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá (PR), por meio de processo de oxidação em água supercrítica, visando à degradação do lixiviado e consequente melhoria de sua qualidade, para seu enquadramento nas legislações de lançamento de efluentes aos corpos hídricos receptores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características físico-químicas e microbiológica do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá (PR);
- Determinar as melhores condições operacionais do tratamento da solução modelo de ácido húmico (temperatura e tempo espacial), utilizando a DQO, cor aparente e concentração de ácido húmico como parâmetros de resposta;
- Nas melhores condições operacionais, aplicar o processo para o tratamento do lixiviado, utilizando diferentes dosagens de oxigênio em excesso e avaliar a qualidade do efluente tratado;
- Avaliar a toxicidade aguda dos efluentes bruto e tratados;
- Determinar se a solução de ácido húmico se apresenta como um bom modelo para representar o lixiviado de aterro sanitário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define os resíduos sólidos na norma NBR 1004:2004 (ABNT, 2004) como:

Resíduos nos estados sólido e semissólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição [...] bem como líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento em rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei 12.305 de 2010) estabelece a classificação dos resíduos sólidos com relação à origem e periculosidade. Quanto à origem podem ser classificados como resíduos: domiciliares, de limpeza urbana, sólidos urbanos, de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, de serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, da construção civil, agrossilvopastoris, de serviços de transporte e de mineração. Quanto à periculosidade, podem ser classificados como perigoso (Classe I) e não perigoso (Classe II), sendo essa última classe subdividida pela NBR 10004:2004 em resíduos sólidos não inertes (Classe II A) e inertes (Classe II B) (ABNT, 2004; BRASIL, 2010).

Dentre os vários tipos de resíduos gerados, os resíduos sólidos urbanos se destacam pela sua alta geração mundial. De acordo com a PNRS (BRASIL, 2010) esses resíduos podem ser subdivididos em resíduos domiciliares e de limpeza pública. O primeiro se refere às atividades domésticas, composto por sobras de alimentos, papéis, embalagens em geral, papel higiênico, fraldas descartáveis e diversos produtos de uso habitual da casa. O segundo, por sua vez é originário da limpeza pública urbana, como varrição das vias públicas, podas de plantas, limpeza das praias, galerias, logradouros, córregos e terrenos, entre outros serviços de limpeza urbana (BRASIL, 2010; CONSONI, 2010a).

A composição e as características dos resíduos sólidos urbanos variam de acordo com fatores demográficos, geográficos, socioeconômicos, culturais e climáticos da região geradora. (MONTEIRO et al, 2001; TELLES, 2010; GIORDANO; BARBOSA FILHO;

CARVALHO, 2011; CAMPOS, 2012). A saber, em períodos chuvosos o teor de umidade dos resíduos aumenta, e no outono eleva-se a quantidade de folhas resultantes da varrição urbana, aumentando o volume de matéria orgânica. Durante as épocas festivas como ano novo, páscoa e natal, a quantidade tanto de embalagens como de matéria orgânica, em especial restos de alimentos, se elevam em função da mudança sazonal dos hábitos alimentares. Juntamente com esses fatores, o aumento do número de habitantes em uma cidade, implica em uma maior geração per capita de resíduos sólidos urbanos em geral. Além disso, quanto maior o poder aquisitivo e o nível cultural dessa população, maior a ocorrência de materiais recicláveis e menor a de matéria orgânica (MONTEIRO et al, 2001).

Embora a composição dos resíduos sólidos urbanos varie de acordo com cada um desses fatores, a maior parcela do mesmo é dada por matéria orgânica. Estima-se que no Brasil a composição gravimétrica média dos resíduos sólidos urbanos seja de 60% de matéria orgânica, 25% de papéis, 3% de vidros, 3% de plásticos, 4% de metais, e 5% de outros compostos (GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2011; CAMPOS, 2012).

De acordo com os dados apresentados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), a geração de RSU no Brasil em 2014 foi de aproximadamente 78,6 milhões de toneladas, o que corresponde à geração per capita de $387,63 \text{ kg.habitante}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$. Dessa totalidade de resíduos gerados, cerca de 71,3 milhões de toneladas foram coletadas, representando 90,7% de todo resíduo sólido urbano gerado no Brasil (ABRELPE, 2015).

Na cidade de Maringá (PR), a geração per capita de RSU, em 2015, foi de $352,05 \text{ kg.habitante}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$, correspondendo também à mesma quantidade de resíduos coletados, visto que a coleta municipal de resíduos apresenta um percentual de abrangência de 100% da área urbana. Isso corresponde a uma média de 376,44 toneladas de resíduos coletados por dia na cidade de Maringá, no ano de 2015 (SNIS, 2017).

Três são as formas mais comuns de disposição final desses RSU coletados: lixões, aterros controlados e aterros sanitários.

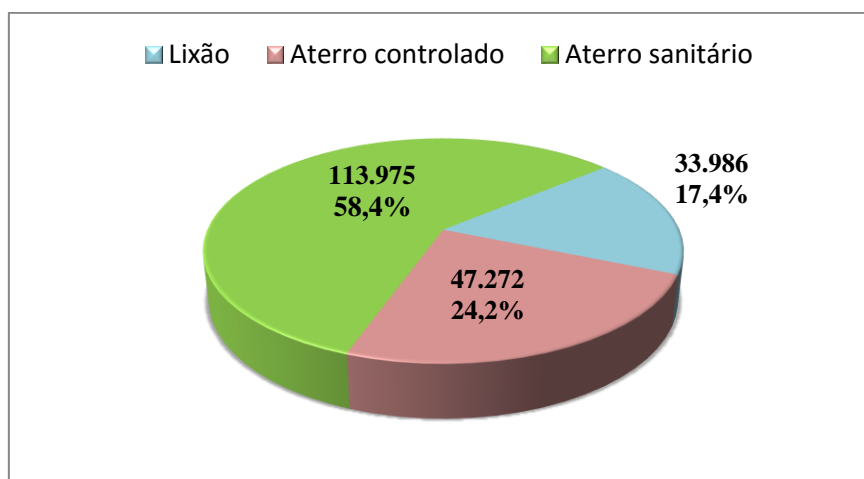
Os lixões são caracterizados pela descarga do RSU a céu aberto, sem medidas preventivas de proteção ao solo, ao ambiente ou à saúde pública. Esses locais de recepção não possuem controle dos resíduos que entram, tampouco das pessoas que acessam o local, e que, por vezes, vivem no mesmo. Esta forma de disposição libera maus odores, contamina solo e águas, tanto superficiais quanto subterrâneas, além de propiciar a

proliferação de vetores de doenças (CONSONI, 2010b), e é proibida pela Legislação Brasileira.

Os aterros controlados, por sua vez, são uma forma de disposição intermediária entre os lixões e aterros sanitários. Não é considerada a maneira de disposição mais adequada, visto que o solo não recebe impermeabilização (comprometendo a qualidade das águas subterrâneas) e inexistem sistemas de coleta e tratamento de líquido percolado e do biogás formados durante a decomposição da matéria orgânica. Entretanto, diferentemente dos lixões, diariamente, ao fim da jornada de trabalho, a pilha de resíduo disposta é recoberta com uma camada de material inerte, de maneira a confinar os resíduos e a evitar a proliferação de vetores de doenças, e incidência de animais (IBGE, 2010; CONSONI, 2010b). Esta é uma forma aceitável de disposição pela Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Já os aterros sanitários são fundamentados em princípios da engenharia e em normas técnicas específicas. É a forma de disposição final em que se tem maior controle dos impactos ambientais por meio da impermeabilização do solo, sistema de drenagem de águas pluviais, sistema de drenagem e tratamento de percolado e gases produzidos na degradação dos resíduos, e recobrimento dos resíduos com material inerte, permitindo um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública (IBGE, 2010; CONSONI, 2010b; TELLES, 2010).

Figura 1 – Destinação final de RSU (t/dia) no Brasil em 2014



Fonte: Adaptado de ABRELPE (2015).

No Brasil, do total de RSU coletados, 17,4% ainda são destinados a lixões, embora a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) tenha estipulado a eliminação e

recuperação de todos eles até agosto de 2014, o que não ocorreu, sendo esse prazo prorrogado para 2020; 24,2% são destinados a aterros controlados e 58,4% são destinados a aterros sanitários (Figura 1) (ABRELPE, 2015).

No município de Maringá (PR), desde 2010, todos os RSU coletados na cidade são encaminhados ao aterro sanitário implantado no interior da *Pedreira Ingá Indústrias e Comercio Ltda.*, o qual funciona sob autorização ambiental do Instituto Ambiental do Paraná (IAP). No ano de 2015, o aterro sanitário recepcionou diariamente cerca de 400 toneladas de resíduos, englobando resíduos domésticos, de varrição, de grandes geradores (estabelecimentos que geram a partir de 50 kg ou 100 L de resíduos por dia) e lodo de ETE (PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ, 2011; SCANDELAI, 2015).

3.2 DISPOSIÇÃO DE RSU EM ATERROS SANITÁRIOS

No Brasil, a disposição dos RSU em aterros sanitários é a prática mais comum dentre as opções disponíveis, uma vez que apresenta viabilidade técnico-econômica dentro da realidade brasileira, e, por meio de suas técnicas de confinamento, mitiga os impactos ambientais causados pelo descarte dos resíduos, como apresentado no Quadro 1 (ZANTA et al, 2006; CASTILHOS JUNIOR; DALSSASSO; ROHERS, 2010).

Quadro 1 – Procedimentos para proteção ambiental e os impactos mitigados
(Continua)

Sistemas e procedimentos de proteção ambiental	Impactos mitigados
Seleção de áreas de implantação do empreendimento adequadas que respeitem condicionantes ambientais para a preservação do meio físico, biológico e antrópico.	Riscos de poluição e contaminação do meio ambiente e prejuízos à saúde pública.
Deposição planejada, ordenada e controlada de resíduos sólidos.	Redução do impacto visual e dispersão de resíduos e partículas pela ação do vento.
Execução de barreiras no entorno da massa de resíduos sólidos confinada visando à redução da geração de lixiviado e a sua contenção.	Redução da taxa de geração de lixiviado e liberação de gases.

Quadro 1– Procedimentos para proteção ambiental e os impactos amenizados
(Conclusão)

Sistemas e procedimentos de proteção ambiental	Impactos mitigados
Confinamento dos resíduos em células sanitárias, ou seja, por meio da compactação dos resíduos e sua cobertura diária com solo ou outro material alternativo.	Redução da proliferação de macrovetores (moscas, mosquitos, roedores, entre outros).
Execução de sistemas de drenagem e tratamento de emissões gasosas e do lixiviado gerado.	Redução do risco de contaminação química e biológica do solo, águas e ar.
Isolamento da área e controle da entrada de pessoas.	Redução de riscos de acidentes e de contaminação direta de pessoas estranhas à operação do aterro sanitário.
Execução de sistemas de drenagem de águas pluviais, temporário e definitivo.	Redução da infiltração de água de chuva e de erosão da superfície e taludes do aterro.
Sistemas de monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.	Controle de riscos de contaminação possibilitando a adoção imediata de plano de remediação caso seja necessário.

Fonte: ZANTA et al (2006).

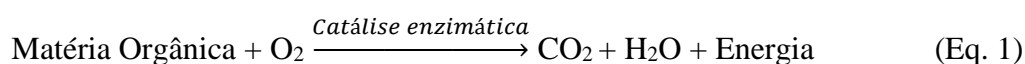
3.3 PROCESSOS DE DECOMPOSIÇÃO DOS RSU NO ATERRO SANITÁRIO

Os resíduos sólidos dispostos nos aterros sanitários, sob influência natural da chuva e de microrganismos, passam a sofrer transformações complexas e simultâneas de caráter físico, químico e biológico, resultando em sua decomposição. Nesse processo ocorre a dissolução dos elementos minerais, o carreamento das partículas finas pelo líquido percolado, e a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas (CASTILHOS JUNIOR et al, 2003; BASSANI, 2010).

A degradação biológica dos resíduos urbanos ocorre pela ação de microrganismos heterotróficos, tanto de caráter aeróbio quanto anaeróbio. O processo aeróbio, de curta duração, é limitado pela quantidade de oxigênio aprisionado nas camadas de resíduos, e ocorre pela ação de bactérias, leveduras e fungos. Já o processo anaeróbio, de longa duração, ocorre na ausência de oxigênio, e predominantemente é realizado por bactérias anaeróbias ou facultativas (CASTILHOS JUNIOR et al, 2003; BASSANI, 2010; TELLES, 2010).

3.3.1 Degradação aeróbia

Imediatamente após a cobertura dos resíduos ao final do dia, oxigênio fica confinado nas camadas superiores dos resíduos dispostos, propiciando a ação dos microrganismos aeróbios. De acordo com Castilhos Junior et al. (2003) a matéria orgânica é degradada pelas enzimas hidrolíticas extracelulares excretadas por esses microrganismos, de forma a produzir gás carbônico, água e energia, utilizada para a multiplicação celular dos mesmos, conforme a Equação 1 simplificada que segue:



O processo de degradação aeróbia é consequência de uma série de reações que produzem metabólitos intermediários, como apresentados no Quadro 2, os quais podem resultar em poluição do lixiviado, complexação de metais e promoção de contaminação bacteriana.

Quadro 2 – Produtos intermediários do processo de degradação dos RSU

Natureza da matéria degradada	Principais classes de produtos intermediários
Proteínas	Polipeptídeos, ácidos aminados
Graxas	Ácidos graxos
Hidratos de carbono	Polissacarídeos, açúcares, aldeídos
Hidrocarbonetos	Ácidos graxos, aldeídos

Fonte: CASTILHOS JUNIOR et al (2003).

Da mesma forma, metabólitos finais, como apresentados no Quadro 3, também são produzidos, e podem alterar o pH do meio aquoso, assim como sua capacidade tampão, ocasionar a insolubilização de íons metálicos e formar nitratos e fosfatos, colaboradores da eutrofização do meio aquático (CASTILHOS JUNIOR et al, 2003).

Quadro 3 – Produtos finais do processo de degradação aeróbia dos RSU

Elementos constituintes da matéria orgânica	Produtos finais da biodegradação aeróbia
H	Água (H ₂ O)
C	Gás carbônico (CO ₂), bicarbonatos e carbonatos
N	Nitratos (NO ₃ ⁻)
P	Fosfatos (PO ₄ ³⁻)
S	Sulfatos (SO ₄ ⁻)
Metais	Seus hidróxidos ou carbonatos

Fonte: CASTILHOS JUNIOR et al (2003).

3.3.2 Degradação anaeróbia

A degradação anaeróbia pode ser simplificada em cinco fases sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e oxidação final (WILLIAMS, 2002; CASTILHOS JUNIOR et al, 2003; FLECK, 2003).

A hidrólise consiste na conversão do material orgânico particulado complexo (celulose, proteínas, lipídios, carboidratos, entre outros), pela ação de enzimas hidrolíticas extracelulares, em compostos dissolvidos mais simples (açúcares simples, aminoácidos, glicerol, ácidos carboxílicos de cadeia longa, entre outros), capazes de penetrar no interior das células (CASTILHOS JUNIOR et al, 2003).

Os produtos oriundos da hidrólise, ao penetrarem nas células, são metabolizados pelas bactérias em ácidos orgânicos de cadeias curtas, cetonas, álcoois, amônia, hidrogênio, gás carbônico e sulfeto de hidrogênio, caracterizando a etapa de acidogênese. Nessa etapa os principais ácidos produzidos são o acético, propiônico, butírico e valérico. Esses metabólitos são então excretados das células e solubilizados no meio, passando a ser substrato das bactérias acetogênicas. Nessa fase o pH do meio é reduzido a uma faixa de 5,2 a 6,8. (LYBERATOS; SKIADAS, 1999; CASTILHOS JUNIOR et al, 2003; LIMA, 2004).

Na terceira fase, as bactérias acetogênicas oxidam os metabólitos gerados na fase anterior. Como produtos da acetogênese podem ser citados o ácido acético ou acetato, hidrogênio e dióxido de carbono (LYBERATOS; SKIADAS, 1999; WILLIAMS, 2002; FLECK, 2003). A solubilização desses no líquido percolado, em especial o hidrogênio, acarreta na queda do pH do meio aquoso para valores entre 4 e 6. O caráter ácido do meio, por sua vez, auxilia na solubilização de materiais inorgânicos, elevando a concentração de cálcio, ferro, manganês, zinco, e magnésio no percolado. Nessas condições, também é favorecido a formação de gás sulfídrico, amônia, e outros gases causadores de maus odores (WILLIAMS, 2002; CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; FLECK, 2003).

Na metanogênese, por sua vez, os substratos gerados na acetogênese são consumidos pelas bactérias anaeróbias estritas denominadas metanogênicas. Os produtos desta digestão metanogênica são dióxido de carbono (CO₂) e gás metano (CH₄), em proporções aproximadas de 40% e 60%, respectivamente. No entanto, baixas concentrações de gás sulfídrico, indol e mercaptanas também podem ser encontradas nessa quarta fase. O metano, além de resultar da bioconversão dos ácidos orgânicos e seus derivados (como o ácido acético), também pode derivar da conversão microbológica de

hidrogênio e dióxido de carbono. Nessa fase o pH se estabiliza perto da neutralidade (6,8 – 7,2) (WILLIAMS, 2002; LIMA, 2004).

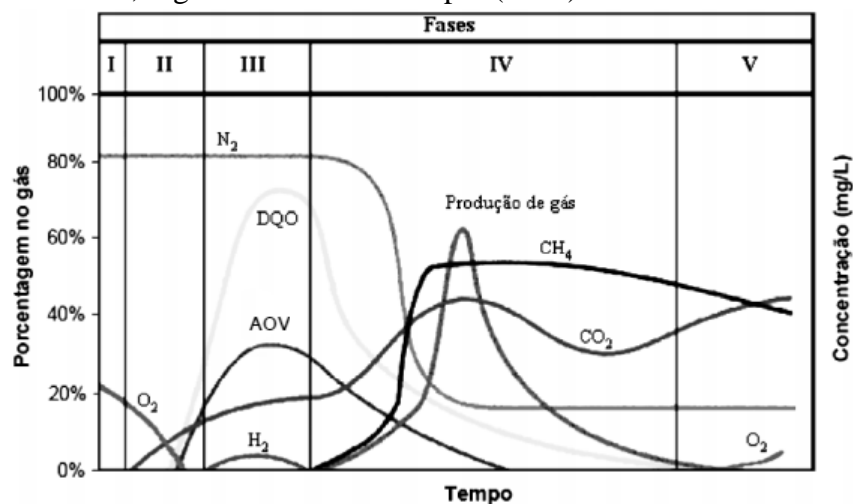
Na última etapa da degradação dos resíduos sólidos, denominada oxidação final ou metânica, microrganismos aeróbios estritos (bactérias metanotróficas) se estabelecem quando na presença de metano e oxigênio molecular, restabelecendo condições aeróbias. Essas bactérias oxidam o metano residual e produzem gás carbônico e água (WILLIAMS, 2002).

3.4 FASES DA ESTABILIZAÇÃO DOS ATERROS SANITÁRIOS

As fases de estabilização dos aterros sanitários por vezes são confundidas ou consideradas equivalentes às fases da decomposição dos resíduos em aterros. Apesar de muitos termos serem semelhantes, enquanto as fases da decomposição dos RSU dizem respeito às etapas de transformação de moléculas complexas em substâncias mais simples, fornecendo energia e nutrientes para as comunidades microbianas, as fases de estabilização dos aterros estão ligadas aos produtos de saída: o biogás e o lixiviado (SOUTO, 2009).

Estudos das etapas de estabilização dos aterros sanitários surgiram no impulsionamento de descrever a sequência de eventos que ocorrem ao longo da vida útil dos aterros. Pohland e Harper (1985) propuseram em seu estudo cinco fases (Figura 2 e Quadro 4), por meio das quais seria possível avaliar a estabilização dos resíduos sólidos no aterro em função do tempo.

Figura 2 – Fases do processo de estabilização dos RSU nos aterros sanitários, segundo Pohland e Harper (1985)



Fonte: Adaptado de MALER (2013)

Nesse modelo, as fases representam a evolução dos resíduos, e a variação da qualidade e quantidade dos lixiviados e gases produzidos são os parâmetros indicativos do nível de estabilização em que o aterro se encontra (Figura 2).

Quadro 4 – Resumo das fases de estabilização do aterro sanitário

Fase	Descrição
I: Ajuste inicial	<ul style="list-style-type: none"> • Disposição inicial dos resíduos nas células do aterro e acúmulo de umidade • Compactação dos resíduos e encerramento das células do aterro • Detecção de mudanças iniciais nos diferentes parâmetros de degradação dos resíduos
II: Transição	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidade de retenção de água nos resíduos é ultrapassada e inicia-se a formação de lixiviado • Transição da condição inicial aeróbia para anaeróbica • Nitratos e sulfatos passam a ser aceptores de elétrons, ao invés do oxigênio • Tendências redutoras do meio são estabelecidas • Aparecimento de metabólitos intermediários, como ácidos graxos orgânicos voláteis (AOV), no lixiviado
III: Formação ácida	<ul style="list-style-type: none"> • Ácidos graxos orgânicos voláteis são predominantes na constituição do lixiviado • Redução do pH, ocasionando mobilização e possível complexação de metais • Consumo de nitrogênio e fósforo para crescimento microbiano • Aparecimento do gás hidrogênio, o qual influi na natureza dos produtos intermediários formados
IV: Fermentação metânica	<ul style="list-style-type: none"> • Conversão dos produtos intermediários formados na fase anterior em metano e dióxido de carbono • Controle do pH pelo tampão bicarbonato • Potenciais de oxirredução atingem os valores mínimos • Nutrientes continuam a ser consumidos • Ocorrência de complexação e precipitação de metais • Concentração de matéria orgânica no lixiviado diminui e produção de gás aumenta
V: Maturação final	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilização dos componentes orgânicos disponíveis nos resíduos e solubilização no lixiviado • Limitação de nutrientes e do crescimento da biomassa • Queda da produção de gases até cessar • Oxigênio e espécies oxidadas lentamente reaparecem, com correspondente aumento de potencial oxirredução • Degradação lenta dos compostos biorrecalcitrantes, com possível produção de substâncias húmicas capazes de complexar e remobilizar metais tóxicos

Fonte: POHLAND E HARPER (1985).

As fases de estabilização do aterro, assim como as fases de decomposição da matéria orgânica, embora ocorram sequencialmente, também ocorrem simultaneamente, nos diferentes setores e camadas do aterro sanitário. Isto é, os resíduos recém-depositados estarão em fase inicial de estabilização, enquanto as camadas mais profundas e as células já encerradas estarão atingindo as fases finais (LISK, 1991; WILLIAMS, 2002; TELLES, 2010). Ademais, o período de duração de cada fase é influenciado por diversos fatores como as características do resíduo depositado (como composição e tamanho de partícula), umidade do aterro e dos resíduos, temperatura, pH do meio, presença de microrganismos, clima, modo operacional do aterro (aterramento, compactação, recirculação), entre outros (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; WILLIAMS, 2002; TELLES, 2010)

3.5 LIXIVIADO NOS ATERROS SANITÁRIOS: GERAÇÃO E CARACTERÍSTICAS

O lixiviado é definido como efluente líquido gerado como consequência do processo de infiltração e percolação da água através da massa de resíduos nos aterros sanitários (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; LISK, 1991; EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; VADILLO et al., 1999; CHRISTENSEN et al., 2001; TATSI; ZOUBOULIS, 2002; RENOUE et al., 2008).

A água tem como fonte principal a precipitação, seguida de águas de escoamento superficial, que atravessam a cobertura do aterro, a água oriunda da umidade inicial do resíduo, que é extraída com a compressão e compactação do lixo, e, em menor proporção, a massa líquida formada no processo de decomposição da matéria devido à atividade microbiana (EL-FADEL; FINFIKAKIS; LECKIE, 1997). Ao percolar a massa de resíduos, a água carrega e solubiliza compostos orgânicos e inorgânicos, provenientes do próprio resíduo ou formados a partir de processos físicos, químicos e biológicos, inerentes à degradação do mesmo, formando, assim, o lixiviado, um líquido escuro e malcheiroso (GOMES et al., 2006; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a; LANGE; AMARAL, 2009; GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2011; KATTEL; TRAPIDO; DULOVA, 2016).

A quantidade de lixiviado gerado nos aterros é limitada por fatores como, fluxo de água que percola os resíduos, condições climáticas, características dos resíduos depositados (em especial sua umidade), e nível de compactação do aterro, uma vez que quanto mais compactado os resíduos, menor a taxa de infiltração, (LEMA, MENDEZ,

BLAZQUEZ, 1988; LISK, 1991; EL-FADEL; FINFIKAKIS; LECKIE, 1997; TATSI; ZOUBOULIS, 2002; LANGE; AMARAL, 2009; GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2011).

A qualidade do lixiviado, por sua vez, é influenciada pela decomposição biológica, física e química dos resíduos. A decomposição biológica resulta em produtos do metabolismo microbiano, enquanto a decomposição física envolve tanto as mudanças estruturais da matéria, quanto processos de sorção e difusão. Já a decomposição química é expressa em mudança de pH, e produtos de reações como oxidação, redução, dissolução, precipitação e complexação que ocorrem no meio aquoso (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995; EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1997; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008).

A constituição do lixiviado, portanto, varia significativamente de um local para o outro e até mesmo em um mesmo local de geração, e é dependente de vários fatores, dentre os quais podem ser ressaltados os quatro grupos principais (LISK, 1991; BAIG et al., 1999, CHRISTENSEN et al., 2001, BRITO, 2013):

- Fatores referentes aos resíduos: composição, tamanho de partícula, densidade e teor de umidade inicial;
- Fator de decomposição: fase de biodegradação que o resíduo se encontra;
- Fatores climatológicos: precipitação pluviométrica anual, escoamento superficial, temperatura e demais aspectos correlacionados às estações do ano;
- Fatores relativos ao sistema operacional: pré-tratamento do resíduo, processo de compactação, profundidade do aterro, e idade do aterro.

Apesar dessa variabilidade, os poluentes comumente encontrados no lixiviado são: matéria orgânica dissolvida e coloidal, como ácidos graxos voláteis, substâncias húmicas, substâncias fúlvicas, e outros compostos recalcitrantes; compostos inorgânicos como Ca^+ , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , P , NH_4^+ , Fe , Mn , Cl^- , SO_4^{2+} , HCO_3^- ; metais tóxicos como Cd , Cr , Cu , Pb , Ni , Zn , e compostos xenobióticos como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, aldeídos, cetonas e alifáticos clorados (CHIAN, 1977; HARMSSEN, 1983; LO, 1996; CHRISTENSEN et al., 2001; TATSI; ZOUBOULIS, 2002; DENG; ENGLEHARDT, 2006; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008, PRIMO; RIVERA; ORTIZ, 2008; RENOUE et al., 2008, ZHANG et al., 2016).

3.5.1 Principais parâmetros de caracterização do lixiviado

Os principais parâmetros utilizados na caracterização do lixiviado são: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio total, nitrogênio amoniacal (N-NH₃), série de sólidos, e metais tóxicos (GOMES et al., 2006; RENOUE et al., 2008; ZIYANG et al., 2009). No entanto, outros parâmetros como cor, turbidez, condutividade específica, alcalinidade, nitrogênio orgânico, nitrato, nitrito, fósforo total, cloretos, sulfatos, sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, entre outros, também são encontrados na literatura, a exemplo de El-Fadel, Findikakis e Leckie. (1997), Kjeldsen et al. (2002), Bila et al. (2005), Chemlal et al. (2014), Amor et al. (2015) e Silva et al. (2015).

Algumas substâncias tóxicas presentes no lixiviado, por se apresentam em pequenas quantidades, são dificilmente detectadas por meio de análises físico-químicas. Contudo, essas substâncias, mesmo em baixas concentrações, podem causar grandes impactos ao ambiente. Em vista disso, com o intuito de detectar indiretamente a presença das substâncias tóxicas no efluente, menos comumente, são realizadas análises de toxicidade do lixiviado por meio de bioensaios ecotoxicológicos (CHRISTENSEN; COSSU; STEGMANN, 1992; TIGINI; PRIGIONE; VARESE, 2014). Para estes testes são utilizados organismos como bactéria fotoluminescente (*Vibrio fischeri*), hortaliças (*Lactuca sativa L.* e *Allium cepa L.*), microcrustáceos (*Daphnia sp.*, *Ceriodaphnia dubia Richard*), algas verdes (*Pseudokirchneriella subcapitata*), plantas dicotiledôneas (*Cucumis savitus L.* e *Lepidium savitum L.*), entre outros, a fim de avaliar o efeito tóxico causado aos níveis tróficos testados (KJEDSEN et al., 2002; RENOUE et al., 2008; TIGINI; PRIGIONE; VARESE, 2014; KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015).

3.5.2 Caracterização do lixiviado

Muitos estudos referentes à caracterização dos lixiviados de aterros sanitários do Brasil e do mundo são encontrados na literatura. Autores como Tatsi e Zouboulis (2002), Kurniawan, Lo e Chan (2006b), Öman e Junestedt (2008), Kulikowska e Klimiuk (2008), Al-Wabel et al. (2011), Pedroso (2012), Scandelai (2015), Brennan et al. (2015) e Abd El-Salam e Abu-Zuid (2015), apresentaram em seus trabalhos faixas características dos parâmetros físico-químicos dos lixiviados gerados nos aterros sanitários de suas cidades ou países, os quais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização de lixiviados de aterro sanitário segundo diversos autores

Parâmetro	Tatsi e Zouboulis (2002)	Kurniawan, Lo, Chan (2006b)	Öman e Junestedt, (2008)	Kulikowska e Klimiuk (2008)	Al-Wabel et al. (2011)	Pedroso (2012) e Scandelai (2015)	Brennan et al. (2015)	Abd El-Salam, Abu-Zuid (2015)
	Thessaloniki (Grécia)	Hong Kong (China)	12 aterros (Suécia)	Wysieka (Polónia)	Riyadh (Arábia Saudita)	Maringá (Brasil)	48 aterros (Irlanda)	Alexandria (Egito)
pH	4,9-8,8	7,81-8,01	6,4-8,5	7,29-8,61	5,94-6,32	6,49-8,14	6,8-8,5	7,0-7,8
Condutiv. especif. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-	9.990-12.530	2.300-27.300	-	42.500-58.300	125,5	2.606-28.430	35.260-42.857
Alcalinidade (mg L^{-1})	923-26.200	11.668-12.986	-	-	-	1.520	10-9.682	-
Cor (mg Pt-Co L^{-1})	955-20.000	-	-	-	-	1.000-11.500	-	-
Sólidos Totais (mg L^{-1})	3.100-77.000	-	-	-	-	4.000-50.700	-	-
COT (mg L^{-1})	-	2.316-2.590	49-490	-	-	-	-	-
DQO (mg L^{-1})	685-115.000	7.622-8.000	250-1.300	580-1.821	13.900-22.350	1.629-23.727	190-7.160	12.850-16.350
DBO (mg L^{-1})	50-80.795	565-700	4-110	76-701	-	505-3.750	6-984	9.620-11.700
Nitrogênio total (mg L^{-1})	-	-	54-865	95-401	-	-	120-4.027	382-954
Nitrogênio Amoniacal (mg L^{-1})	39-10.250	2.390-2.620	4,2-870	66-364	-	1.060-2.860	-	190-410
Nitrito (NO^{-2}) (mg L^{-1})	-	-	-	-	-	140	-	-
Nitrato (NO^{-3}) (mg L^{-1})	2,5-840	18-21	-	-	ND	44	-	0,36-2,9
Cloretos (mg L^{-1})	580-10.100	-	360-4.900	490-1.190	5.503-11.538	-	130-2.620	9.500-16.250
Sulfatos (mg L^{-1})	55-2.500	-	22-650	98-374	980,6-1.944,1	-	7,2-1.950	298-720
Fósforo total (mg L^{-1})	1,27-655	-	0,13-4,0	1,4-15,7	-	0,06	-	-
Ferro (mg L^{-1})	0,11-160	-	-	-	134,44-190,22	0,21-12,283	-	-
Manganês (mg L^{-1})	0,05-16,2	-	-	-	9,25-13,14	0-18,195	-	-
Alumínio (mg L^{-1})	-	-	-	-	-	0-7,451	-	-
Cádmio (mg L^{-1})	ND-6,5	-	-	0,022-0,13	ND	ND-0,018	0,0001-0,0074	-
Cromo (mg L^{-1})	0,01-3,7	-	-	0,05-0,08	0,21-0,336	0-0,0231	0,028-1,436	-
Cobre (mg L^{-1})	0,1-6,0	-	-	0,01-0,09	0,124-0,246	0-4	0,003-2,423	-
Chumbo (mg L^{-1})	ND-2,1	-	-	ND-1,84	ND	0,004-0,803	0,0006-1,047	-
Mercúrio (mg L^{-1})	-	-	-	ND-0,017	-	1,989-45,339	0,00002-0,00205	-
Níquel (mg L^{-1})	0,08-7,8	-	-	ND-0,07	0,384-0,718	0,036-0,276	0,01-0,661	-
Zinco (mg L^{-1})	0,07-36,0	-	-	0,22-0,435	0,11-0,226	0,03-0,347	0,01-7,639	-

Fonte: Elaborado pela autora. **Nota:** ND – Não detectado

Ao analisar os dados, observa-se que a qualidade do lixiviado é muito variável de uma localidade para a outra, e até mesmo em uma mesma localidade, não sendo possível definir um lixiviado típico, uma vez que sua composição pode variar conforme os fatores já citados anteriormente (item 3.5).

3.5.3 Contaminantes do lixiviado

Os lixiviados gerados nos aterros sanitários, como mencionado anteriormente, possuem grandes quantidades de matéria orgânica de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas, assim como apresentam nitrogênio amoniacal, metais tóxicos, compostos xenobióticos, entre outros. Esses compostos são poluentes ao ambiente, capazes de, além de contaminar o solo e os lençóis freáticos, acelerar a eutrofização e a depleção de oxigênio nos corpos hídricos, e intoxicar organismos vivos presentes nas águas superficiais (RENOU et al., 2008; PI et al., 2009).

Os compostos tóxicos são aqueles que se apresentam nocivos aos seres vivos, os quais sua toxicidade depende tanto de sua natureza, quanto de sua concentração e disponibilidade (ALKALAY et al., 1998). Dentre os compostos tóxicos presentes no lixiviado podem ser citados a amônia, os metais tóxicos, hidrocarbonetos aromáticos, compostos orgânicos halogenados, entre outros (LISK, 1991, CAMARGO, 2012).

Os compostos recalcitrantes, por sua vez, são aqueles de difícil degradação, geralmente substâncias de estruturas complexas e de elevada massa molecular, como o caso das substâncias húmicas e de alguns compostos orgânicos solúveis os quais são produtos finais da degradação (HARMSSEN, 1983; CAMPOS; YOKOYAMA; ARAUJO, 2011). A dificuldade à biodegradação dos compostos por parte dos microrganismos, os quais são os principais agentes degradantes e recicladores dos nutrientes, pode ocorrer devido a fatores como (SILVA, 2002):

- a) A substância apresentar estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- b) Desempenhar ação tóxica sobre a microflora ou inativar as enzimas responsáveis pelo metabolismo celular;
- c) A partir de complexação ou interação com elementos ou compostos químicos, a substância torna-se pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização.

Diferentemente dos compostos tóxicos, os recalcitrantes não dependem de sua concentração para afetar o processo biológico (ALKALAY et al., 1998).

3.5.3.1 Nitrogênio Amoniacal

O lixiviado de aterro sanitário possui várias substâncias potencialmente tóxicas, dentre as quais o nitrogênio em sua forma amoniacal se destaca, geralmente se apresentando em altas concentrações (Tabela 2). Ele pode ser encontrado nas formas de gás amônia (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+) em proporções variadas, dependendo do potencial hidrogeniônico do meio (POVINELI; ALÉM SOBRINHO, 2009; CAMARGO, 2012). A concentração desse composto, de acordo com Christensen et al. (2001) e Kjeldsen et al. (2002), diferentemente da DQO, não possui tendência de diminuir significativamente com o tempo de estabilização do aterro.

Tabela 2 – Concentração de N-amoniacal em lixiviado de aterro sanitário

Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	Referências
741	Ehrig, 1983
50-2.200	Christensen et al., 2001
750-800	Bila et al., 2005
2.390-2.620	Kurniawan, Lo, Chan, 2006b
1.800-2.350	Primo, Rivero, Ortiz, 2008
388-1.445	Cotman e Gotvajn, 2010
1.060-2.860	Pedroso, 2012
3.864	Silva et al., 2013
1.740	Raga et al., 2015
1.727	Del Moro et al., 2016
339	Kaur, Mor, Ravindra, 2016

Fonte: Elaborado pela autora.

O lixiviado quando rico em nitrogênio amoniacal, ao ser descartado *in natura* nos corpos receptores pode ocasionar a depleção do oxigênio dissolvido, crescimento de algas e toxicidade à biota do ecossistema aquático. Além disso, exibe ação tóxica tanto às bactérias decompositoras nos tratamentos biológicos, o que ocasiona maus odores, como também para quase todos os animais superiores. (SILVA, 2002; LANGE; AMARAL, 2009).

Por seu alto potencial tóxico e conseqüente inibição dos principais processos de tratamento de efluente, geralmente é necessária a realização de pré-tratamento do lixiviado para a remoção de nitrogênio amoniacal, anteriormente à aplicação de processos para a remoção dos demais contaminantes (LI; ZHAO, 2001; CAMARGO, 2012)

3.5.3.2 Metais tóxicos

Os lixiviados de diferentes aterros sanitários apresentam grandes variações entre si quanto às concentrações dos metais tóxicos. Estas concentrações, no entanto, de maneira geral são baixas, como apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Faixa de concentração de metais tóxicos em aterros sanitários

Metais tóxicos	Faixa de concentração (mg.L⁻¹)
Arsênio (As)	0,01-1
Cádmio (Cd)	0,0001-0,4
Chumbo (Pb)	0,001-5
Cobalto (Co)	0,005-1,5
Cobre (Cu)	0,005-10
Cromo (Cr)	0,02-1,5
Mercúrio (Hg)	0,00005-0,16
Níquel (Ni)	0,015-13
Zinco (Zn)	0,03-1000

Fonte: CHRISTENSEN et al. (2001)

Na formação ácida o potencial hidrogeniônico se apresenta baixo, de forma que as concentrações de metais tóxicos no lixiviado são encontradas maiores do que na fase de fermentação metanogênica. Isso ocorre uma vez que a condição ácida favorece a solubilização dos íons metálicos através de reações de complexação com compostos não metálicos, como cloretos, fosfatos, sulfatos, nitrogênio, ácidos húmicos e aminoácidos, o que facilita o seu transporte no lixiviado. Com o decorrer da estabilização do aterro, no entanto, ocorre o aumento do potencial hidrogeniônico, ocasionando a precipitação dos metais a partir de sua associação com sulfetos e carbonatos (KJELDTSEN et al., 2002; CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; EDUARDO, 2007; LANGE; AMARAL, 2009).

Os metais tóxicos, mesmo em pequenas quantidades podem ser altamente tóxicos, e podem atuar como inibidores da etapa da metanogênese (ALKALAY et al., 1998).

3.5.3.3 Compostos xenobióticos

Essa categoria de contaminantes, segundo Brown e Donnelly (1988) e Brito (2013) são altamente recalcitrantes e por vezes podem representar risco de toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade, conferindo grande risco à saúde.

O número de compostos xenobióticos conhecidos nos lixiviados de aterros sanitários ultrapassa 1000 produtos químicos orgânicos (CHRISTENSEN et al., 2001). Dentre esses compostos encontrados, os mais comuns são listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Faixa de concentração dos compostos xenobióticos mais comuns em aterros sanitários

Composto	Faixa de concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i>	
Benzeno	0,2-1630
Tolueno	1,0-12300
Xileno	0,8-3500
Etilbenzeno	1,0-1280
Trimetilbenzeno	0,3-250
Naftaleno	0,1-260
<i>Hidrocarbonetos Halogenados</i>	
Clorobenzeno	0,1-110
1,2-Diclorobenzeno	0,1-32
1,4-Diclorobenzeno	0,1-16
1,1,1-tricloroetano	0,1-3810
Tricloroetileno	0,05-750
Tetracloroetileno	0,01-250
Cloreto de metileno	1,0-64
Clorofórmio	1,0-70
<i>Fenóis</i>	
Fenol	0,6-1200
Cresol	1,0-2100
<i>Pesticidas</i>	
Atrazina	0,16
Glifosato	1,7-27
Lindano	0,025-0,95
<i>Outro</i>	
Acetona	6-4400

Fonte: CHRISTENSEN et al. (2001); KJELDSEN et al. (2002).

Dos compostos xenobióticos mais comuns, os que são encontrados em maiores concentrações são os hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xileno, os fenóis e a acetona. No entanto, grande amplitude de concentrações é observada, o que pode ser reflexo da tecnologia de disposição, composição e idade do resíduo disposto nos diferentes aterros sanitários (CHRISTENSEN et al., 2001; KJELDSEN et al., 2002).

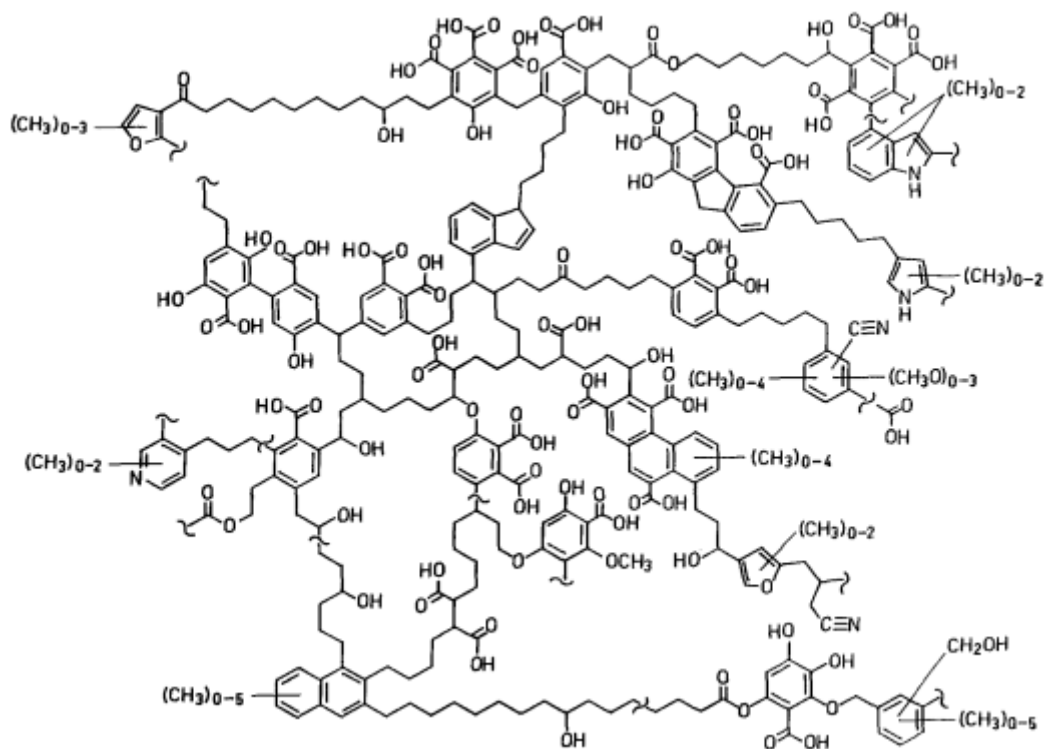
3.5.3.4 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas são macromoléculas orgânicas recalcitrantes, complexas e de alto peso molecular resultantes da biodegradação da matéria orgânica. Apresentam estrutura heterogênea composta por carbono, oxigênio, hidrogênio, e ocasionalmente pequenas quantidades de nitrogênio, fósforo e enxofre (STEVENSON, 1994; JONES, BRYAN, 1998).

As substâncias húmicas não possuem uma estrutura bem definida, visto que sua conformação se altera à medida que ocorrem interações entre seus grupos funcionais (CAMPOS; YOKOYAMA; ARAUJO, 2011; KAWAHIGASHI, 2012). Apesar disso, de modo geral, as estruturas propostas pela literatura apresentam ligações covalentes entre grupos aromáticos e alifáticos, e grupos carboxílicos, fenólicos e alcóxi, além de poderem apresentar, em alguns casos, grupos de ésteres de sulfato e fosfato, semiquinona, hidroquinona e alanina, como apresentado na Figura 3 (JONES, BRYAN, 1998;).

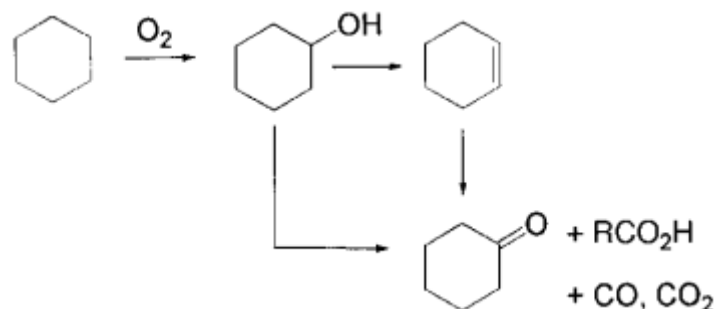
Elas podem ser divididas em três categorias, de acordo com sua solubilidade em meio aquoso:

- Ácidos fúlvicos: apresentam solubilidade em qualquer pH;
- Ácidos húmicos: solúveis em pH acima de 2;
- Huminas: insolúveis em água em qualquer pH.

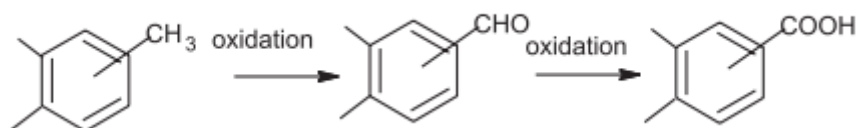
Figura 3 – Estrutura proposta para o ácido húmico

Fonte: SCHULTEN e SCHNITZER (1993).

As substâncias húmicas, juntamente com a presença de ferro e manganês, são as principais responsáveis pela cor do lixiviado, apresentando coloração de amarelo a preto (STEVENSON, 1994; JONES; BRYAN, 1998). Além disso, sua natureza estrutural provê numerosos locais potencialmente favoráveis a ligações com materiais de variadas origens químicas, como íons metálicos, e poluentes diversos como compostos xenobióticos, biocidas, entre outros, promovendo seu transporte ao ambiente. Por serem produtos finais da biodegradação e das rotas oxidativas, as substâncias húmicas podem ser consideradas como moléculas velhas do lixiviado, de forma que sua degradação só é possível mediante utilização de químicos ou outros tratamentos, que não o biológico (JONES; BRYAN, 1998; IVANOVA; SPITELLER, 2016). A oxidação parcial de seus grupos funcionais, como ciclohexanos e estruturas alquiladas (Figura 4 e Figura 5) podem gerar subprodutos de também difícil degradação como os compostos carboxilados; evidenciando a necessidade de estudo de métodos eficazes de tratamento.

Figura 4 – Oxidação parcial do ciclohexano

Fonte: BRÖLL et al. (1999).

Figura 5 – Oxidação de estruturas aromáticas alquiladas

Fonte: FONG et al. (2007).

3.6 IMPACTOS CAUSADOS PELO LIXIVIADO

O lixiviado de aterro sanitário quando lançado ao ambiente *in natura*, pode causar severos danos aos recursos hídricos, ao solo, e à vida dos organismos dependentes desses meios (EL-FADEL; FINDIKAKIS; LECKIE, 1995; KJELDSSEN et al., 2002).

Nas águas superficiais o lixiviado pode reduzir a concentração de oxigênio dissolvido, de forma a transformar o meio aeróbio em anaeróbio. Ainda, pode ocasionar tanto a eutrofização do corpo hídrico, pelo aporte excessivo de nutrientes como fósforo e nitrogênio, como contribuir com a toxicidade do meio, e conseqüente intoxicação e mortandade dos organismos aquáticos pela presença de amônia e metais tóxicos (KJELDSSEN et al., 2002; FLECK, 2003; MAUS; COSTA; RIGHES, 2009).

Quando lançado ao solo, o lixiviado altera sua composição, aumentando a concentração de nutrientes, matéria orgânica, metais tóxicos, e por vezes, alterando de maneira drástica o pH do meio, podendo ocasionar um decréscimo da biomassa microbiana presente no mesmo. (LISK, 1991). Após sua percolação pelas camadas do solo, o lixiviado pode alcançar as águas subterrâneas, e provocar o aumento de sólidos dissolvidos, cloretos, sulfetos, nitratos, dureza, condutividade elétrica, além de concentrações de metais como manganês, ferro, e outros metais tóxicos (ZANONI, 1972;

VASANTHI; KALIAPPAN; SRINIVASARAGHAVAN, 2008; ABD EL-SALAM; ABU-ZUID, 2015; HAN et al., 2016), de modo que o contato com essa água pode ocasionar efeitos deletérios.

Estudos sugerem que alguns compostos químicos comuns aos lixiviados e às águas contaminadas pelo mesmo, como metais, sulfatos, amônia, cloretos e fosfatos, são capazes de alterar as funções do sistema nervoso animal e humano (WRIGHT et al., 2006; NEAL; GUILARTE, 2012; ALIMBA; ONAJOLE; BAKARE, 2015). Alimba, Onajoje e Bakare (2015) mostraram evidências que quando expostos ao conjunto de compostos neurotóxicos constituintes do lixiviado, os ratos apresentaram lesões neurais, neurodegeneração, e necrose neural no cérebro, o que sugere um possível risco também à saúde humana e aos demais animais.

Neal e Guilarte (2012) também estudaram os efeitos da exposição humana a metais como chumbo e manganês, os quais podem ter efeitos neurotóxicos irreversíveis. O chumbo quando exposto às crianças, mesmo em pequenas quantidades, pode resultar em defeitos cognitivos e comportamentais, os quais persistem até a vida adulta, mesmo que essa exposição tenha sido reduzida ou eliminada com o tempo. Em contrapartida, a pessoa exposta ao manganês, quando seus níveis corporais excedem o nível essencial para o funcionamento celular, pode resultar em doença de Parkinson, e afetar negativamente o desenvolvimento neurológico infantil, ou ainda produzir síndrome de perda de memória e mudanças comportamentais, como também apresentado por He, Liu e Zhang (1994), Crossgrove e Zheng (2004) e Wright et al. (2006).

3.7 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

Em vista dos impactos causados pelo lixiviado, e os riscos iminentes à saúde humana e ambiental, é necessária a realização de seu tratamento previamente ao seu descarte no ambiente.

A legislação brasileira abrange os limites dos padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água, assim como a manutenção da qualidade dos recursos hídricos, por meio das Resoluções nº 430 de 2011 (BRASIL, 2011), e nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005), do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), as quais são complementares, a fim de garantir a minimização do impacto ambiental causado pelo descarte de efluentes. No Paraná, a Resolução 070 de 2009 (PARANÁ, 2009) do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA) prevê os padrões de lançamento de efluentes líquidos em corpos

receptores de acordo com a atividade, atuando de forma complementar às demais resoluções.

Por o lixiviado ser um efluente extremamente complexo e variável, não existe um sistema unificado para o tratamento do mesmo (WISZNIOWSKI et al., 2006; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008). Assim, a seleção do tratamento mais adequado depende das características do efluente, dos requisitos legais de lançamento e da viabilidade técnica e econômica (RENOU et al., 2008).

3.7.1 Tratamentos biológicos

De acordo com Tatsi et al. (2003), Renou et al. (2008) e Moravia (2010) o tratamento por processos biológicos é indicado para os lixiviados jovens, os quais apresentam disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis (relação DBO/DQO maiores que 0,5), elevadas concentrações de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular e baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, capazes de serem removidos pelos microrganismos envolvidos nesse processo.

O tratamento biológico tem por objetivo a transformação dos constituintes orgânicos em compostos estáveis, assim como a remoção eficiente de DBO, DQO e nitrogênio amoniacal (FERNANDES et al., 2006).

Os microrganismos que compõem o tratamento biológico são as bactérias, protozoários, fungos e algas, dentre os quais as bactérias são os principais conversores de matéria orgânica (FERNANDES et al., 2006; VON SPERLING, 2014). De acordo com Von Sperling (2014) em condições aeróbias, esses microrganismos transformam a matéria orgânica em gás carbônico, água e biomassa, seja pelo crescimento ou pela reprodução celular; e em condições anaeróbias geram também o metano.

Nas estações de tratamento, os parâmetros como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e tempo de contato entre efluente e microrganismos são assistidos a fim de proporcionar um ambiente favorável ao crescimento dos organismos, e garantir a eficiência da biodegradação (TELLES, 2010; VON SPERLING, 2014).

Os processos biológicos são subdivididos em dois grupos: aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios são constituídos pela comunidade microbiana dependente do oxigênio molecular para decompor a matéria orgânica (bactérias aeróbias e facultativas e protozoários). Nesse processo é possível diminuir parcialmente o nitrogênio amoniacal, quando em baixas concentrações, tanto pela volatilização, quanto pela oxidação desse poluente quando na presença de bactérias específicas, como as *Nitrossomonas* e as

Nitrobacter (MALER, 2013). Como exemplo desses processos tem-se os lodos ativados, lagoas aeradas e filtros biológicos.

Já os processos anaeróbios são aqueles cujos microrganismos degradam a matéria orgânica na ausência de oxigênio molecular, como é o caso das lagoas anaeróbias, reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), e filtro anaeróbio (TELLES, 2010).

Müller et al. (2015) apresentaram em seu estudo dados do monitoramento da eficiência de uma planta de tratamento de lixiviado de aterro sanitário, localizada no sul do Brasil, composta por dois filtros anaeróbios operando paralelamente, e uma série de três lagoas facultativas. A partir dos dados, afirmam que no primeiro ano de operação do aterro, quando o lixiviado era jovem, a planta apresentou elevadas remoções de DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldahl total (NKT) e sólidos totais. No entanto, com o decorrer dos anos, a eficiência do tratamento diminuiu, de maneira que após quatro anos de operação do aterro sanitário as remoções dos parâmetros com o tratamento reduziram de 87% para 35% com respeito à DQO, de 88% para 33% com relação à DBO₅, de 95% para 13% para o nitrogênio amoniacal, e de 84% para 14% para os sólidos totais. O estudo afirma que a perda da eficiência está diretamente ligada às características que o lixiviado do aterro sanitário adquiriu com o passar dos anos, diminuindo sua biodegradabilidade. Isso corrobora com a teoria apresentada por Tatsi et al. (2003), a qual aborda que o tratamento biológico é ineficiente para lixiviados de idade mediana e avançada, que são característicos por suas altas concentrações de compostos biorefratários, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, baixas concentrações de fósforo e altas concentrações de nitrogênio amoniacal, apresentando efeitos inibitórios aos microrganismos essenciais ao processo biológico, características também comuns ao lixiviado estudado por Müller et al. (2015).

Kurniawan et al. (2010) após levantamento bibliográfico de 188 trabalhos, desenvolvidos entre os anos de 1976 e 2010, constataram que nenhum dos tratamentos biológicos são universalmente aplicáveis para remoção de contaminantes do lixiviado de aterro sanitário, sobretudo recalcitrantes.

3.7.2 Tratamentos físico-químicos

Os processos físico-químicos são recomendados para tratamento de lixiviados que possuem em sua composição predominância de matéria orgânica refratária sobre a biodegradável, representada por baixos valores da razão DBO/DQO. Enquadram-se nesse perfil lixiviados designados velhos e de meia-idade, os quais podem também apresentar

altas concentrações de amônia (AMORIM et al., 2009; MORAVIA, 2010), como já exposto anteriormente.

As técnicas de tratamento físico-químico promovem a remoção de sólidos suspensos, partículas coloidais, cor, compostos tóxicos, como os xenobióticos e metais tóxicos, além da degradação ou até mineralização da matéria poluente recalcitrante, como as substâncias húmicas. Pode ser aplicada como tratamento único ou associada como pré e pós-tratamento dos lixiviados (WISZNIOWSKI et al., 2006; RENOUE et al., 2008; MORAVIA, 2010).

Dentre os tratamentos físico-químicos usualmente utilizados com o lixiviado destacam-se a coagulação-floculação-sedimentação, remoção de amônia por arraste de ar ou precipitação química, adsorção e separação por membranas (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006^a; RENOUE et al., 2008)

3.7.2.1 Coagulação-floculação-sedimentação

De acordo com Di Bernardo e Paz (2009) e Eckenfelder (1989) o processo de coagulação-floculação tem como objetivo a remoção das partículas sólidas em suspensão a partir da desestabilização das cargas elétricas das partículas coloidais ou neutralização das moléculas das substâncias húmicas. A desestabilização consiste no fenômeno químico que ocorre por meio da adição de produtos químicos denominados coagulantes, os quais, por intermédio de ligação e adsorção na superfície da partícula, neutralizam suas forças elétricas, anulando as forças repulsivas. O processo de aglomeração dessas partículas, denominado de floculação, por sua vez, caracteriza o fenômeno físico no qual, por meio de um mecanismo de agitação, o contato entre as partículas é facilitado, formando aglomerados maiores passíveis de sedimentação. A primeira etapa ocorre sob agitação rápida, para que haja dispersão do coagulante no meio a ser tratado. Já a segunda etapa é realizada sob agitação branda para proporcionar o encontro entre as partículas, sem ultrapassar a tensão de cisalhamento destas, destruindo os flocos formados.

Os estudos referentes ao processo de coagulação-floculação objetivam a otimização do processo a partir da escolha do coagulante, da determinação das condições operacionais, avaliação do efeito do pH e da necessidade da utilização de floculantes auxiliares. Dentre a gama de coagulantes disponíveis no mercado, os mais comumente utilizados no tratamento de lixiviados são sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico, policloreto de alumínio (PAC) e cloro-sulfato férrico (WISZNIOWSKI et al., 2006; MALER, 2013).

Verma e Kumar (2016) aplicaram o processo de coagulação-floculação como tratamento de uma mistura composta de lixiviado estabilizado de aterro sanitário e efluente municipal na proporção de 1:7. Os autores utilizaram como coagulante 970 mg.L^{-1} de FeCl_3 , e 100 mg.L^{-1} do floculante GGI-g-PAM, em pH 5, sob condições de agitação rápida de 200 rpm por 3 minutos e agitação lenta de 60 rpm por 20 minutos. Como resultado, obtiveram remoções de 79% de DQO, 93% de turbidez, 90% de sólidos suspensos totais e 60% de cor.

Liu et al. (2012) estudaram a otimização do tratamento de lixiviado de baixa biodegradabilidade por processo de coagulação-floculação utilizando três coagulantes a base de ferro: sulfato poliférrico (PFS), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O modelo desenvolvido a partir da metodologia de resposta de superfície apresentou que as condições ótimas ocorreram em pH 6 para 8 g.L^{-1} de PFS, pH 8 para 10 g.L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e pH 7,5 para 12 g.L^{-1} de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nessas condições as remoções de DQO, cor, e ácidos húmicos foram respectivamente 56,38%, 63,38%, e 70,41% para o PFS; 68,65%, 93,31%, e 80,18% para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; e 55,87%, 74,65%, e 53,64% para o coagulante $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Todos os valores obtidos pelo modelo foram confirmados pelos experimentos.

Apesar dos moderados resultados obtidos a partir dos tratamentos de coagulação-floculação, esse processo possui a desvantagem de necessitar de adição de produtos químicos, que podem ser onerosos, e também gerar lodo, formado a partir dos contaminantes do efluente tratado, o qual necessitará de posterior tratamento, aumentando o custo operacional do processo.

3.7.2.2 Remoção de amônia

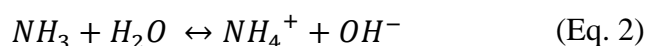
Nas situações em que o lixiviado apresenta altas concentrações de amônia, o processo de remoção desse poluente torna-se interessante e muitas vezes necessário, seja como um pré-tratamento para os processos biológicos que são inibidos pelas altas concentrações desse contaminante, ou como pós-tratamento a outros processos que não removem de forma efetiva o nitrogênio amoniacal.

O processo de arraste da amônia (*stripping*) e a precipitação química são as duas técnicas de tratamento desse poluente que se destacam (BRITO, 2013).

3.7.2.2.1 Processo de arraste de amônia (stripping)

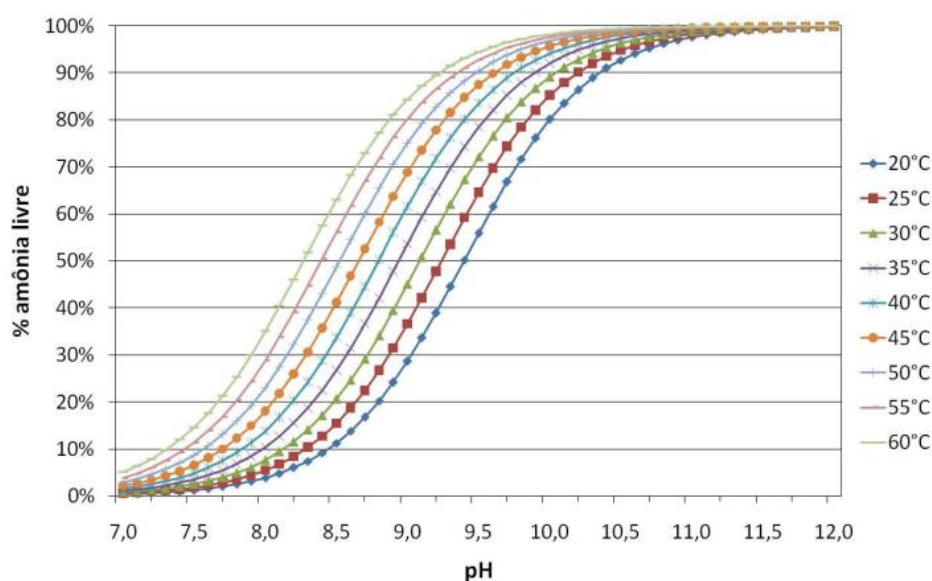
O processo de arraste consiste na remoção da amônia livre (NH_3) presente no meio líquido por intermédio da volatilização através do contato com o ar, seja favorecido por meio de mecanismos de aeração, ou por injeção controlada de ar na solução através de difusores (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988; MALER, 2013).

De acordo com Huang e Shang (2006), o nitrogênio amoniacal em soluções aquosas pode ser encontrado em duas formas distintas: amônia livre (NH_3) ou íon amônio (NH_4^+), as quais apresentam uma dinâmica de equilíbrio de acordo com a Equação 2 (Eq. 2):



A concentração relativa dessas duas espécies dependem tanto do pH quanto da temperatura da solução, como apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Efeitos do pH e temperatura na distribuição da amônia livre na água



Fonte: HOSSAKA (2008).

Quando a solução se encontra a 20 °C e pH 7, apenas íons amônio se fazem presente. No entanto, com o aumento do pH o equilíbrio químico se desloca de forma a favorecer a formação do gás amônia. Nessa temperatura, a partir do pH 11 prevalece a amônia livre dissolvida na solução. Em contrapartida, a solubilidade do gás amônia na água aumenta com o decréscimo da temperatura, e quanto mais solúvel o gás estiver no meio aquoso, maiores quantidades de ar serão requeridas para que a remoção da amônia por arraste ocorra (HUANG; SHANG, 2006; HOSSAKA, 2008).

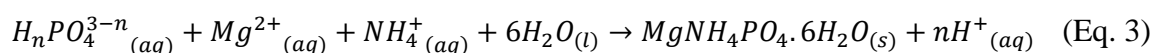
Liu et al. (2015) em seu estudo utilizaram a técnica de *stripping* como pré-tratamento de um processo combinado. Para tanto, realizaram ensaios com 8 L de lixiviado com pH 11, corrigido com hidróxido de sódio, em um sistema aerado com vazão de 40 L.min⁻¹ durante 13 horas. Como resultado, obtiveram 94% de remoção de nitrogênio amoniacal.

Moravia (2007) estudou a remoção de nitrogênio amoniacal pelo arraste de ar, testando sistemas com aeração e agitação (200 rpm), sem e com ajuste de pH para 11,5. Amostras de lixiviado após serem submetidas ao processo durante 24 horas, resultaram em remoções de nitrogênio amoniacal de 73% e 98% sem e com a correção de pH, respectivamente, para os ensaios realizados com a agitação, contra 83% e 99% para os ensaios com aeração, evidenciando que as técnicas testadas são semelhantemente eficientes. O estudo também confirmou que quanto mais alcalina a solução a ser tratada, mais eficaz é o processo.

Embora o processo de remoção de amônia por arraste seja um método de operacionalidade simples, o mesmo possui a desvantagem de necessitar de uso de reagentes químicos para o ajuste de pH, além de muitas vezes apenas transferir de fase o poluente, liberando-o para a atmosfera sem tratamento prévio. No entanto, quando realizado seu tratamento com ácido sulfúrico, pode-se produzir sulfato de amônio, produto esse que possui valor de mercado.

3.7.2.2.2 Precipitação química

Outro tratamento muito utilizado tanto na remoção de nitrogênio amoniacal, quanto de fosfatos, é a precipitação química. Nesse processo os íons amônio e fosfato, dissolvidos no efluente, são convertidos em cristais brancos insolúveis na forma de estruvita (fosfato de amônio e magnésio hexahidratado) de acordo com a reação generalizada apresentada na Equação 3 (DOYLE; PARSONS, 2002; ULUDAG-DEMIRER; DEMIRER; CHEN, 2005; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006a; TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016).



A precipitação desse cristal de baixa solubilidade ocorre quando as concentrações combinadas dos íons de magnésio (Mg²⁺), amônio (NH₄⁺), e ortofosfatos (PO₄³⁻, HPO₄²⁻ e H₂PO₄⁻), em solução, excedem o limite de solubilidade da estruvita (DOYLE;

PARSONS, 2002; HUANG et al., 2014). O processo é controlado pelo pH do meio aquoso, temperatura, condições de saturação da solução e presença de outros íons (ULUDAG-DEMIRER; DEMIRER; CHEN, 2005; KIM et al., 2007; TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016).

Li e Zhao (2001) estudaram a precipitação química da estruvita como pré-tratamento ao processo biológico do lixiviado estabilizado do aterro de Hong Kong. Com 15 minutos de reação, após adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, em razão molar $1 Mg^{2+} : 1 NH_4^+ : 1 PO_4^{3-}$, obtiveram redução de nitrogênio amoniacal de 5618 para 112 $mg.L^{-1}$, equivalente à eficiência de 98%. Todavia, o lixiviado tratado apresentou alta salinidade, causada pelo subproduto da reação, NaCl, potencialmente prejudicial à atividade microbológica do tratamento subsequente.

Di Iaconi et al. (2010) realizaram a precipitação da estruvita como pré-tratamento do lixiviado estabilizado do aterro de Apulia (Itália) utilizando MgO e H_3PO_4 como fontes externas de magnésio e fósforo, respectivamente. Ao realizar a precipitação em pH 9,0, em razão molar $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ de 2:1:1, obtiveram remoção de nitrogênio amoniacal de 95%.

A principal vantagem desse processo é a possibilidade da utilização da estruvita como fertilizante, uma vez que ela é formada a partir dos nutrientes, magnésio, fósforo e nitrogênio e possui propriedades que a valorizam, como sua baixa solubilidade em água, que ocasiona a lenta liberação dos nutrientes no solo (LI; ZHAO, 2003; DI IACONI et al., 2010; TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016). No entanto, esse processo possui a desvantagem de geralmente requerer a adição de sais de magnésio e fosfato, o que conduz a um custo de tratamento elevado e uma concentração final de sais no efluente que pode comprometer tratamentos posteriores (LI; ZHAO, 2001; MALER, 2013; HUANG et al., 2014).

3.7.2.3 Adsorção

A adsorção é outro método físico-químico que pode ser utilizado como tratamento do lixiviado para remoção de contaminantes, indicado principalmente para remoção de compostos dissolvidos (BRITO, 2013). O processo baseia-se na transferência de substâncias presentes na fase líquida (adsorvato) para a superfície do sólido adsorvente, por meio de interações físicas e químicas. É capaz de promover boas remoções de DQO, íons metálicos e nitrogênio amoniacal (FOO; HAMEED, 2009; TURKI et al., 2013).

Dentre os adsorventes utilizados para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, o carvão ativado se destaca (RENOU et al., 2008), visto que é um material carbonáceo de estrutura microporosa, de elevada área superficial composta por um amplo espectro de grupos funcionais, com capacidade de adsorver moléculas poluentes de caráter inorgânico e orgânico contidos no efluente (CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2005; TURKI et al., 2013).

No entanto, adsorventes alternativos também tem sido objeto de estudo para o tratamento de lixiviado, como turfa pré-tratada (HEAVEY, 2003), cinza de estrume de vaca (KAUR; MOR; RAVINDRA, 2016), zeólitas (FERREIRA, 2014; MARTINS; SOUZA; FORESTI, 2016), calcário (FOUL et al., 2009), cinzas volantes (MOHAN; GANDHIMATHI, 2009; GANDHIMATHI et al., 2013), dentre outros.

Dolar, Košutić e Strmecky (2016) obtiveram remoções no lixiviado de 32% de DQO e 7% de turbidez com o pré-tratamento por adsorção realizado com 25 g.L⁻¹ de carvão ativado sob condições operacionais de 200 rpm de agitação, 4 horas de tempo de contato.

Kaur, Mor e Ravindra (2016) estudaram a utilização de cinza de estrume de vaca, com e sem ativação realizada pelo uso de ácido acético, como adsorvente alternativo ao carvão ativado. A partir da utilização da cinza de estrume (sem ativação) obtiveram remoções de 66% de DQO quando o sistema em batelada foi operado na temperatura de 30 °C, pH 8,0, dosagem de 20 g.L⁻¹ e tempo de contato de 120 minutos; enquanto a eficiência do tratamento foi de 79% para as mesmas condições operacionais, com exceção do pH 6,0, quando da utilização de cinzas ativadas de estrume de vaca.

A principal desvantagem da tecnologia de adsorção consiste na necessidade frequente de realizar a regeneração dos adsorventes, ou requerer grandes quantidades do mesmo (RENOU et al., 2008; TURKI et al., 2013), gerando custos ao processo e resíduos finais, no caso da não recuperação do adsorvente.

3.7.2.4 Separação por membranas

Os processos de separação por membranas no tratamento de efluentes visa a retenção de espécies poluentes pela passagem do líquido através de uma membrana semipermeável (WISZNIOWSKI et al., 2006; PERTILE, 2013).

Esses processos são diferenciados pelo tipo de membrana e a força motriz que induz o transporte através da mesma. Aqueles os quais utilizam gradiente de pressão como força motriz, são classificados em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF),

nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas, como mostrado no Quadro 5 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; FORTINO, 2012).

Quadro 5 – Classificação dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz (ΔP)	Material Retido	Material permeado
Microfiltração (MF)	0,5 - 2 atm	Material em suspensão, células, bactérias, protozoários e alguns vírus. Massa molar > 500 kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	1 - 7 atm	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar
Nanofiltração (NF)	5 - 25 atm	Moléculas de massa molar média: $500 < MM < 2000$ Da, como íons divalentes e multivalentes	Água, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose inversa (OI)	15 - 80 atm	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)

Fonte: Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Nesse processo, o gradiente de pressão promove a passagem do líquido através da membrana (permeado), retendo os sólidos com massa molar superior a de corte das membranas (retido). Assim, quanto menor o tamanho das espécies a serem retidas, menor deve ser a porosidade da membrana, e maior a diferença de pressão aplicada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; FORTINO, 2012).

Piatkiewicz, Biemacka e Suchecka (2001) no estudo do polimento do lixiviado utilizaram MF como estágio de pré-filtração, e não obteve retenção significativa, apresentando reduções de DQO entre 25% e 30%.

Em contrapartida, Moravia (2010) em seu trabalho utilizou o processo de separação de membranas como etapa complementar ao processo oxidativo avançado com Fenton. Foram utilizadas unidades experimentais subsequentes de MF/UF (membranas de fibra oca) e NF (membranas tipo espiral). O processo com membranas apresentou rejeições significativas: 99,6% de cor, 99,4% de sólidos totais, 98,4% de DQO e 91,6%

de nitrogênio Kjeldahl total, resultando um efluente final dentro das condições de lançamento, após processo combinado.

O tratamento de efluentes por processos de separação por membranas possui a desvantagem da ocorrência do *fouling* e *biofouling* da membrana, que ocorre a partir do depósito de material orgânico, inorgânico e microbiológico na superfície da membrana e no interior dos poros, diminuindo de forma irreversível o fluxo de permeado. Além disso, por tratar efluentes contaminados, o retido resultante do tratamento possui potencial poluidor e necessita ser tratado (WISZNIOWSKI et al., 2006).

3.7.3 Tratamentos por processos oxidativos avançados (POA)

Para os casos em que os lixiviados apresentem baixa biodegradabilidade e altas concentrações de compostos refratários, os processos oxidativos avançados (POA) são indicados para atuarem como pré-tratamento ao processo biológico ou pós-tratamento para polimento do efluente (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; OULEGO et al., 2016).

Os POA possuem o potencial de produzir radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente reativa e pouco seletiva, que possui capacidade de destruir compostos orgânicos refratários, mineralizando-os a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, ou aumentar a biodegradabilidade dos poluentes pela oxidação parcial desses (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; LANGE et al., 2006).

Os radicais hidroxil podem ser obtidos através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (quando em meio alcalino) e peróxido de hidrogênio, semicondutores, irradiação ultravioleta e ultrassom (MELO et al., 2009; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

Dentre os processos oxidativos avançados estudados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, os mais comuns são aqueles que envolvem O_3/pH alcalino, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (WANG; SMITH; EL-DIN, 2003; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Scandelai (2015) estudou o tratamento de lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados envolvendo O_3 , O_3/TiO_2 (0,5 g $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$) e O_3/ZnO (0,5 g ZnO L^{-1}), em pH bruto, por tempo reacional de 90 minutos. Para os processos conduzidos com O_3 foram obtidas remoções de cor verdadeira, DQO, DBO, carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio amoniacal total (NAT) de 99%, 19%, 97%, 21% e 82%, contra remoções para o tratamento com O_3/TiO_2 de 95%, 24%, 98%, 34%, e 84%,

respectivamente. Já o processo realizado com O_3/ZnO promoveu remoções de 98%, 33%, 98% e 33% e 94% dos parâmetros previamente citados. Embora esses tratamentos tenham apresentado melhorias ao efluente, sua eficiência em relação aos parâmetros relacionados à matéria orgânica foi baixa.

Estudos realizados por Amor et al. (2015) avaliaram os tratamentos de coagulação-floculação, fenton, e o combinado deles. Os autores obtiveram remoção de DQO de 63% tanto para o tratamento de coagulação-floculação (pH 5, dosagem de 2 g L^{-1} de $FeCl_3$), quanto para tratamento com reagente fenton realizado em pH 3, durante 96 horas de reação, com as dosagens de 20 mg L^{-1} de Fe^{3+} e $17,6 \text{ mM}$ de H_2O_2 . Na combinação de ambos os processos essa remoção foi elevada a 89%.

Apesar dos processos oxidativos avançados apresentarem a vantagem de mineralizar os componentes ao invés de transferi-los de fase, esses tratamentos possuem a desvantagem de muitas vezes possuírem alto custo de operação e investimento, poderem apresentar geração de lodo (no caso dos processos com fenton) e formarem produtos de oxidação desconhecidos (ARAUJO, 2008).

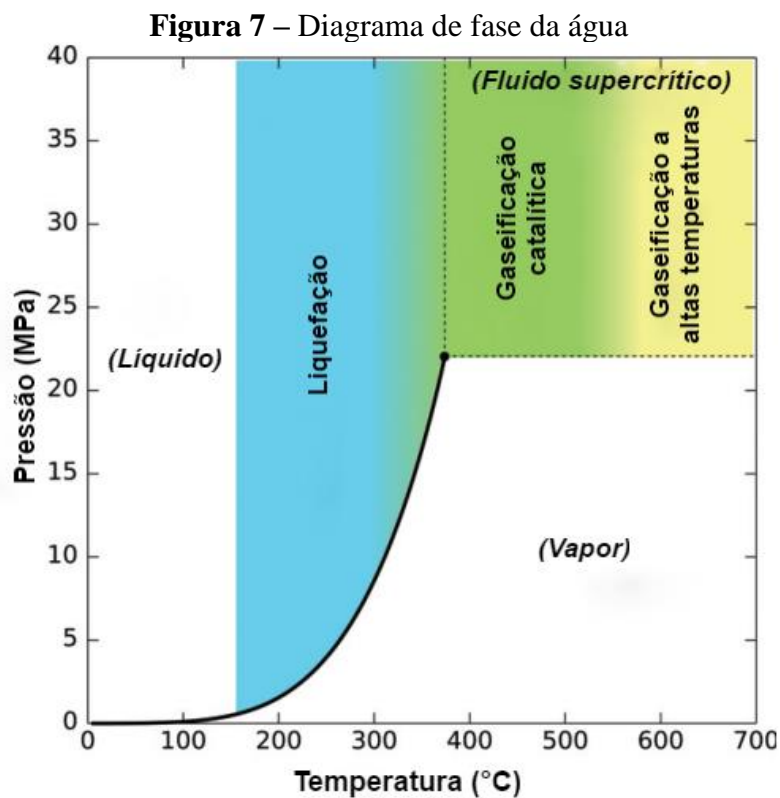
3.7.4 Tratamento via oxidação em água supercrítica

Os tratamentos apresentados anteriormente não são aplicáveis a todos os tipos de lixiviado, e se mostram, em sua maioria, incapazes de serem utilizados como processos únicos. Ademais, podem apresentar altos custos de implantação e operacionalização, além de gerar resíduos que necessitam de tratamentos posteriores, e dificilmente enquadram o efluente tratado aos parâmetros estabelecidos pela legislação. Sendo assim, uma nova tecnologia deve ser estudada a fim de promover o tratamento unificado desse efluente.

Nesse sentido, o processo de oxidação em água supercrítica (OASC) se mostra uma tecnologia com potencial para tratar de forma completa e efetiva o lixiviado de aterro sanitário, haja vista que apresenta eficiente descontaminação de diversos efluentes orgânicos, como citado por Schmieder e Abeln (1999) e Söğüt e Akgün (2007).

A oxidação em água supercrítica é um processo que ocorre a altas temperaturas e pressões, o qual promove a destruição eficiente de uma diversidade de resíduos orgânicos aquosos (SAVAGE, 1999). Esse processo ocorre em condições acima do ponto crítico da água ($T_c \geq 374^\circ\text{C}$, $P_c \geq 22,1 \text{ MPa}$) (BRUNNER, 2009). Nessas condições, a água adquire propriedades únicas que a favorece como meio reacional para a oxidação dos poluentes contidos no lixiviado. Ela se comporta como um fluido de fase única (Figura 7) que

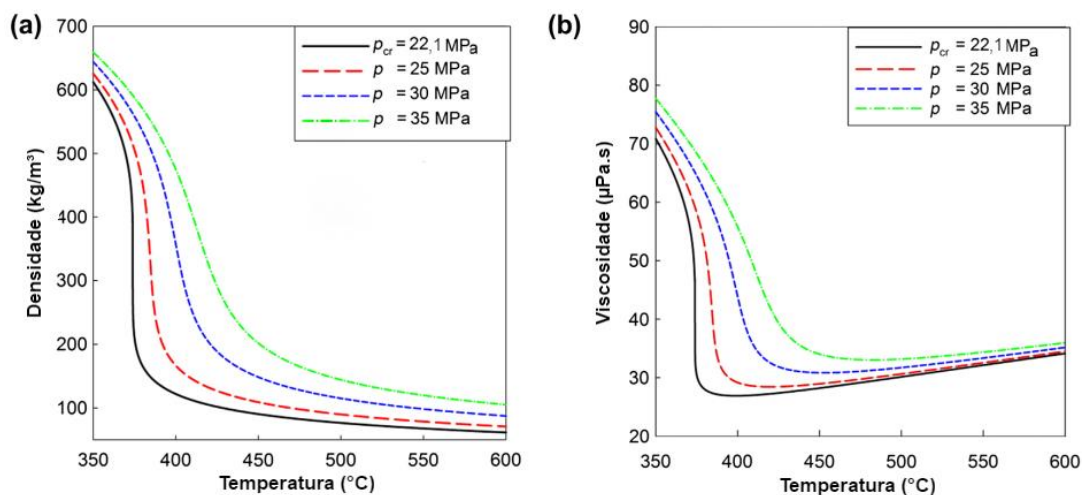
promove a completa miscibilidade do oxigênio molecular e dos compostos orgânicos, permitindo a reação entre eles (COCERO, 2001; MERCADIER et al., 2007; PIORO; MOKRY, 2011).



Fonte: Adaptado de Peterson et al. (2008).

As propriedades físico-químicas da água supercrítica, como densidade, viscosidade e constante dielétrica são muito distintas com relação às condições subcríticas, e sofrem quedas significativas quando próximas ao seu ponto crítico (PIORO; MOKRY, 2011), como apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Comportamento da densidade e viscosidade da água com a temperatura e pressão



(a) Densidade da água em condições sub e supercríticas. (b) Viscosidade da água em condições sub e supercríticas. Fonte: Adaptado de PIORO (2014).

Os baixos valores da densidade na condição supercrítica fazem com que a água se comporte como um gás denso (PETERSON et al., 2008). Além disso, a água supercrítica se comporta como um fluido de baixa viscosidade e alta difusividade, viabilizando a transferência de massa e energia pela eliminação das limitações de transporte (ERKONAK; SÖĞÜT; AKGÜN, 2008).

As propriedades de solvatação da água também são alteradas de maneira extrema no estado supercrítico, uma vez que a constante dielétrica da água passa da faixa de 80, na temperatura ambiente, para 2 no estado supercrítico – valor este próximo à constante do benzeno em temperatura ambiente. Diante disso, suas propriedades de solvatação se assemelham a de um composto orgânico de baixa polaridade, apresentando-se insolúvel aos sais inorgânicos, e completamente miscível aos compostos orgânicos de baixa polaridade e aos gases como N_2 , CO_2 e O_2 (COCERO, 2001).

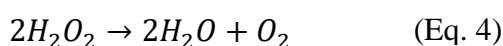
Assim, a água supercrítica torna-se um meio favorável à oxidação dos materiais orgânicos, visto que os poluentes e o oxigênio são postos em íntimo contato na mesma fase, sem interferência de transporte, de forma a promover uma rápida cinética de oxidação (BARNER et al., 1992; COCERO, 2001).

Dessa forma, esse tratamento pode eficientemente decompor substâncias orgânicas em compostos de baixo peso molecular, e estes a CO_2 e H_2O em curtos tempos de reação (de segundos a poucos minutos), podendo chegar a conversões próximas a

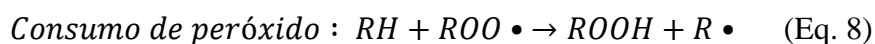
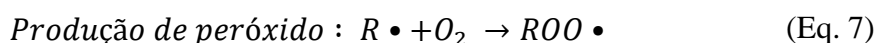
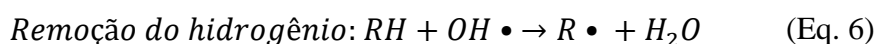
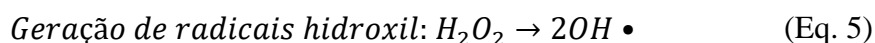
100% (SAVAGE, 1999; VERIANSYAH; KIM, 2007; LOPPINET-SERANI; AYMONIER; CANSELL, 2010).

Ainda, nesse processo de oxidação em água supercrítica, heteroátomos orgânicos são convertidos em compostos inorgânicos como ácidos, sais ou óxidos. A saber, o cloro, enxofre, fósforo e os halogenados são principalmente transformados em HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, e haloácidos respectivamente. Além disso, nitrogênio orgânico e amônia livre (NH₃) podem ser transformados em N₂ e em N₂O (BARNER et al., 1992; KRITZER; DINJUS, 2001; VERIANSYAH; KIM, 2007).

A inserção de oxidantes ao sistema, de acordo com a literatura (DU et al., 2013; CIVAN et al., 2015; XU et al., 2015), melhora de forma significativa a degradação dos efluentes. A adição de oxigênio na forma de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é uma das maneiras mais utilizadas nas reações de oxidação supercrítica, em especial para o tratamento do lixiviado, como visto nos trabalhos de Weijin e Xuejun (2010), Wang et al. (2011), Zou et al. (2013a), Civan et al. (2015), Gong et al., (2015). O peróxido de hidrogênio, quando entra na zona quente de reação, se decompõe termicamente, podendo gerar espécies extremamente reativas e não seletivas (radicais hidroxil), o que caracteriza o tratamento nesse caso como um POA, melhorando a eficiência da degradação (PORTELA et al., 2001; ZOU et al., 2013a); como demonstrado na Equação 5, ou gerar oxigênio molecular, de acordo com a Equação 4 (HERNÁNDEZ, 2010).



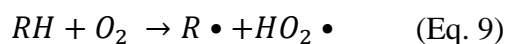
De acordo com Lee e Gloyna (1990), Portela et al. (2001) e Zou et al.(2013a), as principais reações de radicais livres na oxidação em água supercrítica podem ser resumidos como segue:



Uma vez gerados os radicais hidroxil Equação 5, eles rapidamente reagem de forma não seletiva com os compostos orgânicos presentes no meio reacional Equação 6,

promovendo sua oxidação e gerando radicais $R\bullet$. Esses novos radicais, por sua vez, reagem rapidamente com o oxigênio molecular para formar um peróxido-composto Equação 7, capaz de reagir com outros compostos orgânicos Equação 8, constituindo uma cadeia cíclica. Vale ressaltar, que o peróxido orgânico (ROOH) formado é instável, e, portanto, passível de se decompor em produtos de baixo peso molecular.

Já o oxigênio molecular, resultante da decomposição do peróxido de hidrogênio Equação 4 e demais fontes de oxigênio contidas no efluente, segundo Portela et al. (2001), reage com os compostos orgânicos nas condições supercríticas conforme a Equação 9, gerando radicais $R\bullet$, que passam a reagir novamente com o oxigênio molecular, seguindo a cadeia de reação apresentada anteriormente nas Equações 7 e 8.



Poucos são os trabalhos desenvolvidos envolvendo a oxidação em água supercrítica como tratamento para lixiviado. No entanto, em todos os trabalhos publicados essa tecnologia se mostrou eficiente na remoção da matéria orgânica.

Weijin e Xuejun (2010) obtiveram remoções maiores que 98% de DBO e 97% de DQO quando operaram em um reator supercrítico contínuo modelo *transpiring-wall*, a 430°C, 30 MPa, utilizando oxidante em excesso a partir de uma solução de peróxido de hidrogênio. Wang et al. (2011), por sua vez, ao operar o reator batelada em temperatura de 500 °C, pressão de 250 bar, por tempo reacional de 300 segundos, com 350% de oxigênio em excesso (com relação ao oxigênio estequiométrico requerido para a oxidação química dos compostos orgânicos), alcançaram remoções de DQO e NH_3 superiores a 99% e 95%, respectivamente. Da mesma maneira, Zou et al. (2013a) apresentaram em seu trabalho remoção de aproximadamente 99% de DQO, quando as condições de operação do reator batelada foram de 500 °C, 2 minutos de retenção, 300% de oxigênio em excesso e 6 gramas de cinzas volantes atuando como catalisador.

Já Ferreira-Pinto (2014), operando em reator de fluxo contínuo em vazão de 6 g min^{-1} , sob temperatura de 700 °C e pressão de 225 bar, obteve remoção superior a 98% da DQO. Por fim, Civan et al. (2015) alcançaram em seu estudo eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) de 98% quando trabalhou em reator de fluxo contínuo, em tempo espacial de 150 segundos, pressão de 250 bar, temperatura de 600 °C, com 300% de oxigênio em excesso.

Essa tecnologia, embora utilize altas temperaturas e pressões, apresenta-se pouco onerosa e de competitividade econômica (HOSSEINI et al., 2015). A exemplo disso, no

caso de sua aplicação para conversão de efluentes ricos em matéria orgânica, como é o caso dos lixiviados, em hidrogênio, estima-se que o custo do processo seja entorno de US\$ 0,35/ kg de hidrogênio produzido, de acordo com Spritzer e Hong (2003).

Dos trabalhos previamente citados, nenhum apresenta informações do comportamento do processo de oxidação do lixiviado em água supercrítica, frente aos parâmetros físico-químicos abordados nas legislações de lançamento de efluentes a corpos hídricos receptores, tampouco do efeito tóxico que os lixiviados tratados por OASC podem ocasionar ao meio aquático e às plantas presentes às margens dos corpos d'água. Em vista disso, o presente trabalho que apresenta pesquisa referente ao tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) via oxidação em água supercrítica, abordando a caracterização físico-química completa do lixiviado bruto e tratado, além de análise de ecotoxicidade com os mesmos, se propõe a preencher essa lacuna e contribuir para que essa técnica venha ser utilizada no tratamento do efluente gerado em aterros sanitários. A pesquisa foi desenvolvida com a utilização de condições operacionais de pressão, tempo espacial e concentração de oxigênio em excesso mais amenas que os trabalhos supracitados, de maneira a estudar um tratamento unificado de menores condições operacionais que os trabalhos já publicados.

4 METODOLOGIA

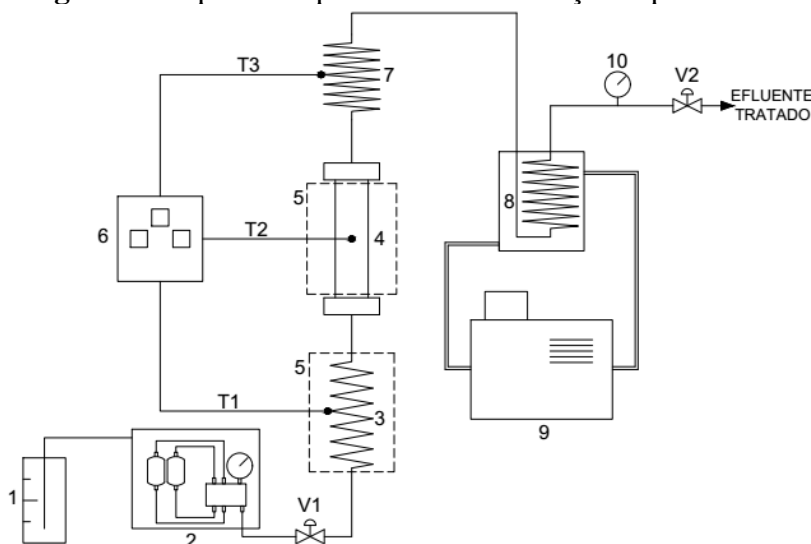
A pesquisa foi dividida em duas fases. A primeira, contou com a aplicação do processo de oxidação em água supercrítica na solução modelo de ácido húmico para a determinação das melhores condições operacionais (pressão e temperatura) do tratamento. A segunda, por sua vez, implicou na reprodução do processo nas melhores condições obtidas na primeira fase, com o lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR), utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, em dosagens de 0, 100 e 200% de oxigênio em excesso.

4.1 INSTALAÇÕES, APARATO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTO

Os ensaios de oxidação em água supercrítica foram realizados no Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Equilíbrio de Fases (LTSEF) do departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

O aparato, assim como o procedimento experimental adotado nos ensaios de oxidação de solução modelo e lixiviado de aterro sanitário em água supercrítica foi o mesmo utilizado por Ferreira-Pinto (2014) em sua pesquisa (Figura 9 e 10), com algumas modificações.

Figura 9 – Aparato experimental da oxidação supercrítica



Fonte: (1) Reservatório de efluente; (2) Bomba de alta pressão; (3) Pré-aquecedor; (4) Reator supercrítico; (5) Forno bipartido; (6) Controlador de temperatura; (7) Trocador de calor; (8) Condensador; (9) Banho termostático; (10) Manômetro; (T₁ e T₂) Termopar para controle de temperatura; (T₃) Termopar para monitoramento de temperatura; (V₁) Válvula de via única; (V₂) Válvula *back-pressure*.

Figura 10 – Foto do aparato experimental

Como procedimento experimental, o efluente era mantido em um reservatório de vidro (1) e era succionado por uma bomba de alta pressão, de modelo Thar P50 (2), a uma vazão de acordo com o tempo espacial requerido. O efluente era transportado através de tubo de aço inoxidável 316 (1,5 m de comprimento e diâmetro interno 1/8 in), passando pela válvula V_1 e chegando ao pré-aquecedor (3), de 6 m de comprimento e diâmetro interno de 1/4 in. Em seguida, o efluente pré-aquecido era alimentado ao reator tubular (4), de 0,373 m de comprimento e 13 mm de diâmetro interno. Tanto o aquecimento do pré-aquecedor, quanto do reator era realizado por meio de fornos bipartidos (5) equipados, cada um, com duas resistências cerâmicas infravermelhas de potencia de 1000 W (marca Corel). As resistências eram acionadas por controladores (6) (marca Novus), conectados a termopares (T_1 e T_2) em contato com o pré-aquecedor e o reator. Sequencialmente, o efluente tratado seguia por um tubo espiralado (7) de aço inoxidável 316 (2,5 m de comprimento e diâmetro interno de 1/4 in) para troca de calor com o ambiente, no qual a temperatura era monitorada por um termopar tipo T (T_3) (marca Novus), e era encaminhado ao condensador (8), o qual é composto por serpentina de aço inoxidável 316 (2,5 m de largura e diâmetro externo de 1/4 in), para resfriamento à temperatura de 10 °C. A pressão do sistema era ajustada por intermédio da válvula *back-pressure* (V_2) e monitorada por meio de um manômetro (10). A coleta do efluente tratado era realizada ao final da linha, após um tempo de cerca de 30 minutos após alcançar as condições operacionais requeridas, e o mesmo era analisado no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental da Universidade Estadual de Maringá.

4.2 SOLUÇÃO MODELO

As substâncias húmicas, compostas por ácido húmico e fúlvico, são os principais componentes orgânicos refratários existentes nos lixiviados (WANG et al., 2014). Em vista disso, para este trabalho uma solução de ácido húmico (AH) foi utilizada como modelo dos compostos orgânicos do lixiviado de aterro sanitário, em consonância ao proposto por Wiszniowski et al. (2004), a fim de simplificar a etapa experimental de determinação das melhores condições operacionais do tratamento.

4.2.1 Preparo da solução modelo

A solução modelo foi preparada a partir do sal sódico de ácido húmico (AH) comercializado pela empresa Sigma-Aldrich, o qual não apresenta grau de pureza, e possui peso molecular na faixa de 2.000 a 500.000 Da, segundo especificação do produto. A cada teste foi preparada uma solução de 2 g L⁻¹, a qual posteriormente foi filtrada em filtro qualitativo para remoção das impurezas e partículas suspensas, que foi armazenada em refrigerador, até seu uso.

4.2.2 Caracterização da solução modelo

A caracterização físico-química da solução modelo foi realizada no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA). Os parâmetros analisados foram: pH, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO) e concentração de ácido húmico, como apresentado a seguir.

4.2.2.1 pH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico, por meio do pH-metro da marca Digimed, modelo DM20, de acordo com a metodologia especificada no manual do aparelho.

4.2.2.2 Cor aparente

A cor aparente foi determinada em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com o método platina-cobalto, em comprimento de onda de 455 nm, de acordo com o Método 8025 (HACH, 1996) descrito no manual do equipamento.

4.2.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada a partir da técnica analítica de colorimetria, segundo especificado no método 5220D (APHA, 1998). As amostras foram digeridas a 150°C em reator COD-REACTOR HACH, e lidas em absorbância em 600 nm em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010.

4.2.2.4 Concentração de ácido húmico

A concentração de ácido húmico foi determinada a partir de curva de calibração em espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240, em comprimento de onda de 348 nm, no qual a solução de ácido húmico apresentou máxima absorbância.

4.2.3 Tratamento – condições operacionais

Para o tratamento da solução modelo de ácido húmico foram realizados ensaios nas temperaturas de 400 °C, 450 °C, 500°C, 550 °C e 600 °C, em pressão constante de 225 bar. Também foram avaliados tempos espaciais dentro do reator supercrítico de 15 s, 30 s, 45 s, e 60 s. As vazões de operação da bomba variaram de acordo com o tempo espacial requerido para o ensaio, conforme Equação 10, com base nos trabalhos de Van Bennekom et al. (2011) e Ferreira-Pinto et al. (2015):

$$\phi_{m,STP} = \frac{V_r \cdot \rho_{T,P}}{\tau} \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que, $\phi_{m,STP}$ é a vazão mássica de operação nas condições normais de temperatura e pressão, V_r é o volume do reator, $\rho_{T,P}$ é a densidade da água na temperatura e pressão do processo, e τ é o tempo espacial. Para os cálculos foi considerado alimentação de água pura.

Por o reator ser recheado com cavacos de liga de Inconel 625, mesmo material de fabricação do reator, o volume do reator V_r é dado como a Equação 11:

$$V_r = V_{gr} \cdot \varepsilon \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que, V_{gr} é o volume geométrico do reator e ε é a porosidade do leito.

Para a análise da eficiência da oxidação da solução modelo em água supercrítica, adotou-se que a remoção da DQO é calculada de acordo com a Equação 12:

$$\text{Remoção DQO}(\%) = \frac{[DQO]_0 - [DQO]_t}{[DQO]_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que, $[DQO]_0$ é a concentração inicial de DQO do efluente ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), e $[DQO]_t$ é a concentração de DQO residual no efluente após processo de tratamento. É importante ressaltar que para todos os parâmetros analisados neste trabalho, as remoções, foram calculadas de maneira similar à Equação 12.

4.3 LIXIVIADO

4.3.1 Área de coleta, coleta e preservação das amostras

A coleta do lixiviado foi realizada no aterro sanitário de Maringá (PR), localizado dentro da *Pedreira Ingá Indústria e Comércio Ltda.*, o qual é operado sob responsabilidade da empresa *Constroeste Indústria e Comércio Ltda.*¹

O aterro encontra-se localizado na Estrada São José, Jardim São Clemente, e situa-se na Bacia do Rio Ivaí e sub-bacia Ribeirão Borba Gato (SCANDELAI, 2015).

Atualmente conta com uma área de 29 hectares, e recebe diariamente cerca de 360 toneladas de resíduos urbanos (domésticos e de varrição), e 40 toneladas de resíduos provenientes de grandes geradores.¹

O aterro conta com impermeabilização do solo com geomembranas de 2 mm, coletores de águas pluviais, drenadores de gases, que possibilitam sua queima, e recobrimento dos resíduos, a cada dois dias, com 30 cm de terra proveniente da extração das rochas basálticas da pedreira. Além disso, possui sistema coletor de lixiviado, o qual, primeiramente, encaminha o efluente ao tanque de armazenamento com capacidade de 140 m³ (Figura 11), onde eram realizadas as coletas das amostras de lixiviado bruto, e posteriormente à estação de tratamento, composta por sistema integrado de coagulação-floculação e processo biológico, localizada dentro do próprio aterro. Diariamente, em média, são gerados 30 mil litros de lixiviado.¹

¹ Entrevista concedida por Eduardo Camacho Carvalho, encarregado do aterro sanitário de Maringá (PR), à autora.

Figura 11 – Tanque de coleta do lixiviado



Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras coletadas eram armazenadas em galões 5 L e encaminhadas ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), onde eram pré-gradeadas em peneira de malha de aço, para remoção de partículas grossas e insetos, homogeneizadas, rearmazenadas em galões e refrigeradas à 4°C. Após caracterização, e antes do tratamento por OASC as amostras eram filtradas à vácuo em filtro de faixa branca para remoção de partículas suspensas, a fim de evitar a obstrução da bomba de alta pressão utilizada no módulo experimental.

4.3.2 Caracterização do lixiviado

A caracterização físico-química e microbiológica do lixiviado bruto e tratado foi realizada no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA). Os parâmetros analisados foram: pH, cor aparente, cor verdadeira, turbidez, absorvância molecular em 254 nm, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total, metais, sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), coliformes termotolerantes, toxicidade aguda e concentração residual de peróxido de hidrogênio, os quais são descritos a seguir, exceto os apresentados no item 4.2.2.

4.3.2.1 Cor Verdadeira

A determinação da cor verdadeira foi realizada posteriormente à remoção de partículas coloidais por meio de filtração em membrana de porosidade 0,45 µm, e lida em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, de acordo com o método platina-cobalto, a comprimento de onda de 455 nm, de acordo com o Método 8025 (HACH, 1996) descrito no manual do equipamento.

4.3.2.2 Turbidez

A turbidez foi determinada em turbidímetro portátil HACH, modelo 2100P, utilizando método nefelométrico, medida em NTU (unidade nefelométrica de turbidez), de acordo com a metodologia do equipamento (HACH, 1998) e método 2130 B (APHA, 1998).

4.3.2.3 Absorbância (254 nm)

A determinação da absorbância foi realizada em comprimento de onda de 254 nm em espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240, de acordo com método 5910B (APHA, 1998).

4.3.2.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ foi determinada pelo método respirométrico, por intermédio do equipamento BOD Track™ II (HACH Company), com incubação da amostra a 20°C durante 5 dias, segundo descrito no método 5210B (APHA, 1998).

4.3.2.5 Nitrogênio amoniacal total

A determinação de nitrogênio amoniacal total foi realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) do Departamento de Engenharia Química (UEM). Para a determinação desse parâmetro foi adotado o método de eletrodo seletivo, de acordo com o Método 4500-NH₃ D e E (APHA, 1998), utilizando eletrodo seletivo de íons (ISE) da marca Thermo Scientific, modelo Orion Star 4. A curva de calibração utilizada foi montada a partir de padrões de concentrações de 0,1 ppm, 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm e 1000 ppm de amônia, adicionando 1,0 mL de solução ISA (Ionic Strength Adjustor) no momento da leitura. A mesma solução era adicionada à amostra teste para conversão dos íons amônio (NH₄⁺) em amônia livre (NH_{3(aq)}) detectável pelo eletrodo. A concentração, em ppm, de nitrogênio amoniacal total das amostras foi calculada por meio da (Eq. 13), em que os coeficientes A e B foram determinados pela leitura dos padrões. Para cada análise foi utilizado um volume amostral de 50 mL.

$$(mg N - NH_3 L^{-1}) = A \times \log(ppm NH_3) + B \quad (\text{Eq. 13})$$

4.3.2.6 Nitrito

A determinação de nitrito foi realizada pela técnica de diotização, segundo método 8153 HACH (1996), e analisada em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010, de acordo com manual do equipamento.

4.3.2.7 Nitrato

A análise de nitrato foi realizada pela técnica de redução de cádmio, de acordo com o método 8039 HACH (1996), e lida em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010.

4.3.2.8 Fósforo total

A determinação de fósforo total foi realizada pelo método PhosVer® 3 com digestão em ácido persulfato, de acordo com o método 8190 HACH (2007), e era lida em espectrofotômetro HACH modelo DR 2800.

4.3.2.9 Metais

A análise de metais foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica marca Varian, modelo AA50B, no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (UEM), de acordo com o método 3111 (APHA, 1998).

4.3.2.10 Sólidos totais, suspensos e dissolvidos totais

A determinação dos sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT) foi realizada pela técnica gravimétrica, de acordo com os métodos 2540 B, C e D (APHA, 1998). Para a pesagem foi utilizada balança marca Bel Engineering, modelo M254A, e para a secagem das amostras foi utilizada estufa da marca Quimis modelo Q-317B112.

4.3.2.11 Coliformes termotolerantes

Os coliformes termotolerantes, indicadores de poluição microbiológica, foram quantificados por meio de placas de contagem de coliformes termotolerantes (UFC 100 mL⁻¹) da Petrifilm, 3M, de acordo com método validado pela Associação Francesa de Normalização (AFNOR) (Anexo A).

4.3.2.12 Testes de toxicidade aguda

A toxicidade diz respeito à capacidade de um composto em causar efeito nocivo a um organismo. É dependente da propriedade e concentração do composto, assim como do tempo de exposição ao organismo.

Os testes de toxicidade são ferramentas complementares às avaliações físico-químicas da carga poluidora do efluente. Enquanto as análises físico-químicas objetivam identificar e quantificar as concentrações dos compostos tóxicos, os testes ecotoxicológicos visam avaliar o efeito dessas substâncias sobre os organismos em teste (COSTA et al.,2008).

Uma vez que diferentes organismos apresentam sensibilidades distintas quando expostos às substâncias ou efluente em análise, é importante realizar testes ecotoxicológicos com organismos variados, de diferentes níveis tróficos, para que a estimativa do impacto do contaminante no ambiente seja realizada com mais segurança (COSTA et al.,2008).

A seguir são apresentadas as metodologias utilizadas nos testes de toxicidade aguda com os organismos *Allium cepa*, *Lactuca sativa*, *Artemia salina* e *Vibrio Fischeri*.

4.3.2.12.1 *Allium cepa*

O organismo *Allium cepa*, popularmente denominado cebola, têm sido utilizado na avaliação da toxicidade de uma gama de compostos. Sua seleção como organismo teste possui vantagens como disponibilidade o ano todo, baixo custo e fácil cultivo (FISKESJÖ, 1985).

O teste de inibição do crescimento radicular foi realizado com bulbos de *Allium cepa* adquiridos comercialmente, os quais tiveram suas raízes previamente preparadas, a partir da remoção das que se apresentavam velhas (secas).

Os bulbos, previamente preparados, foram colocados em tubos Falcon de 50 mL contendo água do sistema público de abastecimento durante período de 24 horas e em temperatura ambiente, com o objetivo de estimular o desenvolvimento radicular (Figura 12). Passado esse período, os bulbos foram inseridos nas soluções-teste por período de 48 horas (RANK; NIELSEN, 1997; RANK; NIELSEN, 1998).

Figura 12 – Preparação dos bulbos da *Allium cepa* para desenvolvimento radicular



Fonte: Elaborado pela autora.

A toxicidade foi testada para amostras de lixiviado bruto, e lixiviados tratados por processo oxidativo em água supercrítica (225 bar, 600 °C, 60 s) utilizando oxigênio em excesso (OE) 0%, 100% e 200%. Todas as amostras foram avaliadas em 100% e diluídas em água deionizada a 50%.

Para cada diluição dos efluentes testados e para o controle negativo (água deionizada), foram utilizados seis bulbos de *Allium cepa*. Ao final do referido período, as cebolas que apresentavam os menores crescimentos radiculares de cada tratamento foram descartadas. Dos bulbos selecionados, foram medidas, com o auxílio de uma régua, as três maiores raízes, para que esse crescimento pudesse ser utilizado como índice de toxicidade. A partir disso, foram calculadas as médias do comprimento das raízes em cada tratamento, e estas foram comparadas com o controle negativo (KRÜGER, 2009; KLAUCK, 2013).

No ensaio com a cebola, o crescimento radicular foi avaliado em relação ao grupo controle negativo, assumindo como tóxico o tratamento cujo valor ocasionou inibição de 50% (CI₅₀) ou mais desse crescimento em relação ao controle (KLAUCK et al, 2013).

4.3.2.12.2 *Lactuca sativa*

Os ensaios com o organismo *Lactuca sativa* (alface) permitem avaliar o efeito tóxico tanto na germinação, quanto no desenvolvimento da radícula das sementes quando expostas ao efluente em avaliação. Mesmo que as concentrações do efluente possam não ser suficientemente tóxicas para inibir a germinação das sementes, podem afetar o crescimento radicular. Assim, ambas as informações, germinação e alongamento da

radícula, podem ser utilizadas como indicativos dos efeitos nocivos que o efluente pode causar nos organismos vegetais. Além disso, esse ensaio se destaca por seu baixo custo e facilidade de operação (SOUZA, 2011).

O teste de toxicidade aguda com o organismo *Lactuca sativa* foi realizado de acordo com a metodologia apresentada por Sobrero e Ronco (2004), com modificações. Os ensaios foram conduzidos em placas de Petri, previamente preparadas com papel de filtro, sobre os quais foram adicionadas 20 sementes e 3 mL das amostras em estudo (Figura 13).

Figura 13 – Preparação das placas de Petri com sementes de *Lactuca sativa*



Fonte: Elaborado pela autora.

Após o preparo, as placas foram fechadas com suas respectivas tampas e incubadas por 120 horas (5 dias), sem incidência direta de luz. O controle negativo foi realizado com água deionizada.

A toxicidade foi avaliada para amostras de lixiviado bruto, e lixiviados tratados por processo oxidativo em água supercrítica (225 bar, 600 °C, 60 s) utilizando OE 0%, OE 100% e OE 200%. Todas as amostras foram testadas em 100% e diluídas em água deionizada a 50%. Os ensaios foram realizados em triplicata para o controle negativo e para cada diluição avaliada

Ao fim do período de exposição, foram contabilizadas as sementes germinadas por placa, considerando como critério de germinação a aparição visível da radícula. Também foram medidas, cuidadosamente com o auxílio de uma régua, as radículas desenvolvidas em comprimento igual ou superior a 3 mm.

Para o ensaio com a alface, tanto a germinação, quanto o crescimento radicular da plântula foram avaliados em relação ao grupo controle negativo, assumindo como tóxico o tratamento cujo valor ocasionou inibição de 50% ou mais na germinação ou crescimento radicular em relação ao controle (ALMEIDA, 2013).

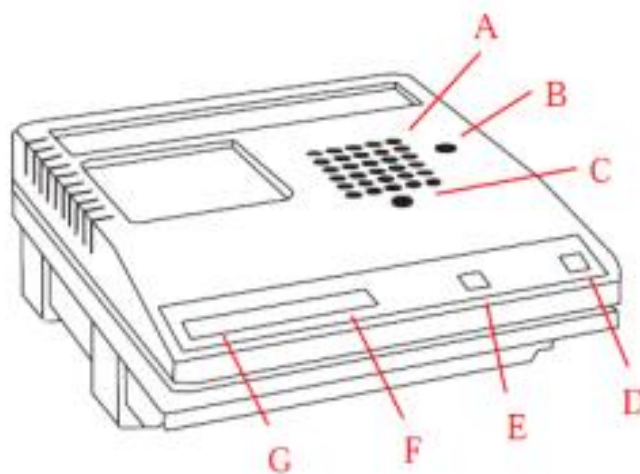
4.3.2.12.3 – *Vibrio fischeri*

O organismo *Vibrio fischeri*, também muito utilizado em análises de toxicidade, é uma bactéria marinha bioluminescente. O teste realizado a partir dela, denominado Microtox®, mede a redução de sua luminescência por ação dos agentes tóxicos com os quais ela é colocada em contato, que inibem a atividade de sua enzima luciferase, responsável em converter a energia química em luz visível (COSTA et al., 2008).

O teste de toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri* foi realizado pelo sistema Microtox®, modelo M500 (Figura 14) e software MicrotoxOmni, a partir da metodologia apresentada pelo sistema, e pela norma técnica L5.227/2001 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2001).

A toxicidade foi analisada para amostras de lixiviado bruto e lixiviados tratados por processo oxidativo em água supercrítica (225 bar, 600 °C, 60 s) utilizando OE 0%, OE 100% e OE 200%. Todas as amostras foram avaliadas em 8 diluições pré-programadas pelo software, com diluição inicial e fator de diluição de 81,9% e 2, respectivamente. O equipamento analisou uma amostra por vez.

Figura 14 – Ilustração do equipamento Microtox ® modelo M500



Fonte: SOUZA (2011). (A) Bloco de incubação; (B) Célula de reconstituição; (C) Célula de leitura da bioluminescência; (D) Botão SET; (E) Botão READ; (F) Luzes e sinais de advertência; (G) Tela mostradora dos níveis de luz emitido.

Inicialmente a reconstituição das bactérias liofilizadas foi realizada a partir da adição de uma solução tampão de reativação, mantendo a bactéria reconstituída na câmara resfriada do equipamento. As bactérias foram então transferidas para 9 cubetas posicionadas no bloco de incubação (correspondentes às 8 diluições e ao branco), e 15 minutos após a transferência, tiveram medidas a suas bioluminescências correspondentes ao tempo zero.

Em um segundo momento, foram realizadas as diluições da amostra teste em outras cubetas, também armazenadas nas câmaras de incubação, a partir de uma solução diluente salina. Em seguida, as amostras diluídas foram transferidas àquelas contendo as bactérias *Vibrio fischeri*. Novas leituras da emissão de luz das bactérias foram realizadas após períodos de 5 e 15 minutos, a partir do início da reação das bactérias com as amostras diluídas. Os valores das emissões no tempo 0, 5 e 15 minutos, para cada diluição, foram inseridos no software.

Solução salina e de ajuste osmótico foram utilizadas na diluição da amostra, com o intuito de regular o equilíbrio osmótico das bactérias e garantir que a inibição de sua luminescência fosse unicamente função do efeito do contaminante. Além disso, tomou-se o cuidado de manter o pH da amostra entre 6,0 e 8,5.

O sistema Microtox® expressou os resultados de toxicidade em concentração efetiva mediana (CE₅₀), correspondente à concentração que ocasiona 50% da redução da bioluminescência resultante do período de 15 minutos de exposição das bactérias às amostras, apresentada em porcentagem (% v/v).

4.3.2.12.4 *Artemia salina*

A *Artemia salina* é um microcrustáceo zooplancônico de água salgada muito utilizado para testes de toxicidade, uma vez que é um organismo que possui curto ciclo de vida, apresenta alta fecundidade, pequeno tamanho corporal, se adapta a condições ambientais adversas, e é de fácil acesso (NUNES et al., 2006). Além disso, o teste de toxicidade utilizando esse microcrustáceo possui as vantagens de ser simples, rápido, de baixo custo e requerer pequenas quantidades de amostra (MEYER et al., 1982).

Os cistos de *Artemia salina*, assim como o sal marinho, utilizado para preparação de água marinha sintética para os bioensaios podem ser facilmente encontrados em lojas de artigos para aquário.

O teste de toxicidade aguda com a *Artemia salina* foi realizado com base nas metodologias propostas por Meyer et al. (1982) e Vanhaecke et al. (1981), com algumas modificações.

Inicialmente uma solução salina (3,5%) foi preparada a partir de 35 g de sal marinho comercial em 1L de água destilada, a qual foi transferida a um recipiente retangular dividido por uma tela de malha de 2 mm. A solução foi estabilizada e aerada durante 24h, sendo mantida a 25°C por meio de banho termostático. Ao final desse período o pH deveria estar em $8,0 \pm 0,5$, e, quando necessário, foi corrigido com soluções de HCl ou NaOH.

Preparada a solução, foram adicionados 100 mg de cistos de *Artemia salina* a um dos lados do recipiente, o qual foi coberto com papel alumínio para bloqueio da passagem de luz. O outro lado, por sua vez, foi iluminado com uma lâmpada fluorescente (Figura 15), com o intuito de atrair as larvas (náuplios) a esse lado do sistema, uma vez que as mesmas possuem fototropismo positivo, forçando sua passagem pela divisória, de forma a homogeneizar as condições físicas daquelas que seriam utilizadas no bioensaio. A incubação foi realizada com aeração e em temperatura controlada a 25°C por período de 48 horas, após o qual os náuplios encontravam-se prontos para a realização do teste.

Figura 15 – Preparo do meio salino para eclosão dos cistos



Fonte: Elaborado pela autora.

A toxicidade foi analisada para amostras de lixiviado bruto e lixiviados tratados por processo oxidativo em água supercrítica (225 bar, 600 °C, 60 s) utilizando OE 0%, OE 100% e OE 200%. Todas as amostras foram testadas em 100%, e diluídas em solução salina a 80, 60, 40 e 20%. Os ensaios foram realizados em triplicata para o controle negativo (conduzido em solução salina) e para cada diluição avaliada.

Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, foram transferidos 10 náuplios para cada poço da placa de *multiwell* (Figura 16), expondo os indivíduos por 24 horas a 2,5 mL das amostras em avaliação, sob iluminação e temperatura de 25°C.

Após o período de exposição, o efeito tóxico foi avaliado a partir da mortalidade ou perda total da capacidade de movimentação das larvas.

Figura 16 – Placas *multiwell* em período de exposição

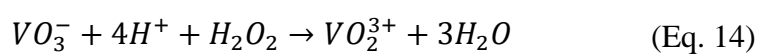


Fonte: Elaborado pela autora.

A avaliação da toxicidade a partir da *A. salina* foi realizada a partir da determinação da concentração letal mediana (CL₅₀) do lixiviado que expressa a concentração que ocasiona morte de 50% da população teste após 24 horas de exposição. A CL₅₀ (% v/v) foi calculada pelo método Probit, desenvolvido por Finney em 1962, através programa estatístico Minitab 17.

4.3.2.13 Concentração de peróxido de hidrogênio residual

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual foi realizada por espectroscopia, de acordo com a metodologia descrita por Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005) (Anexo B), a qual é baseada na reação entre o peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônio em meio ácido, conforme a Equação 14.



O cátion peróxivanadato, produto dessa reação, absorve radiação em 450 nm. Com isso, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro marca HACH, modelo DR/2700. A curva de calibração abrangeu concentrações de 0 a 170,0 mg H₂O₂ L⁻¹.

4.3.3 Dosagem de oxidante

Para o tratamento do lixiviado por processo oxidativo em água supercrítica utilizando fonte externa de oxigênio, adotou-se o peróxido de hidrogênio 30% (m/v) da Panreac Química S.A. como oxidante.

A dosagem do oxigênio em excesso foi calculada de acordo com a Equação 15 apresentada por Wang et al. (2011):

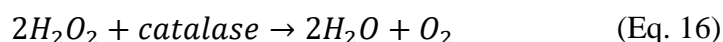
$$OE (\%) = \frac{[O_2]_{atual}}{[O_2]_{esteq.}} \times 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

Em que, $[O_2]_{atual}$ é a concentração de oxigênio (mg L⁻¹) resultante da completa destruição do peróxido de hidrogênio alimentado, conforme a Equação 4, apresentada anteriormente, e $[O_2]_{esteq.}$ é a concentração estequiométrica de oxigênio necessária para obter a completa oxidação da matéria orgânica alimentada no sistema, baseada na DQO inicial do efluente, a qual é dada em mg O₂ L⁻¹.

4.3.4 Dosagem de catalase

O peróxido de hidrogênio é um composto capaz de causar interferência em análises como DQO, DBO e toxicidade. Na DQO o peróxido pode reagir com os oxidantes da análise (KANG; CHO; HWANG, 1999), interferindo na ação dos mesmos na oxidação da matéria orgânica. Nas análises de DBO e toxicidade, por sua vez, pode se apresentar tóxico aos organismos testes. Em vista disso, anteriormente a essas análises foi necessário realizar a peroxidase do H₂O₂ residual dos efluentes tratados.

A catalase é uma enzima intracelular que catalisa a transformação do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, como apresentado na Equação 16 (KIYA; TSURU; NIIDOME, 2016).



O presente trabalho empregou como enzima peroxidase a catalase de fígado bovino adquirida da empresa Sigma-Aldrich. Da especificação do produto, a enzima possui 2000-5000 unidades mg⁻¹ de proteína, de forma que 1 unidade decompõe 1 μmol

de H_2O_2 por minuto, em pH 7 e temperatura de 25°C . Para o cálculo da dosagem necessária para degradar o peróxido de hidrogênio residual contido nos efluentes tratados, foi adotado que a catalase possuía concentração de 2000 U mg^{-1} .

Às amostras submetidas às análises de DQO, DBO_5 , e aos testes de toxicidade, adicionou-se catalase a partir de uma solução de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. A dosagem foi realizada em função da concentração de H_2O_2 residual determinada nas amostras tratadas, de modo que com um minuto de reação todo o peróxido de hidrogênio pudesse ter sido reagido. A reação foi conduzida a 25°C em agitador magnético durante 10 minutos. Não foi necessário realizar o ajuste de pH das amostras, uma vez que elas se encontravam na faixa de 7.

Para averiguar a ocorrência da completa transformação do peróxido de hidrogênio a oxigênio e água, as amostras passaram novamente pela determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual, descrita no item 4.3.2.13.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES OPERACIONAIS

5.1.1 Determinação das vazões utilizadas no processo de oxidação supercrítica

Para o estabelecimento das vazões necessárias para proporcionar os tempos espaciais desejados no reator, um levantamento de volume geométrico do reator, porosidade do leito, e densidades nas condições supercríticas de operação foram realizadas.

Os valores das dimensões, volumes e porosidade de leito do reator são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do reator supercrítico

Dados dimensionais do reator	
Diâmetro interno (cm)	1,30
Comprimento (cm)	37,30
Volume geométrico (cm ³)	49,51
Porosidade do leito (ε)	0,75
Volume real reator (cm ³)	37,13

As densidades supercríticas (Tabela 6), referentes às condições operacionais do tratamento foram calculadas utilizando o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) *REFPROP software*, consoante ao utilizado por Piro (2014).

Tabela 6 – Valores de densidade em g cm⁻³ na pressão de 225 bar

Correlação NIST	Temperaturas (°C)				
	400	450	500	550	600
Densidade (g cm ⁻³)	0,1272	0,0929	0,0783	0,0692	0,0627

Com isso, as vazões utilizadas em cada ponto experimental são expostas na Tabela 7, de acordo com a Equação 10 apresentada anteriormente.

Tabela 7 – Vazões mássicas (g min^{-1}) correspondentes a cada ponto experimental de temperatura e tempo espacial, à pressão constante de 225 bar

Tempo espacial (s)	Vazões mássicas (g min^{-1})				
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
15	18,89	13,80	11,63	10,28	9,32
30	9,45	6,90	5,82	5,14	4,66
45	6,30	4,60	3,88	3,43	3,11
60	4,72	3,45	2,91	2,57	2,33

5.1.2 Caracterização da solução modelo

Apesar da padronização na preparação da solução modelo a partir de 2 g L^{-1} de sal sódico de ácido húmico, por não haver grau de pureza e tampouco homogeneidade desse reagente, tendo em vista a elevada faixa de variação de peso molecular que o mesmo apresentava, segundo especificações do produto, as características da solução sofriam variações de uma preparação para outra, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Características físico-químicas da solução modelo de ácido húmico utilizada nos ensaios de oxidação em água supercrítica

Parâmetro	Faixa de Variação	Tamanho amostral	Média	Desvio-padrão
pH	8,89 - 9,55	8	-	-
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	1671 – 1886	9	1789	79
Cor aparente (mg Pt-Co L^{-1})	25000 – 30900	9	27856	1664
Concentração AH (mg L^{-1})	1687 – 2105	9	1970	147

Embora houvesse essa variabilidade, a solução sempre se apresentou na faixa da alcalinidade, na maioria das vezes apresentando pH entre 9,0 e 9,3, valores esses acima do normalmente encontrado no lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá, conforme dados de Pedroso (2012) e Scandelai (2015). Com relação à DQO, com exceção de um ensaio, todos os demais foram realizados com solução de AH em DQO entre 1705 e 1886 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

No que diz respeito à cor aparente, a solução modelo apresentou coloração alta, valores expressivamente maiores aos geralmente encontrados nos lixiviados, em tonalidade próxima a preto (Figura 17), comprovando que, de fato, os ácidos húmicos conferem cor ao lixiviado. A alta coloração do ácido húmico é resultante da característica estrutural dos grupos orgânicos que o compõe, decorrentes de grupos cromóforos de

ligações insaturadas como C=C, C=O e C=N, que segundo Cheng et al. (2011) conferem coloração.

Figura 17 – Solução modelo de ácido húmico em concentração 2 g L^{-1}



De igual modo, a concentração de ácido húmico também sofreu variabilidade de um preparo para o outro, haja vista a falta de homogeneidade do reagente utilizado como fonte de ácido húmico.

5.1.3 Tratamento da solução modelo de ácido húmico

O comportamento da solução modelo submetida ao processo de oxidação em água supercrítica nas condições de 225 bar, temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C, e tempos espaciais de 15, 30, 45 e 60 segundos são apresentados na Tabela 9. Os valores dos parâmetros físico-químicos são referentes às médias obtidas nas duas réplicas do ensaio.

Tabela 9 – Características da solução modelo de AH após tratamento por processo oxidativo avançado em pressão 225 bar. Média \pm Desvio Padrão

Tempo espacial (s)	Inicial	Temperatura				
		400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
pH						
15	8,92 - 9,03	7,75 - 7,85	7,25 - 7,71	5,85 - 6,64	6,13 - 6,62	6,49 - 5,85
30	8,99 - 9,55	7,62 - 7,65	7,49 - 7,54	5,73 - 6,08	5,48 - 5,93	5,69 - 6,10
45	8,89 - 9,09	5,09 - 7,84	7,37 - 7,51	5,92 - 6,02	5,36 - 5,75	6,00 - 6,90
60	9,33 - 9,34	7,29 - 7,74	7,13 - 7,16	5,37 - 5,58	5,40 - 5,51	5,64 - 5,97
DQO (mg O₂ L⁻¹)						
15	1824,5 \pm 87,0	1674,8 \pm 104,9	1698,5 \pm 87,2	1262,8 \pm 455,5	1022,3 \pm 171,0	976,1 \pm 146,0
30	1764,2 \pm 83,9	1445,3 \pm 204,7	1525,7 \pm 174,7	996,8 \pm 122,2	777,8 \pm 108,2	611,7 \pm 162,2
45	1829,7 \pm 79,7	1408,0 \pm 214,0	1547,1 \pm 127,9	1122,6 \pm 126,2	811,2 \pm 159,1	742,4 \pm 195,0
60	1796,3 \pm 85,2	1240,3 \pm 112,3	1469,9 \pm 14,0	856,3 \pm 95,1	755,6 \pm 58,6	708,1 \pm 60,7
Cor Aparente (mg Pt-Co L⁻¹)						
15	28650 \pm 1485	20850 \pm 919	23050 \pm 5303	11020 \pm 6223	5010 \pm 948	4570 \pm 693
30	27950 \pm 4172	20300 \pm 2546	24600 \pm 0	11400 \pm 7212	2230 \pm 806	1585 \pm 1549
45	27600 \pm 0	17700 \pm 283	22600 \pm 283	9060 \pm 3847	2250 \pm 636	855 \pm 325
60	27700 \pm 424	15150 \pm 4455	24850 \pm 212	4610 \pm 127	2213 \pm 293	1953 \pm 378
Concentração Ácido Húmico (mg L⁻¹)						
15	1896 \pm 296	1371 \pm 45	1266 \pm 15	567 \pm 416	194 \pm 45	154 \pm 31
30	1886 \pm 147	1177 \pm 428	1223 \pm 183	429 \pm 285	63 \pm 8	38 \pm 15
45	2098 \pm 9	997 \pm 144	1091 \pm 79	297 \pm 68	89 \pm 7	51 \pm 3
60	2013 \pm 32	1030 \pm 128	1114 \pm 106	150 \pm 52	87 \pm 57	60 \pm 75

A partir dos dados apresentados é possível verificar que a elevação da temperatura de tratamento ocasionou variação do potencial hidrogeniônico da solução. Essa mudança de pH sugere que, dentre os produtos formados na oxidação da solução de ácido húmico, encontram-se subprodutos ácidos, sobretudo na temperatura de 550 °C, os quais podem ser ácidos carboxílicos provenientes da oxidação dos grupos ciclohexanos, ou aromáticos alquilados, que podem estar presentes no ácido húmico, conforme reações apresentadas anteriormente nas Figuras 4 e 5. Essa acidificação do meio ocorre uma vez que, tanto os ácidos carboxílicos alifáticos, quanto os aromáticos apresentam baixos valores de pKa, na ordem de 3 a 5, e 2 a 4, respectivamente, sendo o pKa do ácido benzóico (Figura 5) de 4,20, de acordo com afirmado por Solomons (1992) e Bruice (2014), o que os caracterizam como ácidos moderadamente fortes.

As remoções obtidas de DQO, cor aparente e concentração de ácido húmico, referentes aos dados expostos na Tabela 9 podem ser observadas nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Figura 18 – Remoções de DQO obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar

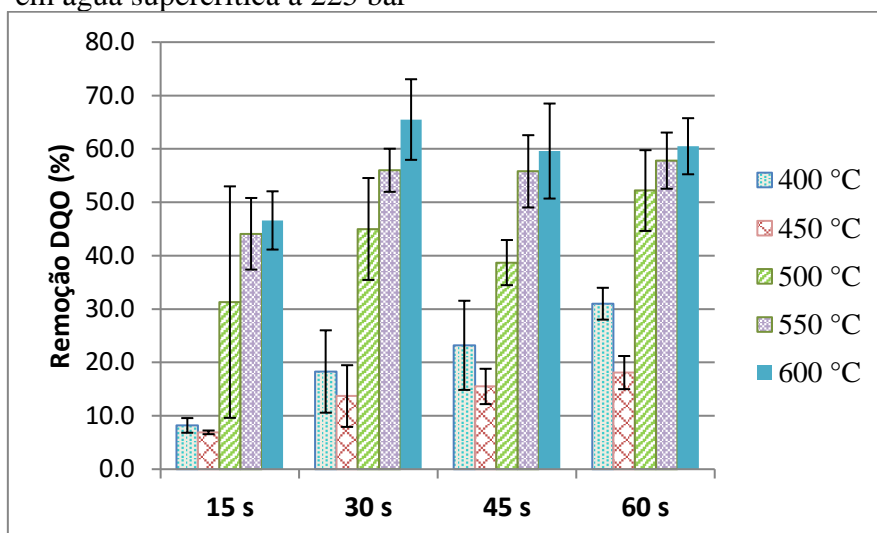


Figura 19 – Remoções de cor aparente obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar

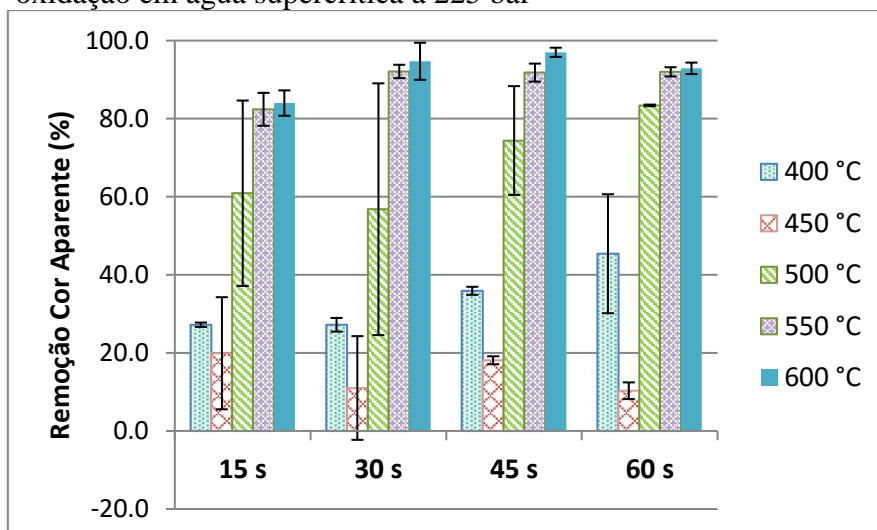
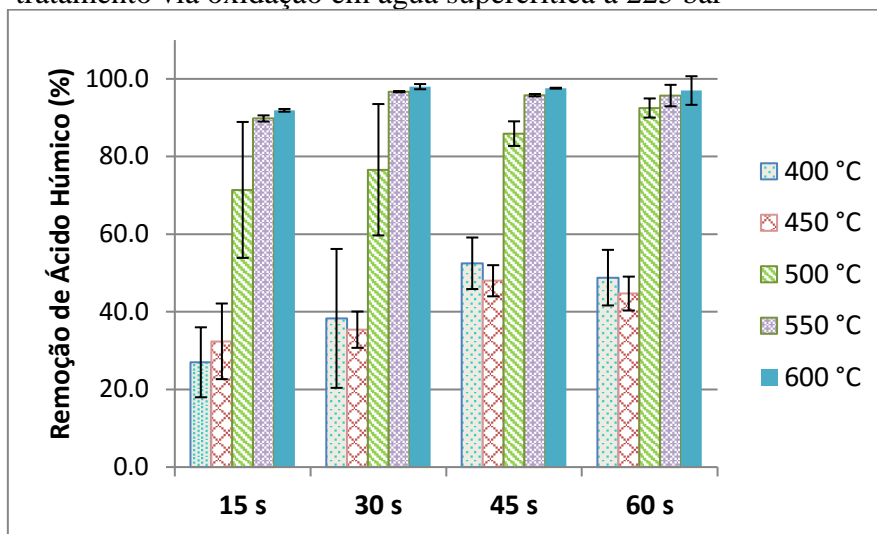


Figura 20 – Remoções da concentração de ácido húmico obtidas no tratamento via oxidação em água supercrítica a 225 bar



Ao analisar as remoções de DQO, cor aparente e concentração de ácido húmico com o tratamento da solução de ácido húmico em água supercrítica é possível observar que para todos os tempos espaciais fixos, houve favorecimento da remoção dos parâmetros com a elevação da temperatura, com exceção da temperatura de 450 °C, cuja eficiência se apresentou menor que na temperatura de 400 °C.

Esse comportamento observado a 450 °C foi também foi verificado nas remoções de carbono total (CT) e carbono orgânico total (COT) no estudo realizado por Gong et al. (2014), no tratamento da solução modelo de ácido fúlvico (composto também constituinte das substâncias húmicas presentes no lixiviado, que apresenta grupos funcionais semelhantes aos do ácido húmico) via oxidação em água supercrítica, operando em tempo espacial de 60 segundos, pressão de 250 bar, utilizando 200% de oxigênio em excesso.

A oxidação dos compostos orgânicos em água supercrítica acontece gradativamente, isto é, primeiramente compostos mais complexos, de alto peso molecular, são oxidados a compostos mais simples de menor peso molecular, e assim sucessivamente, até sua completa mineralização. Com isso, compostos orgânicos complexos podem ser parcialmente oxidados, podendo formar subprodutos refratários, como os compostos carboxílicos, que necessitam de condições mais severas para sua completa oxidação, como proposto por Hernández (2010).

Assim sendo, é provável que em temperatura em torno de 450 °C ocorram oxidações que resultem em subprodutos que confirmam cor e DQO maiores que aqueles formados na temperatura de 400 °C ou 500 °C, os quais também podem ser detectados na

leitura da absorvância no comprimento de onda utilizado para verificar a concentração de ácido húmico (348 nm).

Em vista desses fatos, é possível inferir a partir dos dados apresentados, que o tratamento foi expressivamente melhor nas maiores temperaturas, corroborando com os resultados obtidos por Gong et al. (2014). No entanto, a eficiência do tratamento da solução modelo foi próxima para as temperaturas de 550 °C e 600 °C, com exceção para a análise de DQO em tempo espacial de 30 segundos, cujo resultado a 600 °C mostrou-se discrepante à tendência que seguiam os dados.

Ao analisar, por sua vez, o aumento do tempo espacial no reator, para uma mesma temperatura, observa-se que, apesar dos desvios apresentados, o tratamento apresenta uma gradativa melhora com o aumento do tempo reacional, embora para os tempos de 30, 45 e 60 segundos as eficiências se mostrem muito próximas nas temperaturas mais elevadas. Isso pode ter ocorrido uma vez que a bomba utilizada no módulo operacional apresentava limitações a baixas vazões e flutuação da vazão mássica de um dia para o outro, ou ainda, durante os ensaios.

Desse modo, nem sempre se alcançava a exata vazão necessária para garantir os tempos espaciais de 45 e 60 segundos para as temperaturas de 550 e 600 °C (vide vazões apresentadas na Tabela 7), havendo, durante algum período no processo de tratamento, flutuação do tempo reacional dos experimentos. Essa mesma flutuação mássica pode também ser responsável pelos demais desvios apresentados na réplica de cada tratamento.

Apesar disso, tem-se o entendimento que quanto maior o tempo espacial no reator supercrítico, maior o tempo de reação oxidativa, e maior a degradação dos compostos orgânicos, sobretudo recalcitrantes, como comprovado pelos trabalhos realizados por Weijin e Xuejun (2010), Wang et al. (2011), Zou et al. (2013a), Ferreira-Pinto (2014), Gong et al. (2014), Civan et al. (2015).

Ante ao exposto, foram escolhidos como condições operacionais para realizar o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR), via oxidação em água supercrítica, as temperaturas de 550 °C e 600 °C, tempo espacial de 60 segundos, sob pressão de 225 bar, a fim de averiguar qual a melhor temperatura de tratamento dentre as duas estudadas.

5.2 TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO SEM OXIDANTE

Esta fase do estudo contou com a caracterização do lixiviado a ser tratado e a avaliação do tratamento do lixiviado via oxidação em água supercrítica nas condições operacionais de pressão de 225 bar, tempo espacial de 60 segundos, e temperaturas supercríticas de 550 °C e 600 °C. O objetivo desta fase foi averiguar qual a melhor temperatura de tratamento para o lixiviado, para posteriormente ser utilizada na avaliação da dosagem de oxidante em excesso (OE).

5.2.1 Caracterização do lixiviado

Para a avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) via oxidação em água supercrítica sem a utilização de oxidante, uma coleta foi realizada no aterro sanitário. As características físico-químicas e microbiológica desse efluente são apresentadas na Tabela 10. Não foi realizada análise de substâncias húmicas em função de limitações experimentais.

É importante salientar que a coleta desse lixiviado foi realizada após período chuvoso, de modo que o efluente se encontrava mais diluído em relação ao encontrado em épocas secas, como verificado em outros trabalhos do grupo de pesquisa do laboratório LGCPA, amenizando suas características físico-químicas e microbiológica.

Tabela 10 – Características físico-química e microbiológica do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR)

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Limite de lançamento
pH	7,47	5,0 - 9,0 ^b
Cor Aparente (mg Pt-Co L ⁻¹)	1310	-
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L ⁻¹)	400	75 ^a
Turbidez (NTU)	141	100 ^a
Absorbância (254 nm)	3,51	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	2878	-
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	37	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	2841	500 ^a
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	684,5	200 ^c
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	235	50 ^c
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	78	20 ^b
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	32	1,0 ^a
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	15,9	10,0 ^a
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	1,38	0,05 ^a
Cobre (mg Cu L ⁻¹)	< 0,05	1,0 ^b
Ferro (mg Fe L ⁻¹)	8,330	15,0 ^b
Manganês (mg Mn L ⁻¹)	2,105	1,0 ^b
Níquel (mg Ni L ⁻¹)	< 0,1	2,0 ^b
Chumbo (mg Pb L ⁻¹)	< 0,1	0,5 ^b
Zinco (mg Zn L ⁻¹)	0,107	5,0 ^b
Coliformes termotolerantes (UFC 100 mL ⁻¹)	18000	1000 ^a

Nota: (a) Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005); (b) Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011); (c) Resolução CEMA 070/2009 (PARANÁ, 2009).

Dentre os diversos parâmetros físico-químicos e microbiológico analisados na caracterização do lixiviado, o potencial hidrogeniônico (pH), juntamente com a maioria dos metais, foram os únicos que se enquadraram nos limites de lançamento. O pH apresentou-se em valor próximo à neutralidade (7,47), conforme também verificado nos trabalhos de Pedroso (2012) e Scandelai (2015).

Tanto a concentração de cor aparente quanto verdadeira mostraram-se elevadas, 1310 mg Pt-Co L⁻¹ e 400 mg Pt-CoL⁻¹ respectivamente, acima do limite imposto pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), conferindo coloração marrom amarelada ao efluente. Essas altas concentrações são características de lixiviados de aterros sanitários, tendo em vista a presença de sólidos dissolvidos, substâncias húmicas,

compostas por ácidos húmicos e fúlvicos, e metais como ferro e manganês, que podem influenciar direta ou indiretamente neste parâmetro.

A turbidez do lixiviado, por sua vez, ocasionada pela presença de sólidos em suspensão, sejam partículas grosseiras ou coloidais, de caráter orgânico e inorgânico, e microrganismos, apresentou valor moderado (141 NTU), mas ainda assim acima do padrão estabelecido, conferindo aparência turva ao efluente.

A série de sólidos evidencia um efluente com pouco material em suspensão, em comparação ao material dissolvido, corroborando com o valor moderado de turbidez encontrado. Em contrapartida, a elevada concentração de sólidos dissolvidos totais, ocasionada pela presença de substâncias dissolvidas como sais e matéria orgânica, contribuiu com a elevada concentração de cor.

A DQO ($684,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) e a DBO₅ (235 mg L^{-1}), parâmetros indiretos de medida da matéria orgânica, embora se apresentem em valores baixos, quando comparado a outros trabalhos realizados com o lixiviado do aterro sanitário de Maringá, caracterizam um efluente de moderada-baixa biodegradabilidade, uma vez que sua razão DBO₅/DQO é menor que 0,5, como observado por Lange e Amaral (2009), indicando maior presença de compostos refratários frente aos biodegradáveis.

Com relação à série de nitrogênio, Von Sperling (2014) afirma que o nitrogênio amoniacal é proveniente da decomposição do nitrogênio orgânico, no caso dos lixiviados, presente nos resíduos dispostos no aterro, enquanto o nitrito e nitrato são produtos resultantes da oxidação da amônia presente no efluente. Dos compostos nitrogenados analisados, o nitrogênio amoniacal se apresentou como forma predominante no lixiviado, porém, de igual modo, as demais formas de nitrogênio presentes no efluente também carecem ter suas concentrações reduzidas, assim como o fósforo total, para se enquadrarem nos limites de lançamento, tendo em vista que podem colaborar com a intoxicação do meio aquático e também contribuir com os problemas de eutrofização dos corpos receptores.

No que diz respeito aos metais analisados no lixiviado, apenas o manganês se encontrou fora do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, de maneira que todos os demais metais foram detectados em baixas concentrações, como é característico dos lixiviados de aterros sanitários urbanos, conforme afirmado por Kjeldsen et al. (2002). Esses metais presentes no lixiviado são oriundos do tipo de resíduo depositado no aterro, e podem estar presentes no efluente associados às partículas

coloidais e às substâncias húmicas, de acordo com Stevenson (1994) e Christensen et al. (2001).

Os coliformes termotolerantes, por sua vez, abrangem as bactérias resistentes à elevada temperatura (44,5 °C). São representados por bactérias fecais, restritas ao trato intestinal de animais de sangue quente, como também por bactérias não fecais presentes em solos, plantas e outras matrizes ambientais, como afirmado em Brasil (2005) e Von Sperling (2014). Esse parâmetro microbiológico é utilizado como indicativo de poluição sanitária pela possibilidade de existência de organismos patogênicos, de acordo com Bonifácio; Tarelho Junior e Tavares (2015). O lixiviado caracterizado apresentou concentração de coliformes termotolerantes muito acima do permitido pela Resolução 357/2005, apresentando potenciais riscos à saúde humana e ambiental.

O lixiviado estudado, embora diluído pelas águas pluviais, se apresenta com grande potencial de poluição, evidenciando a necessidade de tratamento prévio ao seu descarte no ambiente ou em corpos hídricos receptores.

5.2.2 Tratamento do lixiviado via oxidação em água supercrítica sem a utilização de oxidante

As características adquiridas pelo lixiviado após o tratamento via oxidação em água supercrítica (OASC), nas condições operacionais de 225 bar de pressão, tempo espacial de 60 segundos no reator supercrítico, nas temperaturas de 550 °C e 600 °C são apresentadas a seguir.

5.2.2.1 Potencial hidrogeniônico

Para ambos os tratamentos (a 550 °C e 600 °C) o pH do lixiviado permaneceu em faixa próxima à neutralidade, semelhantemente ao pH do efluente bruto, como apresentado na Tabela 11.

Lixiviado	pH
Bruto	7,47
Tratado a 550 °C	7,67
Tratado a 600 °C	7,57

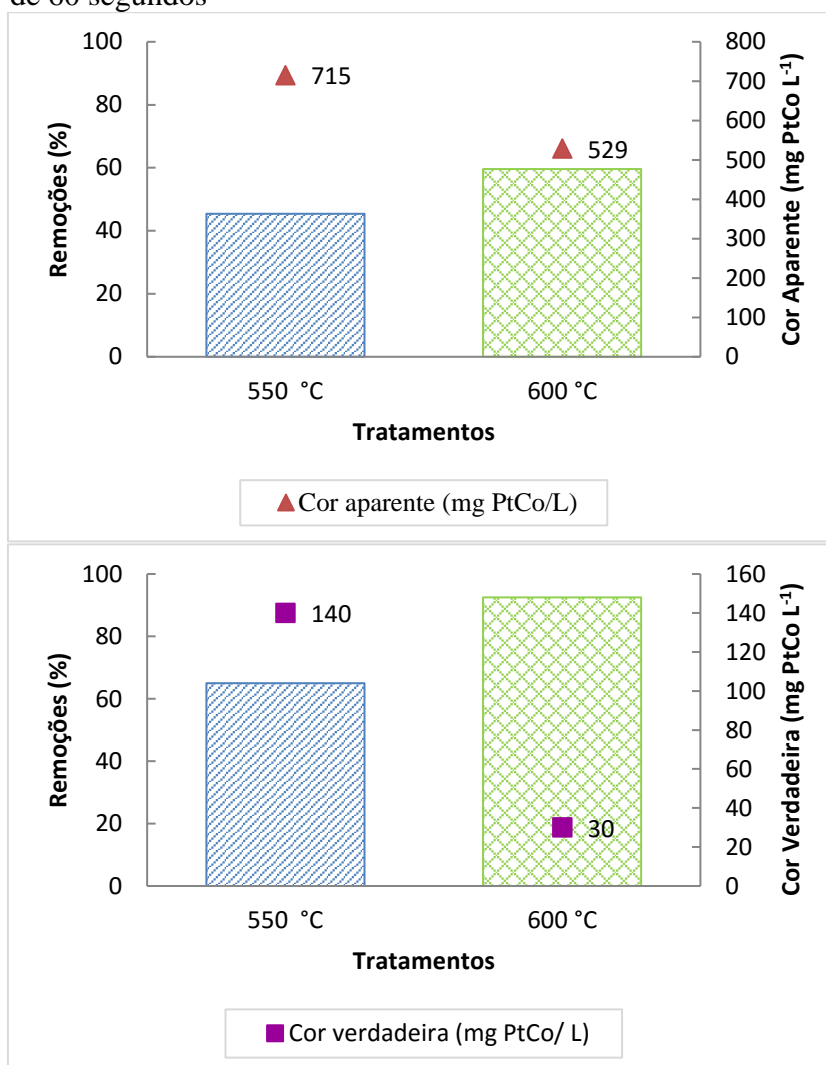
Diferentemente do ocorrido no tratamento com solução de ácido húmico, o lixiviado não apresentou acidificação com o tratamento supercrítico, indicando que a

oxidação da matéria orgânica nas condições operacionais experimentadas não produziu subprodutos ácidos, ou estes foram rapidamente oxidados a outras espécies que não conferem acidez ao efluente tratado.

5.2.2.2 Cor verdadeira e aparente

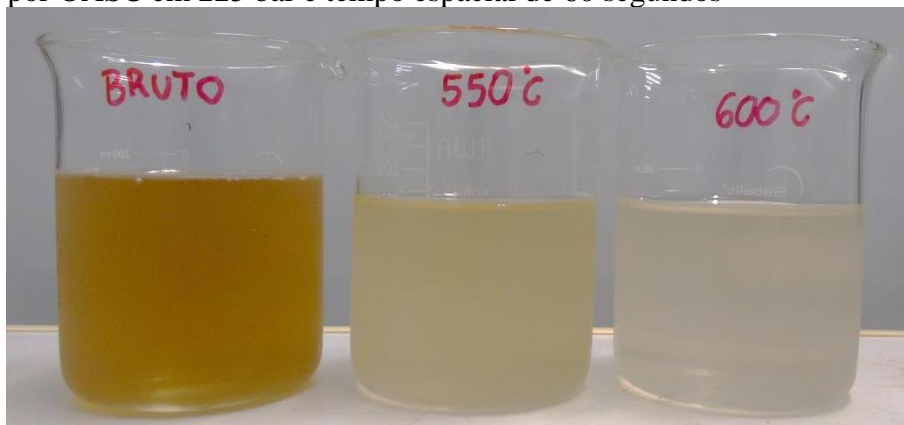
Ambas as características de cor, verdadeira e aparente, após tratamento, podem ser observadas nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 – Concentrações e remoções de cor aparente e verdadeira após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: As concentrações de cor aparente e verdadeira no lixiviado bruto eram de 1310 e 400 mg Pt-Co L⁻¹.

Figura 22 – Aparência da coloração do lixiviado bruto e pós tratamento por OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



É possível notar pelas Figuras 21 e 22 que o aumento da temperatura de tratamento favoreceu a redução da cor. A partir do tratamento, foram obtidas remoções de cor aparente e verdadeira de 45 e 65% em 550 °C, e 60 e 93% em 600 °C, respectivamente.

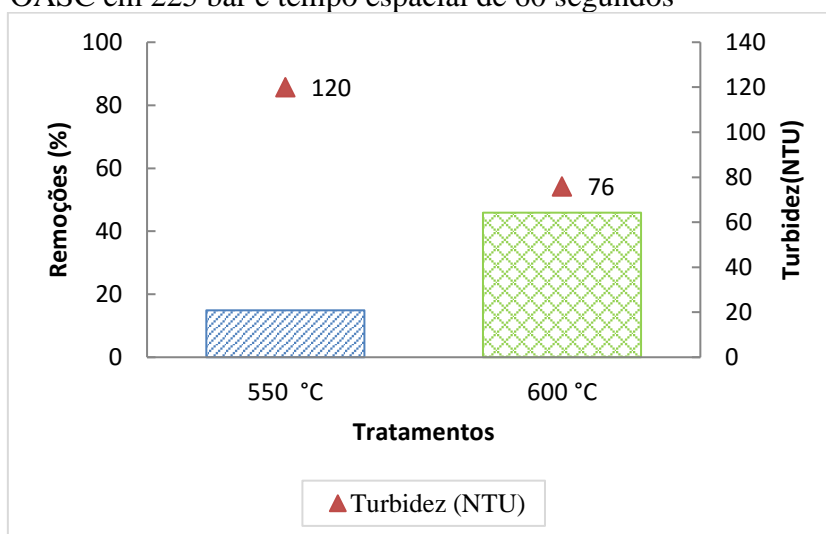
Por a cor estar diretamente relacionada com os sólidos dissolvidos, em especial pela presença de ácidos húmicos e fúlvicos, que são provenientes da decomposição da matéria orgânica, era esperado que nas maiores temperaturas houvesse melhoria desse parâmetro em função do favorecimento da cinética de oxidação dos compostos orgânicos, pelo aumento das taxas de reação. Nessas condições mais severas, é provável que ocorra a potencialização da destruição das ligações insaturadas dos grupos cromóforos, que de acordo com Cheng et al. (2011) são compostos por C=C, C=O, C=N e N=N, responsáveis pela coloração do efluente.

As remoções obtidas não foram consoantes com o resultado obtido para o tratamento da solução modelo de ácido húmico (apresentado anteriormente) em que as remoções de cor aparente foram de 92 e 93% a 550 °C e 600 °C, respectivamente, em tempo espacial de 60 segundos. Essa divergência evidencia que o lixiviado apresenta outros compostos de maior complexidade que conferem cor ao efluente, que não somente ácido húmico, os quais necessitam de condições operacionais mais severas para sua oxidação e consequente descoloração.

5.2.2.3 Turbidez

A turbidez do lixiviado após o tratamento em água supercrítica a 550 °C e 600 °C, e suas remoções são apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Concentração e remoção de turbidez após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: A concentração de turbidez no lixiviado bruto era de 141 NTU.

A remoção da turbidez ocorreu em parte pelo processo de filtração do efluente previamente à sua inserção no sistema supercrítico, removendo as maiores partículas em suspensão, e em parte foi ocasionada pela oxidação da matéria orgânica presente no efluente, uma vez que a turbidez é conferida pela presença de sólidos em suspensão e coloidais, constituídos de matéria orgânica e inorgânica, e microrganismos.

Observa-se, por intermédio das Figuras 22 e 23, que a elevação da temperatura de tratamento em 50 °C favoreceu a remoção da turbidez, proporcionando um aumento de eficiência de 31%, mostrando comportamento similar à remoção da cor verdadeira.

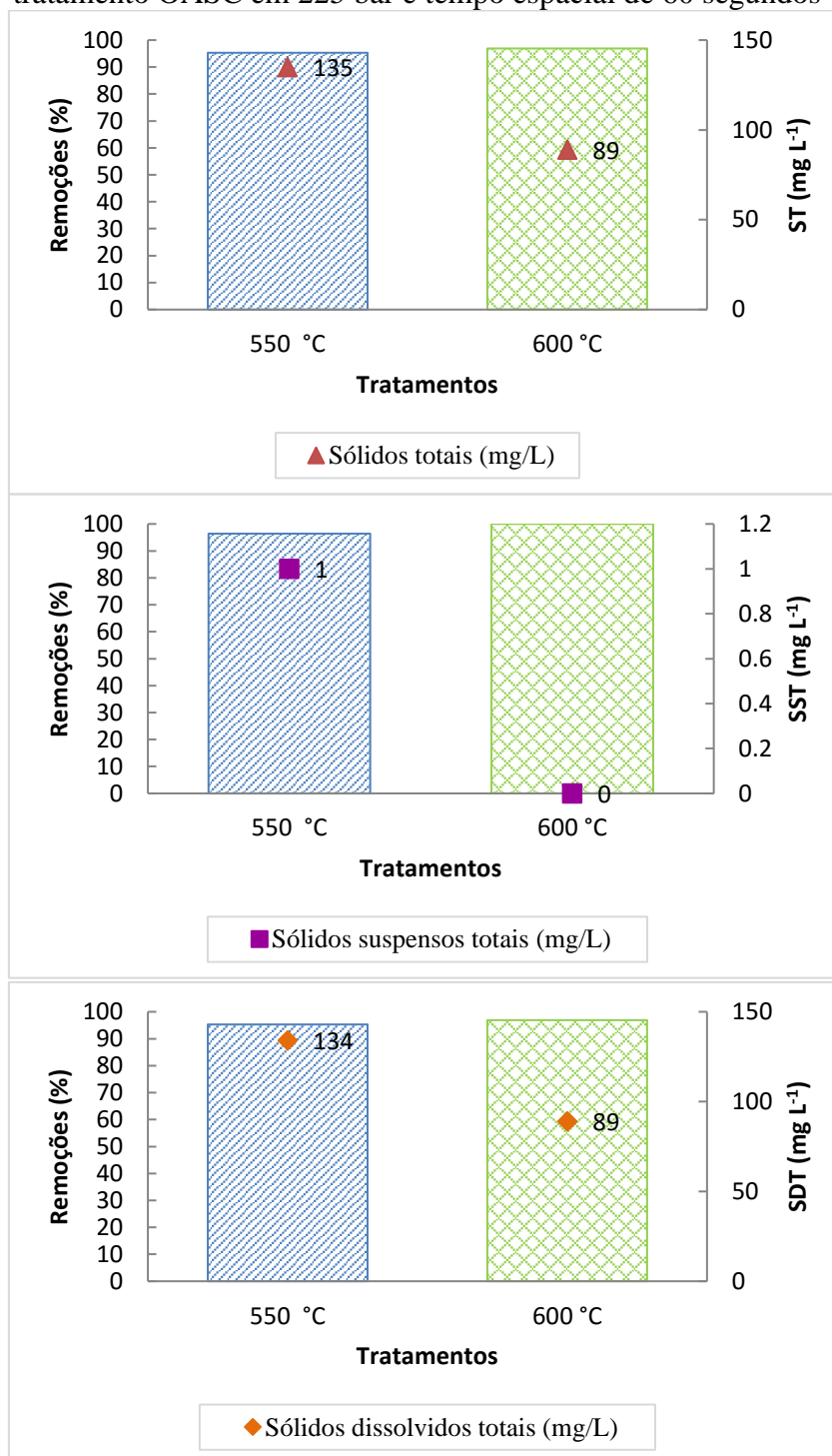
A melhora do rendimento a altas temperaturas ocorre uma vez que a elevação da temperatura potencializa a oxidação da matéria orgânica, promovendo melhora nos parâmetros relacionados a ela, como é o caso da turbidez. Além disso, em face dos compostos inorgânicos serem apenas ligeiramente solúveis nas condições supercríticas, como afirmaram Barner et al. (1992), em especial nas condições mais severas, a parcela inorgânica que confere a turbidez provavelmente foi precipitada durante o tratamento.

Possivelmente a turbidez residual do tratamento seja dada em função da presença de coloides que, segundo Lins (2010), apresentam diâmetros entre 10^{-6} e 10^{-3} mm e são avaliados, na análise de sólidos, como sólidos dissolvidos. Essa matéria coloidal pode ser tanto oriunda da parcela não oxidada do efluente bruto, quanto resultado das oxidações intermediárias que ocorreram durante o tratamento.

5.2.2.4 Série de sólidos

Os resultados referentes aos sólidos totais, suspensos e dissolvidos totais após tratamento, por água supercrítica, são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Concentrações e remoções da série de sólidos após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: As concentrações de ST, SST e SDT no lixiviado bruto eram de 2878, 37 e 2841 mg L⁻¹, respectivamente.

Os sólidos totais resultantes do efluente tratado, para ambas as temperaturas testadas, são predominantemente dependentes dos sólidos dissolvidos do lixiviado, haja vista que o tratamento, como um todo, proporcionou remoção de 96% e 100% dos sólidos suspensos quando tratado nas temperaturas supercríticas de 550 e 600 °C, respectivamente.

Compreende-se que a parcela majoritária da remoção dos sólidos suspensos totais foi devida à filtração prévia do efluente bruto em filtro faixa branca, embora não tenha sido realizada quantificação dos sólidos suspensos antes e após filtração. No entanto, as partículas suspensas remanescentes, as quais teriam caráter tanto orgânico quanto inorgânico, foram removidas durante o processo supercrítico, como previamente exposto no item anterior.

O tratamento supercrítico também proporcionou expressivas remoções de sólidos dissolvidos, por meio do qual foram obtidas eficiências de 95% na temperatura de tratamento de 550 °C e 97% para a temperatura de 600 °C, resultando em concentrações de 134 mg L⁻¹ e 89 mg L⁻¹, respectivamente.

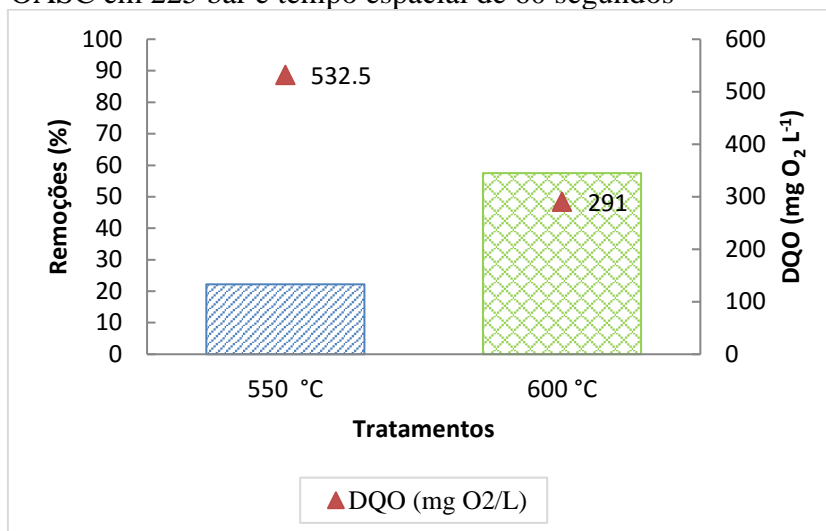
Esses resultados evidenciam que a elevação da temperatura em 50 °C não influenciou de forma significativa a remoção de sólidos do efluente.

5.2.2.5 Matéria orgânica

A matéria orgânica constitui um dos principais problemas de poluição das águas, uma vez que quando no ambiente aquático ocasiona o consumo indireto do oxigênio dissolvido do meio, e conseqüente morte dos organismos aeróbios. Além disso, pode ser composta por grupos funcionais que conferem toxicidade aos organismos vivos, e também interferem em outros parâmetros como cor, turbidez e sólidos. Por esses fatos, a quantificação da matéria orgânica, mesmo que indireta, é de extrema importância ambiental.

Nas Figuras 25, 26 e 27 são apresentados o comportamento do processo de oxidação supercrítica com relação à remoção dos parâmetros DQO, DBO₅, e dos compostos que absorvem radiação em 254 nm, todos medidas indiretas da matéria orgânica.

Figura 25 – Concentração e remoção de DQO após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos

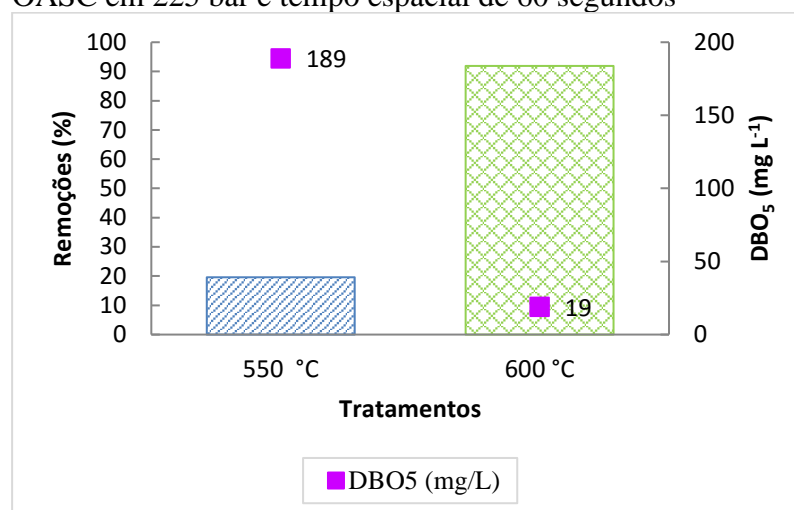


Nota: A concentração de DQO no lixiviado bruto era de 684,5 mg O₂ L⁻¹.

É possível observar na Figura 25 que o tratamento em água supercrítica foi significativamente melhor para a maior temperatura experimentada, alcançando remoções de aproximadamente 58%, contra 22% na temperatura de 550 °C. Zou et al (2013a), similarmente, obtiveram baixas remoções de DQO (20%) quando operaram em temperatura de 500 °C, sem a utilização de oxidante.

Diante do exposto, é provável que nas condições operacionais estudadas não foi possível alcançar melhores remoções de DQO, devido ao fato de que na oxidação da matéria orgânica em água supercrítica produtos intermediários recalcitrantes foram formados. Esses, por sua vez, por serem refratários, necessitariam de temperaturas ainda maiores para serem oxidados a moléculas mais simples, ou de inserção de fonte externa de oxigênio para potencialização da oxidação.

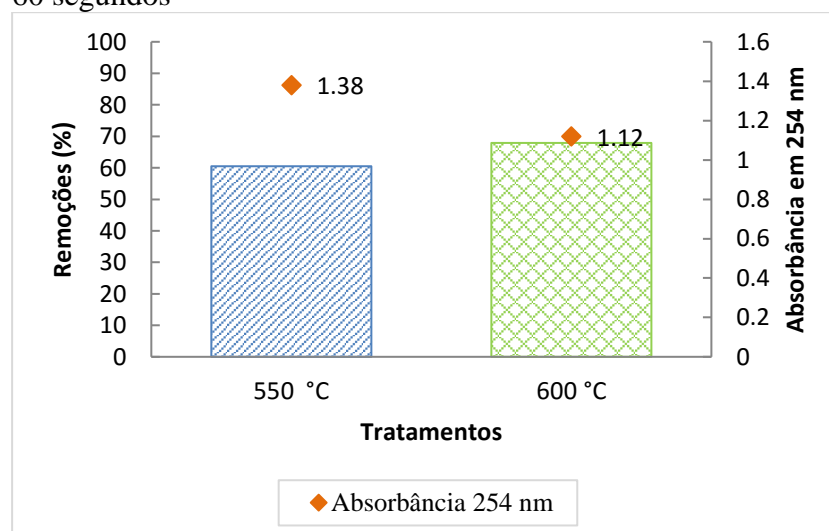
Figura 26 – Concentração e remoção de DBO₅ após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: A concentração de DBO₅ no líquido bruto era de 235 mg L⁻¹.

Como pode ser verificado na Figura 26, o aumento da temperatura operacional promoveu expressiva melhora na remoção da matéria orgânica biodegradável, parcela dos compostos orgânicos mais facilmente oxidados, representada pela DBO₅. A partir desse tratamento foram obtidas remoções de 20% de DBO₅ na temperatura de 550 °C, e 92% na temperatura de 600 °C.

Figura 27 – Remoção de compostos que absorvem radiação em 254 nm após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: A absorbância em 254 nm no líquido bruto era de 3,51.

A absorvância a 254 nm é utilizada como indicador indireto da presença de compostos aromáticos, como as substâncias húmicas, presentes no lixiviado. Ou seja, é uma medida indireta de matéria orgânica não biodegradável, como exposto por Scandelai (2015).

A partir da Figura 27, nota-se que o processo de oxidação do lixiviado em água supercrítica apresentou boa eficiência na redução dos compostos que absorvem no comprimento de onda 254 nm, para ambas as temperaturas. No entanto, verifica-se que o aumento da temperatura do tratamento não favoreceu a redução desse parâmetro de maneira significativa, uma vez aumentou a eficiência em apenas 7,4 %.

Por meio dos resultados apresentados das remoções de matéria orgânica, é possível verificar que o tratamento em água supercrítica promoveu, na condição operacional mais severa, a quase completa oxidação da matéria orgânica biodegradável. Como consequência, na temperatura de 600 °C o lixiviado tratado apresentou relação DBO₅/DQO de 0,06, o que evidencia que prevaleceu no efluente a matéria orgânica refratária.

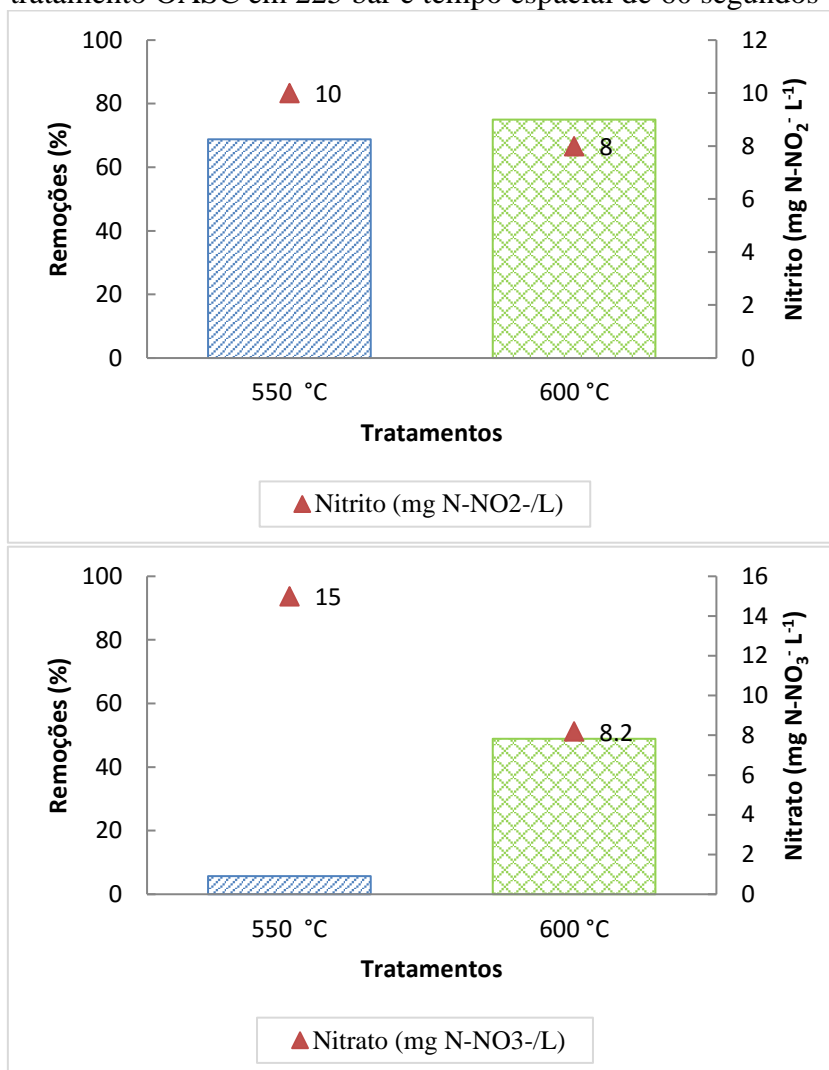
O aumento da eficiência de remoção da matéria orgânica em condições supercríticas mais rigorosas, como temperatura mais elevada, pode ser explicado pelos fundamentos da oxidação em água supercrítica. Quanto mais severas as condições supercríticas do meio reacional, tanto mais esse se comporta como um solvente de baixa polaridade, possibilitando a íntima interação dos compostos orgânicos com o oxigênio molecular disponível no meio reacional. Além disso, nessas condições as limitações, tanto de transporte de massa, quanto de energia, são eliminadas, promovendo rápidas cinéticas de oxidação, como observado por Bermejo, Cocero e Fernández-Polanco (2004).

Os trabalhos disponíveis de tratamento de lixiviado em água supercrítica de Weijin e Xuejun (2010), Wang et al. (2011), Zou et al. (2013a), Pinto et al. (2014) e de Civan et al. (2015), embora tenham sido conduzidos em condições operacionais (pressão, temperatura, tempo espacial e concentração de oxidante) distintas entre si, apresentaram a mesma conclusão: que o aumento da temperatura reacional é acompanhado pela elevação da eficiência do tratamento da matéria orgânica, similarmente ao averiguado no presente estudo.

5.2.2.6 Compostos nitrogenados

As concentrações de nitrito, nitrato, e nitrogênio amoniacal total, resultantes do tratamento em água supercrítica, podem ser observadas nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 – Concentrações e remoções de nitrito e nitrato após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



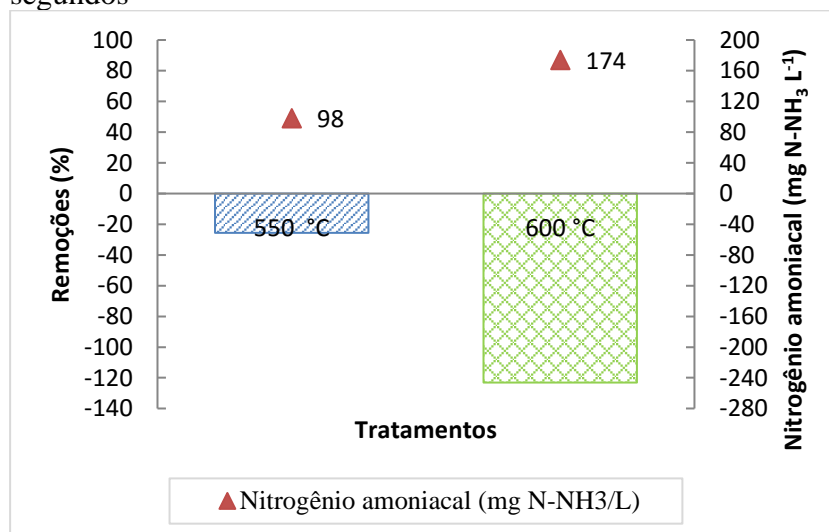
Nota: As concentrações de nitrito e nitrato no lixiviado bruto eram de 32 mg N-NO₂⁻ L⁻¹ e 15,9 mg N-NO₃⁻ L⁻¹, respectivamente.

É possível notar, na Figura 28, que o tratamento do lixiviado em água supercrítica possibilitou boas reduções da concentração nitrito para ambas as temperaturas. Em 550 °C obteve-se remoção de 69%, enquanto para 600 °C essa remoção foi elevada para 75%.

Com relação à remoção de nitrato a elevação da temperatura foi bem mais significativa, alcançando eficiência na remoção de nitrato de 48% na temperatura de 600 °C, e apenas 6% quando em 550 °C.

As boas remoções tanto de nitrito quanto de nitrato, em especial na maior temperatura, podem ser relacionadas à possibilidade de ambas as espécies nitrogenadas terem sido consumidas no processo supercrítico ao atuarem como oxidantes da matéria orgânica. De acordo com Dell'Orco et al. (1995), em condições supercríticas tanto o nitrito quanto o nitrato se mostram bons oxidantes de compostos orgânicos, no entanto, o nitrito (NO_2^-) é mais reativo que o nitrato (NO_3^-), e, portanto, mais consumido, o que corrobora com a melhor remoção de nitrito, quando comparada à remoção de nitrato no presente trabalho.

Figura 29 – Concentração e remoção de nitrogênio amoniacal após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: A concentração de nitrogênio amoniacal total no lixiviado bruto era de 78 mg N-NH₃ L⁻¹.

Enquanto o tratamento por oxidação supercrítica do lixiviado promoveu melhoria nas concentrações de nitrito e nitrato, as concentrações de nitrogênio amoniacal aumentaram em relação ao efluente bruto em 26% e 123% para as temperaturas de 550 °C e 600 °C, respectivamente.

Os compostos orgânicos nitrogenados quando oxidados são convertidos em nitrogênio molecular (N_2). No entanto, a oxidação parcial dos compostos nitrogenados pode gerar produtos intermediários como amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O), hidrazina (N_2H_4), ácido nítrico (HNO_3) e ácido nitroso (HNO_2), de acordo com Hernández et al. (2010). Dentre esses, o nitrogênio amoniacal é o subproduto de maior refratariedade, necessitando de condições operacionais mais severas para sua eliminação. Segundo

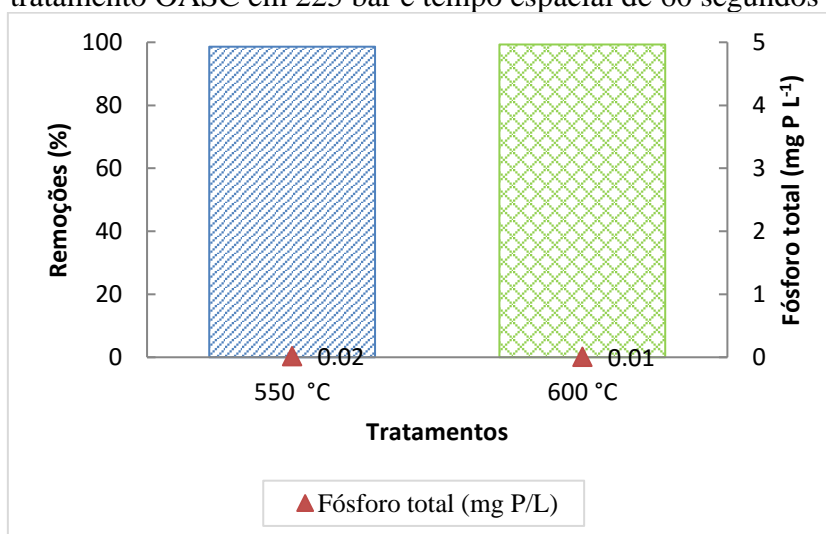
Webley, Tester e Holgate (1991) e Cocero (2001), são necessárias temperaturas acima de 650 °C para que ocorra a oxidação da amônia de forma satisfatória. Bermejo, Cantero e Cocero (2008) afirmam, ainda, que a utilização de oxidantes no sistema também pode auxiliar na sua destruição.

Em vista disso, entende-se que a oxidação parcial dos compostos orgânicos nitrogenados presentes no lixiviado gerou amônia como produto intermediário, em especial na maior temperatura de operação, na qual sua concentração aumentou mais de 100%. Ainda, compreende-se que as condições operacionais aplicadas não foram suficientes para a oxidação deste produto refratário a N₂.

5.2.2.7 Fósforo

O comportamento da concentração de fósforo total com o tratamento supercrítico pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 – Concentração e remoção de fósforo total após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos



Nota: A concentração de fósforo total no lixiviado bruto era de 1,38 mg P L⁻¹.

Embora a concentração de fósforo já fosse baixa no lixiviado bruto, o tratamento proporcionou a quase completa eliminação desse nutriente para ambas as temperaturas – 98,6 % em 550 °C e 99,3% em 600 °C.

Essa remoção do fósforo ocorre uma vez que no processo em água supercrítica os heteroátomos presentes nos compostos orgânicos são convertidos em seus correspondentes ácidos minerais, como afirmam Kritzer e Dinjus (2001) e Veriansyah e

Kim (2007). Dessa forma, infere-se que o fósforo presente no lixiviado bruto pode ter sido transformado em ácido fosfórico (H_3PO_4).

5.2.2.8 Metais

O comportamento da remoção dos metais com o tratamento por oxidação supercrítica do lixiviado é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentrações de metais totais antes e após tratamento OASC em 225 bar e tempo espacial de 60 segundos

Concentração metal ($mg L^{-1}$)	Lixiviado		
	Bruto	Tratado a 550 °C	Tratado a 600 °C
Cobre	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ferro	8,330	< 0,50	< 0,50
Manganês	2,105	< 0,50	< 0,50
Níquel	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Chumbo	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zinco	0,107	< 0,05	< 0,05

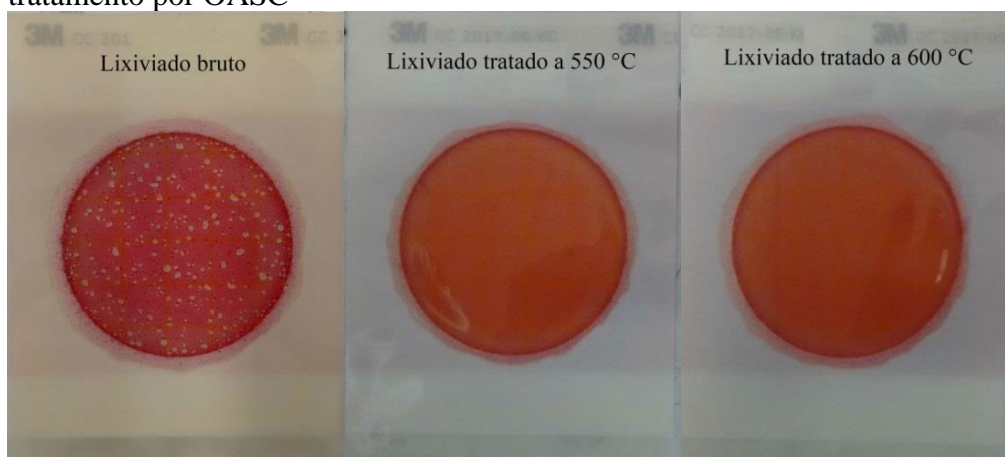
É possível observar que o tratamento supercrítico promoveu boas remoções das concentrações de ferro, manganês e zinco, apresentando rendimentos similares para ambas as temperaturas. Já para os metais cobre, níquel e chumbo, os quais originalmente já se encontravam em baixíssimas concentrações, é possível que as mesmas tenham diminuído ainda mais, embora o limite de detecção do equipamento das análises não tenham permitido verificar isso. A similaridade da eficiência da remoção dos metais para as temperaturas testadas provavelmente ocorreu porque as concentrações iniciais dos metais eram baixas, uma vez que Zou et al. (2013b) apontam que a elevação da temperatura ocasiona um efeito positivo na redução dos metais.

Essas remoções com o tratamento podem ser justificadas pela baixa polaridade da água, ocasionada pela queda drástica de sua constante dielétrica nas condições supercríticas, que leva à insolubilidade de compostos inorgânicos de alta polaridade, como é o caso dos metais, como afirmado por Zou et al. (2013b). Dessa forma, de acordo com Fang, Xu e Koziński (2000), os metais são precipitados, com conseqüente redução de sua concentração.

5.2.2.9 Análise microbiológica

O resultado da análise de coliformes termotolerantes para o lixiviado bruto e tratado por OASC em pressão de 225 bar, tempo espacial de 60 s, nas temperaturas de 550 °C e 600 °C pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 – Análise de coliformes termotolerantes do lixiviado bruto e após tratamento por OASC



Observa-se nas placas de análise de coliformes termotolerantes que não houve formação de unidades formadoras de colônia para nenhuma das condições de tratamento do lixiviado. Isso já era esperado, visto que as elevadas temperaturas de operação são capazes de destruir qualquer tipo de vida microbiana. Portanto, o tratamento em água supercrítica promove a completa descontaminação microbiológica do efluente.

5.2.3 Considerações sobre o tratamento do lixiviado sem a utilização de oxidante

Essa etapa de tratamento do lixiviado, utilizando a tecnologia supercrítica em 225 bar e tempo espacial de 60 s, possibilitou comparar a eficiência do tratamento quando operado em 550 °C e 600 °C.

Os resultados apresentados evidenciaram que a elevação da temperatura em 50 °C melhorou a qualidade do efluente, mesmo que minimamente para alguns parâmetros analisados, com exceção para as análises de metais e coliformes termotolerantes, nas quais a eficiência foi praticamente a mesma, para ambas as temperaturas, e nitrogênio amoniacal, que apresentou elevação de sua concentração com o tratamento.

Para os parâmetros de cor verdadeira, turbidez, DQO, DBO₅, e nitrato, o aumento da temperatura favoreceu de forma significativa a eficiência do tratamento. Esses parâmetros se não removidos de forma efetiva, podem causar sérios impactos ambientais, quando o efluente alcançar os corpos hídricos receptores.

Diante desses resultados, para a realização da etapa seguinte, com inserção de fonte externa de oxigênio ao processo oxidativo em água supercrítica, optou-se por trabalhar na maior temperatura, isto é, 600 °C.

5.3 TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COMO AGENTE OXIDANTE

Com base nos resultados das etapas anteriores, foram adotadas como condições operacionais fixas de tratamento: pressão de 225 bar, tempo espacial de 60 segundos e temperatura de 600 °C

Testes preliminares foram realizados com solução de ácido húmico, utilizando oxigênio em excesso (OE) em 100% e 200%. No entanto, as remoções de DQO, cor aparente e concentração de ácido húmico foram semelhantes para ambas as dosagens, apresentando para todos os parâmetros eficiências de remoção entre 97% e 100%. Em vista disso, concluiu-se que a falta de complexidade do ácido húmico, comparado ao lixiviado, permitiu que já na dosagem de 100% toda a carga orgânica fosse tratada, o que poderia não ser reprodutível com o lixiviado. Assim, optou-se por realizar testes de dosagem de oxidante em excesso diretamente com o lixiviado, e averiguar o comportamento dos seus parâmetros mediante o tratamento.

Assim sendo, esta nova etapa visou encontrar a melhor dosagem de peróxido de oxigênio em excesso (sem excesso de peróxido de oxigênio, 100 ou 200%) para o tratamento do lixiviado, de maneira a enquadrá-lo nos padrões de lançamento dos corpos receptores.

5.3.1 Caracterização do lixiviado

Uma nova coleta de lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) foi realizada, para a avaliação de seu tratamento utilizando peróxido de hidrogênio como fonte externa de oxigênio. Novamente a coleta foi realizada em período pós-

chuvoso, de maneira que o efluente encontrava-se naturalmente diluído, comparado aos lixiviados coletados, em épocas secas, em outros trabalhos do grupo de pesquisa do laboratório LGCPA. As características físico-químicas do lixiviado coletado são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Características físico-químicas do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR)

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Limite de lançamento
pH	7,79	5,0 - 9,0 ^b
Cor Aparente (mg Pt-Co L ⁻¹)	1680	-
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L ⁻¹)	950	75 ^a
Turbidez (NTU)	163	100 ^a
Absorbância (254 nm)	3,67	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	5196	-
Sólidos suspensos totais (mg.L-1)	10	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	5186	500 ^a
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	735,3	200 ^c
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	121	50 ^c
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	296,9	20 ^b
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	32	1,0 ^a
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	35,3	10,0 ^a
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	2,27	0,05 ^a
Cobre (mg Cu L ⁻¹)	< 0,05	1,0 ^b
Ferro (mg Fe L ⁻¹)	7,21	15,0 ^b
Manganês (mg Mn L ⁻¹)	2,75	1,0 ^b
Níquel (mg Ni L ⁻¹)	< 0,5	2,0 ^b
Chumbo (mg Pb L ⁻¹)	ND	0,5 ^b
Zinco (mg Zn L ⁻¹)	0,027	5,0 ^b

Nota: (a) Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005); (b) Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011); (c) Resolução CEMA 070/2009 (PARANÁ, 2009). ND – não detectado.

Dos parâmetros analisados o pH, juntamente com os metais cobre, ferro, níquel, chumbo e zinco, foram os que se enquadraram nos padrões de lançamento.

O lixiviado apresentou pH próximo à neutralidade, 7,79, valor esse característico ao efluente do aterro sanitário de Maringá, como já observado na Tabela 10, e nos trabalhos desenvolvidos por Pedroso (2012) e Scandelai (2015).

As concentrações de cor se apresentaram maiores quando comparadas ao lixiviado caracterizado anteriormente, em especial a cor verdadeira ($950 \text{ mg PtCoL}^{-1}$), indicando maior presença de sólidos dissolvidos, e provavelmente substâncias húmicas e manganês, os quais colaboram com a coloração do efluente, de acordo com Von Sperling (2014).

A turbidez, de igual modo, se apresentou mais elevada (163 NTU), novamente não se enquadrando ao limite de lançamento de 100 NTU estipulado pela Resolução CONAMA 357/2005, e contribuindo com aspecto turvo do lixiviado.

Os sólidos suspensos desse lixiviado se apresentaram em menor quantidade, com relação àquele cujas características encontram-se na Tabela 10. Em contrapartida, a concentração de sólidos dissolvidos mostrou-se quase duas vezes mais elevada, excedendo em muito o limite de 500 mg L^{-1} estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005, corroborando com o aumento da cor do efluente.

Esse lixiviado, apesar de apresentar maiores quantidades de matéria orgânica, quando comparado ao lixiviado utilizado na etapa anterior, verificado pela maior concentração de DQO ($735,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), apresentava uma menor parcela de matéria biodegradável, haja vista o menor valor de DBO_5 (121 mg L^{-1}). Essas características indicam que o efluente possui uma parcela muito maior de compostos recalcitrantes que biodegradáveis, e, portanto, seu tratamento para remoção da matéria orgânica poderia ser mais difícil.

A concentração de nitrogênio amoniacal total foi aproximadamente 3,5 vezes maior que a apresentada no efluente amostrado anteriormente, excedendo em torno de 15 vezes o limite de $20 \text{ mg N-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011. No entanto, a concentração de nitrito permaneceu inalterada (32 mg N-NO_2^-), e a de nitrato aumentou cerca de 100% ($\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$), estando ambas fora dos padrões de lançamento.

O lixiviado também apresentou maior concentração de fósforo total ($2,27 \text{ mg P L}^{-1}$) comparado ao valor apresentado na Tabela 10. Esse efluente, se lançado ao corpo receptor com essa quantidade de fósforo, poderia promover sua eutrofização, uma vez que o fósforo é fonte de nutriente, juntamente com o nitrogênio, para as algas, organismos responsáveis por esse fenômeno.

Dos metais analisados, o manganês foi o único que apresentou concentração acima do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011

(1,0 mg L⁻¹), apresentando concentração de 2,75 mg L⁻¹. Esse metal, se não removido e alcançar o corpo receptor, pode afetar o desenvolvimento neurológico infantil, e promover síndromes de perda de memória e Parkinson, além de mudanças comportamentais, de pessoas que consumirem esta água, como exposto anteriormente.

Ao analisar esse lixiviado é possível observar que, embora sua coleta também tenha sido realizada em período chuvoso, o mesmo apresentou características diferentes daquele analisado na etapa anterior, cujos parâmetros são descritos na Tabela 10. Isso pode ser observado especialmente nos níveis de nitrogênio amoniacal e DBO₅ do efluente.

Essa diferença de qualidade do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) é ainda maior quando comparado às características do mesmo, apresentadas nos trabalhos desenvolvidos por Pedroso (2012) e Scandelai (2015).

À luz do exposto acima, fica claro que o lixiviado, de fato, é um efluente de muita variabilidade, o qual tem suas características modificadas principalmente em função dos fatores climáticos, sazonalidade, e tipo de resíduos dispostos no aterro sanitário.

5.3.2 Tratamento do lixiviado via oxidação em água supercrítica utilizando oxidante

O tratamento por processo oxidativo em água supercrítica do lixiviado foi realizado nas condições operacionais de 225 bar, 60 segundos de tempo espacial, 600 °C, utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como fonte externa de oxigênio, em dosagens de oxigênio em excesso (OE) de 0%, 100% e 200%. As características do lixiviado, após tratamento, são apresentadas na Tabela 14, e as remoções dos parâmetros podem ser observadas nas Figuras 32, 33 e 34.

Tabela 14 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR) após tratamento em água supercrítica a 225 bar, 600 °C, tempo espacial de 60 s e OE em 0, 100 e 200%

Parâmetro	Lixiviado Tratado		
	OE 0%	OE 100%	OE 200%
pH	7,96	7,74	7,50
Cor Aparente (mg Pt-Co L ⁻¹)	1082	419	215
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L ⁻¹)	172	36	17
Turbidez (NTU)	75	53	29
Absorbância (254 nm)	2,38	1,66	1,35
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	483	125	101
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	0	0	0
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	483	125	101
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	313,5	220,3	103,2
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	73	68,4	27
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	384,3	381,0	270,6
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	18	8	1
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	2,9	2,4	1,5
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	0,18	0,03	0,61
Cobre (mg Cu L ⁻¹)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ferro (mg Fe L ⁻¹)	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Manganês (mg Mn L ⁻¹)	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Níquel (mg Ni L ⁻¹)	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Chumbo (mg Pb L ⁻¹)	ND	ND	ND
Zinco (mg Zn L ⁻¹)	ND	ND	ND

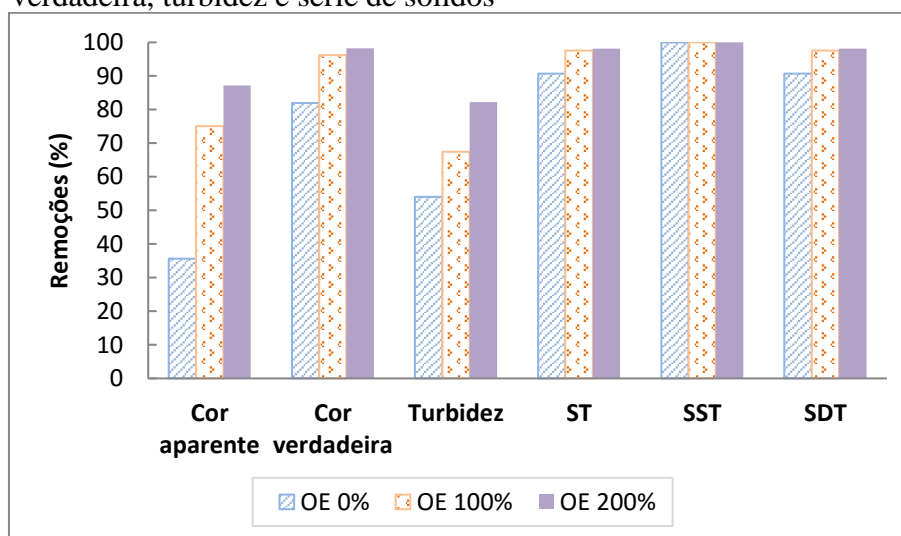
Nota: ND – Não detectado.

O pH do lixiviado, para os três tratamentos, manteve-se levemente básico, mas muito perto da neutralidade, semelhante aquele medido no efluente bruto, sofrendo modificações muito sensíveis com o processo supercrítico. Da mesma forma que para o lixiviado bruto, o efluente tratado permaneceu dentro dos padrões de lançamento estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, o qual estipula pH entre 5,0 e 9,0.

Com relação à cor, é possível notar pela Figura 32 que o aumento da dosagem de oxigênio em excesso contribuiu com a remoção tanto da cor aparente, quanto da cor verdadeira, possibilitando que o efluente, após os tratamentos com OE 100% e 200% se enquadrasse no limite de lançamento de 75 mg Pt-Co L⁻¹ estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005.

A cor é ocasionada pela presença de cromóforos, que, de acordo com Gonsalves, Serra e Piñeiro (2005), são grupos covalentes insaturados, muitas vezes com elétrons não ligantes, os quais transportam cor na faixa UV-Vis, e auxocromos, grupos saturados que possuem heteroátomo com pares de elétrons não compartilhados, que quando ligados aos grupos cromóforos intensificam sua absorção. São exemplos de grupos cromóforos: C=C, R₂C=O, C=N, C=S, N=N, N=O e C≡C, e grupos auxocromos: -OH, -OR, -Cl, -SH e -NRR'.

Figura 32 – Remoções dos parâmetros cor aparente e verdadeira, turbidez e série de sólidos



Nota: ST – sólidos totais, SST – sólidos suspensos totais; SDT – sólidos dissolvidos totais.

A melhoria da qualidade da cor se deveu à inserção de oxigênio ao sistema, que potencializou as reações de oxidação, uma vez que foi disponibilizado ao meio reacional tanto oxigênio molecular, quanto radical hidroxil. Com isso, a destruição dos grupos cromóforos, presentes na matéria orgânica, e a consequente descoloração, pode ter ocorrido pelo processo de clivagem oxidativa das ligações insaturadas e de outros grupos funcionais, como os auxocrômicos, ocasionado nas moléculas a perda de sua habilidade de absorver luz na região do visível, como explicado por Paula (2014).

Verifica-se na Tabela 14 e na Figura 32, que a turbidez, assim como a cor, foram melhor removidas, quando utilizado OE 200%, alcançando eficiência de 82%. No entanto, o tratamento mostrou-se efetivo, para o enquadramento desse parâmetro no limite de lançamento de 100 NTU, para os três tratamentos, nos

quais a turbidez alcançou valores de 75 NTU para OE 0%, 53 NTU para OE 100% e 29 NTU para OE 200%.

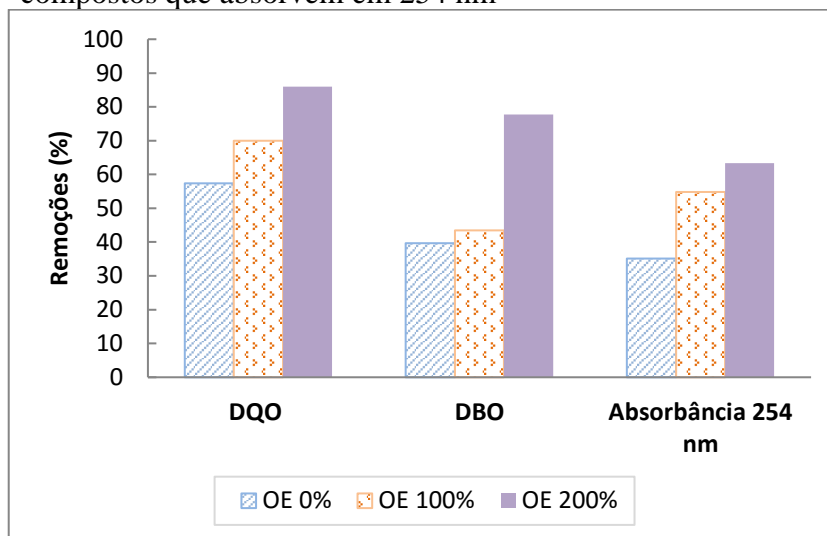
A turbidez, ocasionada pela presença de sólidos em suspensão e partículas coloidais (caráter orgânico e inorgânico), foi parcialmente reduzida pela filtração em filtro faixa branca, mas também foi gradativamente removida com a inserção de oxigênio em excesso. Essa melhora progressiva pode ter ocorrido devida a maior disponibilidade de oxigênio no sistema, que provoca o aumento das taxas oxidativas dos compostos orgânicos, promovendo a destruição de uma parcela maior da matéria orgânica. Já a parcela inorgânica removida, possivelmente, não foi influenciada pela presença de oxigênio, uma vez que sua remoção é em decorrência de sua insolubilidade nas condições supercríticas.

No lixiviado tratado, cujas características estão apresentadas na Tabela 14, os sólidos totais são exclusivamente dependentes dos sólidos dissolvidos, uma vez que o conjunto de filtração e processo oxidativo supercrítico removeu 100% dos sólidos suspensos presentes no efluente bruto, para as três condições experimentais testadas. Quanto aos sólidos dissolvidos, o aumento de sua remoção com a elevação de oxigênio em excesso no sistema pode ser explicado de modo semelhante ao exposto anteriormente.

É interessante notar, a partir da Figura 32, que a porcentagem de remoção de sólidos dissolvidos, foi muito parecida à da cor verdadeira, em especial para os tratamentos com OE 100% e 200%, nos quais foram alcançadas eficiências superiores a 96% e 98%, respectivamente, evidenciando a íntima relação entre eles. No entanto, observa-se que para ambos os parâmetros a elevação da dosagem de 100% para 200% não elevou de maneira significativa a remoção.

O efluente tratado, obtido nas três dosagens testadas, se enquadrou ao padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005, no que se refere à concentração de sólidos dissolvidos, cujo limite é 500 mg L⁻¹.

Figura 33 – Remoções dos parâmetros DQO, DBO₅ e compostos que absorvem em 254 nm



As análises tanto de DQO, DBO₅, como de toxicidade foram realizadas após a determinação de peróxido de hidrogênio residual e adição da enzima catalase para promover a hidroperoxidase, a fim de evitar a interferência causada pelo H₂O₂ nessas análises. Os efluentes tratados com OE 100% e OE 200% apresentaram peróxido residual de 1 mg L⁻¹ e 3 mg L⁻¹, respectivamente. Tanto para a análise de DQO quanto DBO₅ foram realizados testes com branco amostral contendo água destilada e a mesma dosagem de catalase utilizada nas amostras pós-tratadas, para que a partir desses valores a correção dos valores de DQO e DBO₅ dos lixiviados tratados pudesse ser realizada. A Tabela 14 e a Figura 33 referenciam esses valores corrigidos.

Por intermédio da Figura 33 nota-se que a adição de oxidante ao sistema melhorou a eficiência do tratamento da matéria orgânica, ficando em acordo com os resultados dos trabalhos de tratamento de lixiviado a partir da tecnologia supercrítica de Weijin e Xuejun (2010), Wang et al.(2011), Zou et al.(2013a) e Civan et al.(2015).

À medida que o OE no sistema foi elevado, foram observadas menores concentrações de DQO (Tabela 14). Enquanto para o tratamento com OE 0% foi obtida remoção de 57% desse parâmetro, para aqueles utilizando OE em 100% e 200% a eficiência foi elevada a 70% e 86%, respectivamente. Como resultado, foram obtidas concentrações residuais de 313,5 mg O₂ L⁻¹, 220,3 mg O₂ L⁻¹ e 103,2 mg O₂ L⁻¹ para os três níveis de dosagem de oxigênio em excesso,

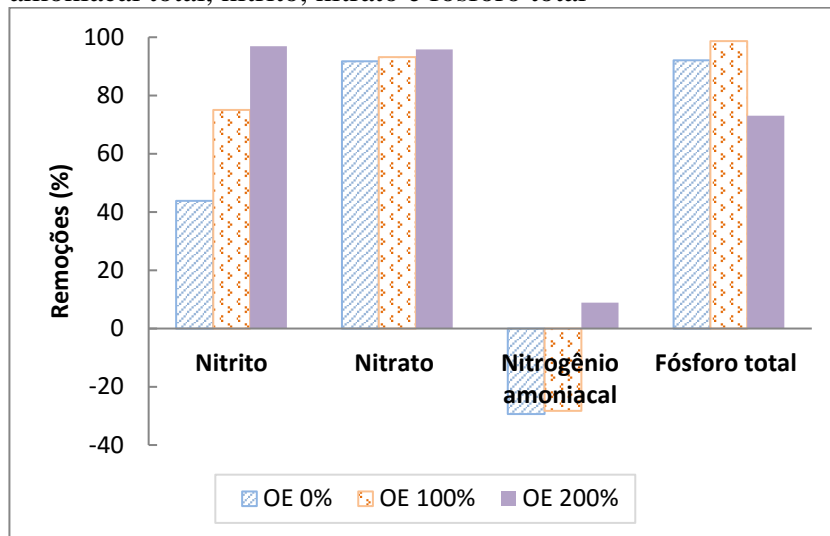
respectivamente. Assim, o tratamento realizado com a maior dosagem de oxigênio foi o único que enquadrou o efluente ao limite de 200 mg L^{-1} estabelecido pela legislação estadual (PARANÁ, 2009).

A DBO_5 , por sua vez, também foi mais bem removida no tratamento com a maior dosagem de oxidante, alcançando concentração de 27 mg L^{-1} , a qual enquadra o efluente no limite estabelecido pela Resolução CEMA 070/2009 (PARANÁ, 2009) de 50 mg L^{-1} .

Na Figura 33 nota-se ainda que, da mesma forma que para os parâmetros DQO e DBO_5 , o aumento da concentração de oxigênio no sistema promoveu maior remoção dos compostos aromáticos que absorvem radiação no comprimento de onda de 254 nm , alcançando eficiência de 55 e 63%, para as duas maiores dosagens, respectivamente.

Por meio dos resultados das remoções da matéria orgânica, é possível concluir que, dentre as condições de tratamento testadas, a conduzida na maior dosagem de oxidante apresentou o lixiviado de melhor qualidade. Esse comportamento era esperado, uma vez que quanto maior a dosagem de oxidante no sistema, maior disponibilidade de oxigênio molecular e radical hidroxil. Como consequência, gera-se um meio reacional mais favorável às reações oxidativas, uma vez que se aumenta a frequência de colisão das moléculas oxidantes com as moléculas orgânicas, como observado por Wang et al.(2011). O aumento dessa taxa de reação, por sua vez, leva à maior degradação dos compostos orgânicos complexos, transformando-os em moléculas mais simples de menores pesos moleculares, quando não sua completa oxidação.

Figura 34 – Remoções dos parâmetros nitrogênio amoniacal total, nitrito, nitrato e fósforo total



É possível observar, na Tabela 14 e na Figura 34, que a elevação da dosagem de oxigênio em excesso no tratamento do lixiviado em água supercrítica, influenciou positivamente na remoção de nitrito. A maior dosagem de oxidante promoveu sua remoção em 97%, com base na quantidade encontrada no efluente bruto. Somente nessa condição foi possível adequar a concentração de nitrito ($1 \text{ mg N-NO}_2^- \text{ L}^{-1}$) ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005.

Com relação ao nitrato, no entanto, nota-se que a adição de oxidante ao sistema não influenciou na sua remoção. Os tratamentos do lixiviado apresentaram remoções de nitrato de 92, 93 e 96%, e concentrações correspondentes a 2,9, 2,4 e 1,5 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, para as condições de OE de 0%, 100% e 200 %, respectivamente. Todos os efluentes tratados enquadraram-se ao limite de lançamento de 10,0 $\text{mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005.

Em face da remoção do nitrato não ter sido significativa com a adição de oxidante, implica-se que sua remoção ocorreu em função de sua atuação como oxidante no processo de oxidação supercrítica, como afirma Savage (1999), logo, pela sua redução à N_2 . Já a remoção de nitrito, em vista de sua crescente remoção com o aumento da dosagem de oxigênio em excesso, indica que sua remoção ocorreu por intermédio de sua oxidação a nitrato, provocada pelo oxidante adicionado ao tratamento.

Com relação ao nitrogênio amoniacal, pode ser observado na Tabela 14 e Figura 34, que o tratamento por OASC apenas causou efeito positivo na remoção desse componente na dosagem de OE de 200%, embora sua remoção tenha sido pequena (aproximadamente 9%). A concentração de nitrogênio amoniacal se apresentou, ainda, muito acima do limite de 20 mg N-NH₃ L⁻¹ estabelecido pela CONAMA 430/2011.

Como abordado anteriormente, a oxidação parcial dos compostos orgânicos nitrogenados geram como subproduto o nitrogênio amoniacal, espécie altamente estável e recalcitrante. Sua remoção por processo oxidativo supercrítico apenas ocorre satisfatoriamente ou na utilização de condições severas de temperatura (acima de 650 °C), ou pela utilização de oxidante no sistema, como afirmam Cocero (2001) e Bermejo, Cantero e Cocero (2008).

No caso do lixiviado em estudo, concentrações acima de 100% de OE é que supostamente começaram a promover a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrogênio molecular (N₂). Para o lixiviado estudado, é possível que uma maior dosagem de OE no sistema provocasse o tratamento mais efetivo desse parâmetro, como verificado nos estudos realizados por Wang et al. (2011) e García-Jarana et al. (2013). No entanto, o custo do processo poderia aumentar, tornando-o menos viável.

Em relação à concentração de fósforo total, é possível observar pela Tabela 14 e Figura 34 que a oxidação em água supercrítica apresentou melhor desempenho de remoção de fósforo na dosagem de OE de 100%, apresentando concentração residual de apenas 0,03 mg P L⁻¹. É compreensível que a presença de maior quantidade de oxidante no sistema promova maiores transformações nas moléculas de fósforo, contidas nos compostos orgânicos, em ácido fosfórico. No entanto, a baixa remoção de fósforo na utilização de OE 200% gera incertezas quanto às reações que ocorreram no meio supercrítico para a ocorrência desse comportamento. O lixiviado tratado na maior dosagem de oxigênio em excesso foi o único que não se enquadrou, com relação ao parâmetro de fósforo total, ao limite de lançamento de 0,05 mg P L⁻¹ estabelecido na legislação brasileira.

Para os três tratamentos realizados com o lixiviado, todos os metais analisados enquadraram-se nos padrões de lançamento estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, em especial o manganês que era o único que excedia o limite permitido no efluente bruto.

Os dados apresentados na Tabela 14 evidenciam que a remoção dos metais não ocorreu pela presença do oxigênio no sistema, visto que para as três dosagens de OE o nível das concentrações foi o mesmo. Suas remoções ocorreram em função de sua precipitação no meio supercrítico de baixa polaridade, visto que os íons metálicos são altamente polares, como afirmaram Zou et al.(2013b).

5.3.3 **Análise de toxicidade dos efluentes tratados em água supercrítica nas diferentes dosagens de OE**

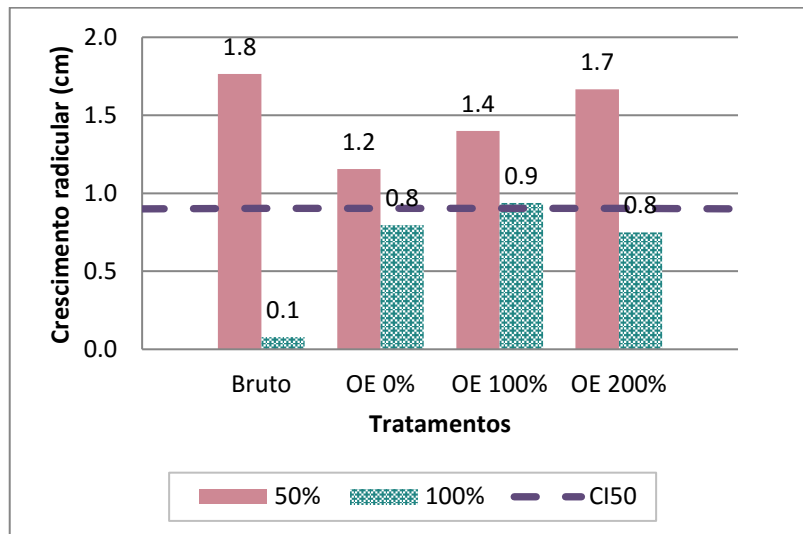
O efluente para poder ser lançado ao corpo receptor hídrico não pode ocasionar efeitos tóxicos à biota aquática. Em vista disso, a Resolução CONAMA 430/2001 estabelece que ensaios ecotoxicológicos sejam realizados com organismos aquáticos de dois níveis tróficos distintos, como, por exemplo, o microcrustáceo *Artemia salina* e a bactéria *Vibrio fischeri*, a fim de verificar a toxicidade do efluente a ser lançado.

Embora os vegetais superiores, como a *Lactuca sativa* e *Allium cepa* não representem os sistemas aquáticos, os resultados ecotoxicológicos obtidos a partir desses organismos fornecem dados sobre os possíveis efeitos que o efluente lançado aos corpos d'água pode causar às comunidades vegetais próximas às suas margens, como afirmam Sobrero e Ronco (2004).

5.3.3.1 Ensaio com *Lactuca sativa*

A Figura 35 apresenta os dados referentes ao crescimento médio radicular das sementes de *Lactuca sativa* para os lixiviados bruto e tratados via oxidação em água supercrítica em condições operacionais de 225 bar, 60 s de tempo de reação e 600 °C, variando as dosagens de OE em 0, 100 e 200%, sem diluição (100%) e diluídos a 50%. Também apresenta o valor do crescimento radicular correspondente à concentração que inibe o crescimento em 50% (CI₅₀) com relação ao grupo controle.

Figura 35 - Crescimento radicular das sementes de *Lactuca sativa* para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%



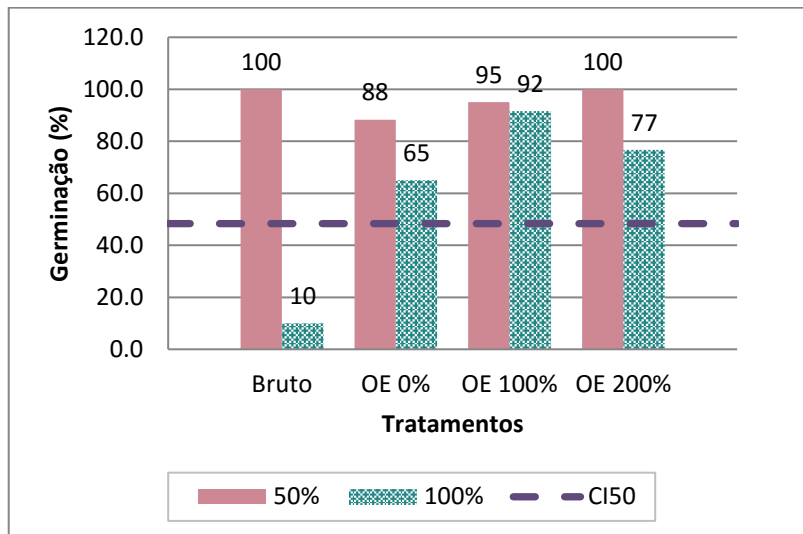
A partir da Figura 35 é possível verificar que para o bioensaio de toxicidade com *L. sativa* todas as amostras a 100% (sem diluição) apresentaram-se tóxicas para o desenvolvimento da plântula, uma vez que inibiram seu crescimento em 50% ou mais, em relação ao grupo controle. Observa-se também que o lixiviado com OE 100% apresentou crescimento radicular idêntico ao CI₅₀.

Embora os tratamentos tenham diminuído os efeitos tóxicos do lixiviado, os mesmos não foram capazes de eliminar todos os compostos inibidores do crescimento das sementes de alface.

O comportamento tóxico observado nas amostras sem diluição não foram verificados para aquelas diluídas a 50%, de modo que nenhuma delas apresentou efeito nocivo ao crescimento radicular.

Com relação à germinação das sementes de *Lactuca sativa* (Figura 36), com exceção ao efluente bruto sem diluição, todas as demais amostras apresentaram taxas de germinação acima de 60%, de modo que apenas o lixiviado bruto se mostrou tóxico ao desenvolvimento das sementes. Vale ressaltar que na diluição de 50%, tanto o lixiviado bruto quanto tratado com OE 200% apresentaram taxas de germinação levemente superiores ao do grupo controle (97%).

Figura 36 – Percentual de germinação com relação ao número de sementes inicial para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%

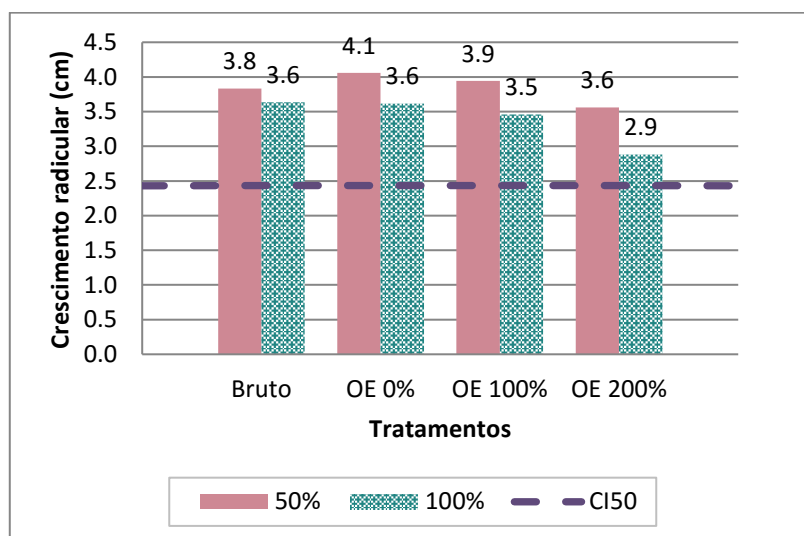


A sensibilidade demonstrada pelas sementes de *L. sativa*, em especial para o lixiviado bruto sem diluição, pode ser devido à sua elevada sensibilidade à presença de compostos orgânicos e metais, como afirmado por Wang (1987) e Toussaint et al. (1995), os quais foram encontrados em elevada e baixa quantidade, respectivamente, na caracterização do efluente bruto.

5.3.3.2 Ensaio com *Allium cepa*

A Figura 37 apresenta os dados referentes ao crescimento médio radicular das *Allium cepa* para os lixiviados bruto e tratados via oxidação em água supercrítica em condições operacionais de 225 bar, 60 s de tempo de reação, 600 °C, variando as dosagens de OE em 0, 100 e 200%, sem diluição e diluídos a 50%. Também apresenta o valor do crescimento radicular correspondente à concentração que inibe o crescimento em 50% (CI₅₀) com relação ao grupo controle.

Figura 37 – Crescimento radicular da *Allium cepa* para lixiviado bruto e tratados por OASC com OE 0%, 100% e 200%, em 100% e diluídos a 50%



A avaliação do bioensaio de toxicidade realizado com *A. cepa* (Figura 37) indicou que nenhuma das amostras analisadas se apresentou tóxica, uma vez que em nenhum dos casos houve inibição de 50% ou mais do crescimento radicular da cebola, em comparação ao grupo controle.

No entanto, o tratamento conduzido com OE 200% apresentou os menores desenvolvimentos das raízes, muito provavelmente, em função de subprodutos inibidores do crescimento que foram formados durante as oxidações desse tratamento.

Comparando as respostas de crescimento radicular dos bioensaios de toxicidade desenvolvidos com os organismos *Allium cepa* e *Lactuca sativa*, é possível verificar que o organismo *A. cepa* se apresentou bem menos sensível aos compostos presentes nos lixiviados bruto e tratados, que a *L. sativa*.

5.3.3.3 Ensaio com *Vibrio Fischeri*

Os resultados obtidos no bioensaio realizado com o Microtox®, utilizando como organismo teste a bactéria bioluminescente *Vibrio Fischeri*, são apresentados em termos de concentração efetiva da amostra (% v/v) que inibe 50% dos organismos expostos ao teste (CE₅₀), durante 15 minutos. A Tabela 15 apresenta os dados de CE_{50-15min} referentes aos lixiviados bruto e tratados via

oxidação em água supercrítica em condições operacionais de 225 bar, 60 s de tempo de reação e 600 °C, variando as dosagens de OE em 0, 100 e 200%.

Tabela 15 – Valores de $CE_{50-15min}$ obtidos nos biotestes com *Vibrio fischeri* para lixiviados bruto e tratados por OASC com OE 0, 100 e 200%

Amostra de lixiviado	$CE_{50-15min}$ (% v/v)
Bruto	> 81,9 ^a
Tratado OE 0%	62,44
Tratado OE 100%	48,18
Tratado OE 200%	81,32

Fonte: Elaborado pela autora. ^a 81,9% é a maior concentração de teste possível, baseada na diluição inicial do sistema Microtox®.

A partir da porcentagem de $CE_{50-15min}$ obtida na análise, é possível especificar o nível de toxicidade da amostra a partir da classificação proposta por Coleman e Qureshi (1985) para sistema Microtox®, e adaptada com base em Buitrago et al. (2013) (Tabela 16).

Tabela 16 – Classificação das faixas de toxicidade aguda

Faixas de CE_{50}	Classificação da amostra
$CE_{50} < 25\%$	Muito tóxica
$25\% \leq CE_{50} < 50\%$	Moderadamente Tóxica
$51\% < CE_{50} < 75\%$	Tóxica
$75\% < CE_{50} < 81,9\%$	Levemente Tóxica
$CE_{50} > 81,9\%$	Não tóxica

Fonte: Elaborado pela autora. Adaptada de COLEMAN e QURESHI (1985) e BUITRAGO et al. (2013).

A avaliação do bioensaio realizado com a *Vibrio fischeri*, a partir da Tabela 16, indicou que o lixiviado bruto não se apresentou tóxico às bactérias, enquanto o seu tratamento conferiu toxicidade às mesmas.

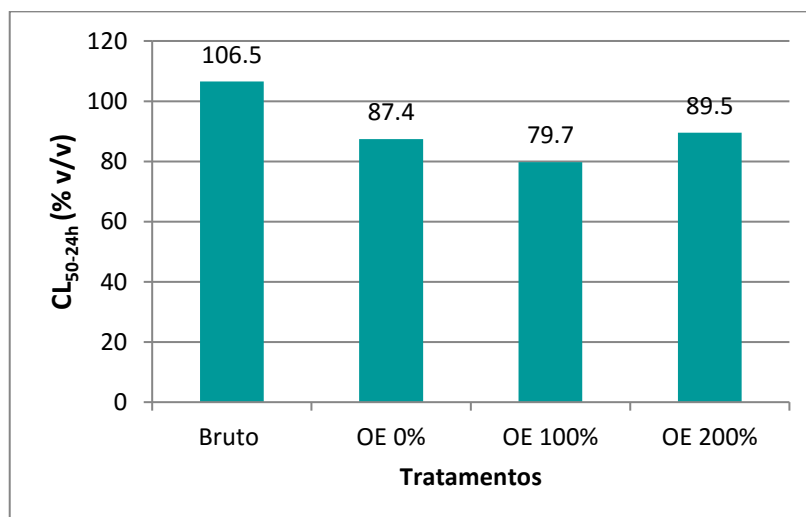
De acordo com a classificação exposta, o lixiviado resultante do tratamento de OASC com OE 0%, isto é, sem utilização de oxidante, pôde ser classificado como tóxico, enquanto os correspondentes aos tratamentos com OE 100% e OE 200% apresentaram-se moderadamente tóxico e levemente tóxico (praticamente não tóxico) às bactérias marinhas, respectivamente. O aumento da toxicidade com os tratamentos oxidativos pode ser justificado pela formação de

produtos intermediários da oxidação das moléculas complexas presentes no lixiviado, os quais podem conferir maior toxicidade que os compostos que o originaram, conforme explicado por Rizzo (2011). É interessante ainda notar que os lixiviados tratados que apresentam os maiores níveis de toxicidade são àqueles correspondentes às maiores concentrações de nitrogênio amoniacal, podendo esse também ser uma das causas da elevação da toxicidade das amostras para a bactéria.

5.3.3.4 Ensaio com *Artemia salina*

Os dados referentes ao bioensaio realizado com o a *Artemia salina* são apresentados em termos de concentração letal mediana da amostra (% v/v). A Figura 38 apresenta os dados de CL_{50-24h} referentes aos lixiviados bruto e tratados via oxidação em água supercrítica em condições operacionais de 225 bar, 60 s de tempo de reação e 600 °C, variando as dosagens de OE em 0, 100 e 200%.

Figura 38 – Valores de CL_{50-24h} obtidos nos bioensaios com *Artemia salina* para lixiviados bruto e tratados por OASC com OE 0, 100 e 200%



O teste realizado com o lixiviado bruto foi considerado não tóxico para o organismo teste *A. salina*, uma vez que seu valor de CL_{50-24h} excedeu o valor máximo possível de 100% da amostra (isto é, sem diluição), conforme explicado por Buitrago et al. (2013).

Para os demais lixiviados, é possível observar que houve um aumento da toxicidade com a aplicação dos tratamentos, embora ainda assim possam ser considerados pouco tóxicos, visto seus elevados valores de concentração letal.

A resposta obtida no ensaio de ecotoxicidade em *Artemia salina* seguiu a mesma tendência da resposta obtida com o ensaio com a *Vibrio fischeri*, em que a ordem crescente de toxicidade, começando com o efluente não tóxico foi: lixiviado bruto, tratado em OE 200%, tratado em OE 0% e tratado em OE 100%. Da mesma forma que foi constatada anteriormente, é possível que o aumento de toxicidade do lixiviado com os tratamentos tenha ocorrido em função dos produtos intermediários formados na oxidação dos compostos orgânicos do efluente, os quais possuem maiores efeitos nocivos às *A. salina* que as substâncias que os originaram, ou ainda devido à elevada concentração de nitrogênio amoniacal.

5.3.4 Considerações sobre o tratamento do lixiviado utilizando oxidante

O tratamento do lixiviado com OE 0% produziu um lixiviado cujos parâmetros de cor verdadeira, turbidez, DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal, nitrito e fósforo não se enquadraram às legislações de lançamento estadual e nacional. O efluente resultante do tratamento com OE 100%, por sua vez, excedeu aos limites os parâmetros de DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal e nitrito. Por fim, aquele conduzido a OE 200% se adequou a todos os parâmetros analisados, com exceção ao nitrogênio amoniacal e fósforo total.

Com relação aos testes de toxicidade aguda, para o organismo *Lactuca sativa* os tratamentos por OASC amenizaram os efeitos tóxicos do lixiviado ao crescimento radicular da alface, embora não os tenha eliminado. Quando analisado, no entanto, a germinação de suas sementes, as mesmas amostras de lixiviado tratado (sem diluição) mostraram-se totalmente atóxicas. Os bioensaios conduzidos com *Allium cepa* (análise de crescimento radicular), por sua vez apresentaram ausência de toxicidade tanto para o lixiviado bruto quanto para os tratados.

Em contrapartida, os testes realizados com os organismos aquáticos *Vibrio fischeri* e *Artemia salina* apresentaram ausência de toxicidade para o efluente bruto e toxicidade leve e moderada para os efluentes tratados, sendo o lixiviado tratado com OE 200% o menos tóxico dos três.

À luz desses resultados, foi possível verificar que o tratamento via oxidação em água supercrítica na maior dosagem de oxigênio em excesso foi mais eficaz que os tratamentos conduzidos em OE 0% e 100%, em especial no que diz respeito à remoção da matéria orgânica. Além disso, foi o que menos apresentou efeitos tóxicos sobre os organismos aquáticos testados (que foram os mais sensíveis para os efluentes tratados).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em vista do alto potencial poluidor dos lixiviados gerados nos aterros sanitários e visando a preservação ambiental, foi estudado o tratamento desse efluente via oxidação em água supercrítica.

Essa tecnologia, até o presente momento, pouco foi estudada para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário, sendo que nenhum dos trabalhos publicados aborda uma caracterização completa dos efluentes tratados, como aqui apresentado.

De maneira geral, foi averiguado que a intensificação das condições de operação do processo de oxidação em água supercrítica, isto é, tempo espacial, temperatura e dosagem de oxigênio em excesso, promoveram aumentos significativos da qualidade do efluente tratado.

Os testes preliminares da tecnologia, realizados com a solução modelo de ácido húmico, mostraram que o processo oxidativo em água supercrítica operado no maior tempo espacial (60 s) e nas duas maiores temperaturas de operação (550 °C e 600 °C) apresentou melhores remoções da matéria orgânica, assim como dos dois outros parâmetros intimamente ligados a ela. No entanto, as eficiências do tratamento para ambas as temperaturas se equipararam.

Os ensaios realizados com o lixiviado do aterro sanitário, por sua vez, avaliando o tratamento nas condições de pressão a 225 bar, tempo espacial de 60 s e nas temperaturas de 550 °C e 600 °C, mostraram que a elevação da temperatura em 50 °C levou a uma melhora significativa na remoção dos parâmetros analisados, com exceção do nitrogênio amoniacal.

A adição de oxigênio em excesso (OE) ao sistema, em 100% e 200%, para o tratamento da solução de ácido húmico nas condições de 225 bar, 60 s e 600 °C, proporcionou eficiências de remoção semelhantes entre si, acima de 97%. A reprodução do mesmo procedimento com o lixiviado, avaliando também OE 0%, mostrou, no entanto, que quanto maior a inserção de oxigênio ao sistema, melhor a eficiência do processo, resultando em um lixiviado de maior qualidade.

Ao realizar a comparação das eficiências de remoção de DQO do lixiviado e da solução de ácido húmico nas mesmas condições operacionais de tratamento, averigua-se que a solução de ácido húmico não foi fielmente representativa ao lixiviado, sendo sua degradação via oxidação muito mais fácil que a do efluente em questão. Embora o ácido húmico seja um dos compostos recalcitrantes presentes no lixiviado, sua baixa

complexidade frente ao efluente gerado nos aterros inviabiliza sua utilização como modelo. Com isso, a fim de obter uma solução de maior representatividade, a complexação do modelo pela adição de outros componentes de elevada recalcitrância e refratariedade, como ácidos fúlvicos e amônia, seriam necessários.

A tecnologia supercrítica se mostrou muito promissora para o tratamento de lixiviados, visto que, para o lixiviado do aterro sanitário de Maringá (PR), por meio de um único processo conduzido a 225 bar, 600 °C, tempo reacional de 60 s e OE 200% foi possível obter um efluente de elevada qualidade, o qual enquadrou todos os parâmetros analisados aos limites impostos pelas legislações nacionais e estadual, com exceção ao fósforo e ao nitrogênio amoniacal. Além disso, esse lixiviado se apresentou atóxico, para os bioensaios ecotoxicológicos conduzidos com *Allium cepa* e para a germinação das sementes de *Lactuca sativa*, e apenas levemente tóxico para os bioensaios conduzidos com os organismos aquáticos *Vibrio fischeri* e *Artemia salina*.

Em vista disso, para a continuidade dos trabalhos, com o intuito de montar um sistema efetivo de tratamento para lixiviados, sugere-se a adição de um pré ou pós-tratamento para a remoção da amônia, como o air stripping ou por precipitação química a qual também removeria o fósforo residual. Esse polimento do efluente poderia, ainda, possibilitar a redução do efeito tóxico do efluente tratado.

REFERÊNCIAS

- ABD EL-SALAM, M. M.; ABU-ZUID, G. I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: a case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, p. 579-586, 2015.
- ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama de resíduos sólidos no Brasil – 2014**. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/panorama_apresentacao.cfm>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- AL-WABEL, M. I. et al. Characteristics of landfill leachates and bio-solids of municipal solid waste (MSW) in Riyadh City, Saudi Arabia. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 10, p. 60-70, 2011.
- ALIMBA, C. G.; ONAJOLE, A. I.; BAKARE, A. A. Brain dysfunctions in Wistar rats exposed to municipal landfill leachate. **Beni-Suef university Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 4, p. 284-290, 2015.
- ALKALAY, D. et al. Review: Anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachate: the problem of refractory and toxic components. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 14, p. 309-320, 1998.
- ALMEIDA, E. J. R. **Estudo da biorremediação dos azo corantes têxteis acid blue 161 e procion red mix-5B por fungos filamentosos em solução simples e solução binária associado a testes de toxicidade com *Lactuca sativa* e *Artemia salina***. 2013. 163 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2013
- AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with fenton and solar photo-fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261-268, 2015.
- AMORIM, A. K. B. et al. Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de fenton (Capítulo 4). In: GOMES, L. P. (Coord.). **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 97-139.
- APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20 ed. APHA: Washington D.C – USA, 1998.
- ARAÚJO, F. V. F. **Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183

f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BAIG, S. et al. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod Studies. **Ozone Science & Engineering**, v. 21, p. 1-22, 1999.

BARNER, H. E. et al. Supercritical water oxidation: na emerging technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 31, p. 1-17, 1992.

BERMEJO, M.D.; CANTERO, F.; COCERO, M. J. Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations pilot plant experimental results and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 542-549, 2008;

BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J.; FERNÁNDEZ-POLANCO, F. A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water. **Fuel**, v. 83, p. 195-204, 2004.

BILA, D. M. et al. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, p. 235-242, 2005.

BONIFÁCIO, C. M.; TARELHO JUNIOR, O.; TAVARES, C. R. G. Poluição hídrica por parâmetro microbiológico – o caso da bacia hidrográfica dos rios Paranapanema III e IV. **XI Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, n. 8, p. 120-128, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 053, 18 mar. 2005. p. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 10 mar. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 92, 16 maio 2011. p. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 16 nov. 2016

BRENNAN, R. B. et al. Management of landfill leachate: the legacy of European Union Directives. **Waste Management**, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.010>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

BRITO, G. C. B. **Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 185f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013

BRÖLL, D. et al. Chemistry in Supercritical Water. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 38, p. 2998-3014, 1999.

BROWN, K. W.; DONNELLY, K. C. Na estimation of the risk associated with the organic constituents of hazardous and municipal waste landfill leachates. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 5, n. 1, p. 1-30, 1988.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4ª ed. Vol. 2. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2014.

BRUNNER, G. Near and supercritical water. Part II: Oxidative process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 382-390, 2009.

BUITRAGO, B. H. et al. Hazard assessment of sediments from a wetland system for treatment of landfill leachate using bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 255-262, 2013.

CAMARGO, C. C. de. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Saneamento e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas (Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo), Campinas, 2012.

CAMPOS, A. R. C. **Tratamento conjugado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em lagoas de estabilização rasas**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

CAMPOS, J. C.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F. V. da F. Impact of municipal solid waste landfill leachate on the water environment (Cap. XXII). In: BILIBIO, C.; HENSEL, O.; SELBACH, J. (Orgs.) **Sustainable water management in the tropics and subtropics – and case studies in Brazil**. Vol. 2. Jaguarão-RS: Unipampa, 2011.p. 511-532

CASTILHOS JUNIOR, A. B. et al. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos (Capítulo 2). In: CASTILHOS JUNIOR, A. B.. (Coord.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, Rima, 2003. p. 19-50.

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

- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Norma Técnica L5.227** - Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*: método de ensaio. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2001.
- CHEMLAL, R. et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281-289, 2014.
- CHENG, L. H. et al. Effect of ozone enhanced flocculation on the treatment of secondary effluent. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, p. 555-560, 2011.
- CHIAN, E. S. K. Stability of organic matter in landfill leachates. **Water Research**, v. 11, p. 225-232, 1977.
- CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, p. 3132-3143, 2005.
- CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. Landfill leachate: an introduction (Capítulo 1). In: CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Eds.) **Landfilling of waste: leachate**. London: Elsevier, 1992. p. 1-15.
- CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 659-718, 2001.
- CIVAN, F. et al. The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 100, p. 7-14, 2015.
- COCERO, M. J. Supercritical water oxidation (SCWO): Application to industrial wastewater treatment. **Industrial Chemistry Library**, v. 9, p. 509-526, 2001.
- COLEMAN, R. N.; QURESHI, A. A. Microtox® and *Spirillum volutans* tests for assessing toxicity of environmental samples. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 35, p. 443-451, 1985.
- CONSONI, A. J. et al. Disposição final do lixo (Capítulo 5). In: VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 3ª Ed. São Paulo: CEMPRE, 2010a. p. 241-282.
- CONSONI, A. J.; PERES, C. S.; CASTRA A. P de. Origem e composição do lixo (Capítulo 2). In: VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. 3ª Ed. São Paulo: CEMPRE, 2010b. p. 241-282.
- COSTA, C. R. et al. Toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- COTMAN, M.; GOTVAJN, A. Z. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 298-305, 2010.

- CROSSGROVE, J.; ZHENG, W. Manganese toxicity upon overexposure. **NMR Biomed.**, v. 17, p. 544-553, 2004.
- DELL'ORCO, P. et al. Hydrothermal oxidation of organic compounds by nitrate and nitrite (Chapter 12). In: HUTCHENSON, K. W.; FOSTER, N. R. (Eds). **Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology**. Washington D. C.: American Chemical Society, 1995. p. 179-196.
- DEL MORO, G. et al. Landfill leachate treatment: comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 87-98, 2016.
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.
- DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. Vol. 1. São Carlos: Editora LDIBRLTDA, 2008.
- DI IACONI, C. et al. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1732-1736, 2010.
- DOLAR, D.; KOŠUTIĆ, K.; STRMECKY. Hybrid process for treatment of landfill leachate: Coagulation/UF/NF-RO and adsorption/UF/NF-RO. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 39-46, 2016.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. Processos avançados de oxidação para la eliminación de contaminantes (Capítulo 1). In: BLESA, M. A. (Editor). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata: Digital Graf, 2001. p. 3-26.
- DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, p. 3925-3940, 2002.
- DU, X. et al. Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation. **Fuel**, v. 104, p. 77-82, 2013.
- ECKENFELDER JR, W. W. **Industrial water pollution control**. 3 ed. Mc Graw-Hill Company, 2000.
- EDUARDO, J. **Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ-Brasil)**. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Faculdade de Engenharia), Rio de Janeiro, 2007.
- EL-FADEL, M.; FINDIKAKIS, A. N.; LECKIE, J. O. Environmental impacts of solid waste landfilling. **Journal of Environmental Management**, v. 50, p.1-25, 1997.
- EHRIG, H. J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management and Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

ERKONAK, H.; SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. Treatment of olive mil wastewater by supercritical water oxidation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, p. 142-148, 2008.

FANG, Z; XU, S-K; KOZIŃSKI, J. A. Behavior of metals during combustion of industrial organic wastes in supercritical water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4536-4542, 2000.

FERNANDES, F. et al. Tratamento biológico de lixiviado de resíduos sólidos urbanos (Capítulo 5). In: CASTILHOS JR A. B. (Coord.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006, p. 209-299.

FERREIRA, P. A. S. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção**. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em engenharia de recursos hídricos e ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FERREIRA-PINTO, L. **Oxidação úmida em condições supercríticas: tratamento de efluentes e produção de H₂ a partir de efluentes industriais e urbanos**. 2014. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

FERREIRA-PINTO, L. et al. Hydrogen production and TOC reduction from gasification of lactose by supercritical water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 12162-12168, 2015.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, p. 99-112, 1985

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FONG, S. S. et al. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 1, p. 34-40, 2007.

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

FORTINO, P. **Pós-tratamento de efluente têxtil usando coagulação/floculação combinado com processos de separação por membranas**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FOUL, A. A. et al. Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies. **J. Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3/4, p. 282-298, 2009.

GANDHIMATHI, R. et al. Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 10, p. 1-7, 2013.

GARCÍA-JARANA, M. B. et al. Supercritical water oxidation of nitrogen compounds with multi-injection of oxygen. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 23-29, 2013.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R. J. Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos. **Série Temática: Tecnologias Ambientais**. Vol. 4, 1ª Ed., COAMB-UERJ: Rio de Janeiro, RJ, 2011.

GOMES et al. Processos e monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos (Capítulo 3). In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água**: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 65-108.

GONG, Y. et al. Supercritical water oxidation of fulvic acid as a model organic compound in landfill leachate. **Applied Mechanics and Materials**, v. 522-524, p. 600-604, 2014.

GONG, Y. et al. Partial oxidation of landfill leachate in supercritical water: optimization by response surface methodology. **Waste Management**, v. 43, p. 343-352, 2015.

GONSALVES, A. M. d'A. R.; SERRA, M. E. da S.; PIÑEIRO, M. **Espectroscopias vibracional e electrónica**. Coimbra: Imprensada Universidade de Coimbra, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HACH Company. **Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010**. USA, 1996

HACH Company. **Manual de Operação – Turbidímetro Portátil Modelo 2100P**. USA, 1998.

HACH Company. **Procedures Manual of DR 2800 Spectrophotometer**. 2 ed. Germany, 2007.

HAN, Z. et al. A review of groundwater contamination near municipal solid waste landfill sites in China. **Science of the Total Environment**, v. 569-570, p. 1255-1264, 2016.

HARMSSEN, J. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. **Water Research**, v.17, n. 6, p. 699-705, 1983.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HE, P.; LIU, D. H.; ZHANG, G. Q. Effects of high-level-manganese sewage irrigation on children's neurobehavior (resumo traduzido). **Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi**, v. 28, p. 216-218, 1994.

HEAVEY, M. Low-cost treatment of landfill leachate using peat. **Waste Management**, v. 23, p. 447-454, 2003.

HERNÁNDEZ, M. J. A. **Catalytic supercritical water oxidation of nitrogen-containing organic compounds**. 2010. 294 f. Thesis (Doctor Degree) - The University of Birmingham, Birmingham, 2010.

HOSSAKA, A. L. **Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por stripping**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

HOSSEINI, S. E. et al. A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. **International Journal of Energy Research**, v. 39, p. 1597-1615, 2015.

HUANG, J.-C.; SHANG, C. Air Stripping (Chapter 2). In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. (Editors). **Advanced Physicochemical Treatment Process**. Totowa: Humana Press, 2006, p. 47-79.

HUANG, H. et al. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with use of low-cost phosphate and magnesium sources. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 191-198, 2014.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2016.

IVANOVA, B.; SPITELLER, M. Binding affinity of terrestrial and aquatic humics toward organic xenobiotics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 498-510, 2016.

JONES, M. N.; BRYAN, N. D. Colloidal properties of humic substances. **Advances in Colloidal and Interface Science**, v. 78, p. 1-48, 1998.

KANG, Y. W.; CHO, M.-J.; HWANG, K.-Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n.5, p. 1247-1251, 1999.

KAUR, K.; MOR, S.; RAVINDRA, K. Removal of chemical oxygen demand from landfill leachate using cow-dung ash as a low-cost adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 338-342, 2016.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012

KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 646-654, 2016.

KIM, D. et al. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 81-85, 2007.

KIYA, A.; TSURU, Y.; NIIDOME, Y. Enzymatic decomposition of hydrogen peroxides to suppress oxidation of gold-silver core-shell nanorods: colorimetry of horseradish peroxidase (HRP) and catalase. **Chem. Lett.**, v. 45, p. 1376-1378, 2016.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KLAUCK, C. R. **Aplicação de processos oxidativos avançados ao tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Feevale, Novo Hamburgo, 2013.

KLAUCK et al. Aplicação de eletrooxidação no tratamento de chorume de aterro sanitário e avaliação de toxicidade em *Allium cepa*. In: **Advances in Cleaner Production, Proceedings of the 4th International Workshop**. São Paulo, Brasil, 2013. Disponível em:
<<http://www.advancesincleanerproduction.net/fourth/english/site/downloads.html>>. Acesso em: 02 jan 2017.

KLAUCK, C. R.; RODRIGUES, M. A. S., SILVA, L. B. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. **Braz. J. Biol.**, v. 45, n. 2 (suppl.), p. 57-62, 2015.

KRITZER, P.; DINJUS, E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) existing problems, possible solutions and new reactor concepts. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 207-214, 2001.

KRÜGER, R. A. **Análise da toxicidade e da genotoxicidade de agrotóxicos utilizados na agricultura utilizando bioensaios com *Allium cepa***. 2009. 43 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Feevale, Novo Hamburgo, 2009.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5981-5985, 2008.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 80-100, 2006a.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 443-455, 2006b.

KURNIAWAN, T. A. et al. Biological processes for treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 2032-2047, 2010.

LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. do. Geração e características do lixiviado (Capítulo 2). In: GOMES, L. P. (Coord.). **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26-59.

LEE, D.-S.; GLOYNA, E. F. Efficiency of H₂O₂ and O₂ in supercritical water oxidation of 2,4-dichlorophenol and acetic acid. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, p. 249-255, 1990.

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

LI, X.; ZHAO, Q. L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment. **Chemosphere**, v. 44, p. 37-43, 2001.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. **Ecological Engineering**, v. 20, p. 171-181, 2003.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3ª ed. (revisada e ampliada). São Paulo: Hemus, 2004.

LINS, G. A. **Impactos ambientais em estações de tratamento de esgotos (ETEs)**. 2010. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LISK, D. J. Environmental effects of landfills. **The Science of the Total Environment**, v. 100, p. 415-468, 1991.

LIU, X. et al. Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation process using iron-based coagulants: optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 39-51, 2012.

- LO, I. M. C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**, v. 22, n. 4, p. 433-442, 1996.
- LOPPINET-SERANI, A.; AYMONTIER, C.; CANCELL, F. Supercritical water for environmental technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 85, p. 583-589, 2010.
- LYBERATOS, B.; SKIADAS, I. V. Modelling of anaerobic digestion – a review. **Global Nest: the Int. J.**, v.1, n.2, p.63-76, 1999.
- MALER, C. L. **Aplicação do processo fenton a diferentes etapas do tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.
- MAUS, V. W.; COSTA, A. B.; RIGHES, A. A. Tratamento do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processo fenton. **Tecnológica**, v. 13, n. 1, p. 52-59, 2009.
- MARTINS, T. H.; SOUZA, T. S. O.; FORESTI, E. Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, In Press, Accepted Manuscript, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.024>
- MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**, Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MERCADIER, J. et al. Supercritical water oxidation of organic compounds: experimental and numerical results. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 10, p. 1379-1388, 2007.
- MEYER, B. N. et al. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medicinal Plant Research**, v. 45, p. 31-34, 1982.
- MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as na adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 351-359, 2009.
- MONTEIRO, J. H. P. et al; ZVEIBIL, V. Z. (Coord.). **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.
- MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por**

membranas. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MÜLLER, G. T. et al. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. **Waste Management**, v. 36, p.177-183, 2015.

NEAL, A. P; GUILARTE, T. R. Mechanisms of heavy metal neurotoxicity: lead and manganese. **J Drug Metabol Toxicol**, v.S5, p. 1-13, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NUNES, B. S. et al. Use of genus *Artemia* in ecotoxicity testing. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 453-462, 2006.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. **Waste Management**, v. 28, p. 1876-1891, 2008.

OULEGO, P. et al. Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment. **Water Research**, v. 88, p. 389-402, 2016.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. Resolução nº 070, de 01 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 8068, 01 out. 2009. Disponível em:

<<http://www.cema.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=5>>. Acesso em: 16 nov 2016.

PAULA, L. O. de. **Tratamento de água residuária da atividade automotiva por ozonização convencional e catalítica**. 2014. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PEDROSO, K. **Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação e ozonização**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

PERTILE, C. **Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PETERSON, A. A. et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub and supercritical water technologies. **Energy and Environmental Science**, v. 1, p. 32-65, 2008.

- PI, K. W. et al. Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, p. 191-196, 2009.
- PIATKIEWICZ, W.; BIEMACKA, E.; SUCHECKA, T. A polish study: treating landfill leachate with membranes. **Filtration and Separation**, v. 38, p. 22-26, 2001.
- PINTO, L. F. et al. Tratamento de lixiviados (chorume) utilizando a água supercrítica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...**, 2014.
- PIORO, I.; MOKRY, S. Thermophysical properties at critical and supercritical conditions (Chapter 22). In: BELMILOUDI, A. (Editor). **Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems**. Rijeka: InTech, 2011. p. 573-592.
- PIORO, I. Application of supercritical pressure in power engineering: specifics of thermophysical properties and forced-convective heat transfer (Chapter 11). In: ANIKEEV, V.; FAN, M. (Editors). **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**. Polonia: Elsevier, 2014. p. 201-233.
- POHLAND, F. G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, U.S.A. 1985.
- PORTELA, J. R. et al. Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B88, p.95-106, 2001.
- POVINELLI, J.; ALEM SOBRINHO, P. Introdução (Capítulo 1). In: GOMES, L. P. (Coord.). **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 19-25.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ. **Plano municipal de saneamento básico: limpeza pública e manejo de resíduos sólidos (versão preliminar)**. Maringá, 2011. Disponível em: < <http://www.maringa.pr.gov.br/saneamento/>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J., ORTIZ, I. Photo-fenton process as na eficiente alternative to treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834-842, 2008.
- RAGA, R. et al. Landfill aeration for emission control before and during landfill mining. **Waste Management**, v. 46, p. 420-429, 2015.
- RANK, J.; NIELSEN, M. H. *Allium cepa* anaphase-telophase root tip chromosome aberration assay on N-methyl-N-nitrosourea, maleic hydrazine, sodium azide, and ethyl methanesulfonate. **Mutation Research**, v. 390, p. 121-127, 1997.

RANK, J.; NIELSEN, M. H. Genotoxicity testing of Wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Mutation Research**, v. 418, p. 113-119, 1998.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468-493, 2008.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation process in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

SAVAGE, P. E. Organic chemical reactions in supercritical water. **Chem. Ver.**, v. 99, p. 603-621, 1999.

SCANDELAI, A. P. J. **Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização catalítica**. 2015. 246 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

SCHMIEDER, H.; ABELN, J. Supercritical water oxidation: state of art. **Chem. Eng. Technol.**, v. 22, p. 903-908, 1999.

SCHULTEN, H. –R.; SCHNITZER, M. A state of art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. 2002. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, T. F. C. V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/ biological process, at a scale close to industrial – biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, v. 47, p. 6167-6186, 2013.

SILVA, T. F. C. V. et al. Insights into solar photo-fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p.32-40, 2015.

SNIS – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2015**. Brasília: Ministério das Cidades – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. [planilhas online] Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2015>> Acesso em: 09 jan. 2017.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda com sementes de lechuga (*Lactuca sativa*) (Capítulo 4.4). In: CASTILLOS, G. (Ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: standerización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Mexico: IMTA, 2004. p. 71-80.

SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. Treatment of textile wastewater by SCWO in a tube reactor. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 106-111, 2007.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.

SOUTO, G. D. de B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia em São Carlos, São Carlos, 2009.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso**. 2011. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

SPRITZER, M. H.; HONG, G. T. Supercritical water partial oxidation (Chapter II-B2). In: U.S Department of Energy. **FY 2003 -Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program**. Washington D.C: U.S. Department of Energy, 2003. p. II-68.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

TAO, W.; FATTAH, K. P.; HUCHZERMEIER, M. P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: a review of application potential and hindrances. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 46-57, 2016.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**, v.6, p. 207-219, 2002.

TATSI, A. A. et al. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, p. 737-744, 2003.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; VARESE, G. C. Mycological and ecotoxicological characterisation of landfill leachate before and after traditional treatments. **Science of the Total Environment**, v. 487, p. 335-341, 2014.

TOUSSAINT, M. W. et al. A comparison of standard acute toxicity tests with rapid-screening toxicity test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 907-915, 1995.

TURKI, N. et al. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by coagulation-flocculation and fenton-adsorption. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 7, p. 18-25, 2013.

- ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digest dairy manure by struvite precipitation. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3367-7374, 2005.
- VADILLO, I. et al. Chemical composition of landfill leachate in karst área with a Mediterranean climate (Marbella Southern Spain). **Environmental Geology**, v. 37, n. 4, p. 326-332, 1999.
- VAN BENNEKOM, J. G. et al. Reforming of metanol and glycerol in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 99-113, 2011.
- VANHAECKE, P. et al. Proposal for short-term toxicity test with *Artemia nauplii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 5, p. 382-387, 1981.
- VASANTHI, P.; KALIAPPAN, S.; SRINIVASARAGHAVAN, R. Impact of poor solid waste management on ground water. **Environ. Monit. Assess.**, v. 143, p. 227-238, 2008.
- VERIANSYAH, B.; KIM, J-D. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: a review. **Journal of Environmental Science**, v. 19, p. 513-522, 2007.
- VERMA, M.; KUMAR, R. N. Can coagulation-flocculation be na effective pre-treatment option for landfill leachate and municipal wastewater co-treatment? **Perspectives in Science**, v. 8, p. 492-494, 2016.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos**. 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.
- WANG, W. Root elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants. **Environmental Toxicology**, v. 6, p. 409-414, 1987.
- WANG, F.; SMITH, D. W.; EL-DIN, M. G. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – a review. **J. Environm. Eng. Sci.**, v. 2, p. 413-427, 2003.
- WANG, S. et al. Supercritical water oxidation of landfill leachate. **Waste Management**, v. 31, p. 2027-2035, 2011.
- WANG, P. et al. 2,4,6-Trichlorophenol-promoted catalytic wet oxidation of humic substances and stabilized landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 216-222, 2014.
- WEBLEY, P. A.; TESTER, J. W.; HOLGATE, H. R. Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530-700 °C at 246 bar. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 1745-1754, 1991.
- WEIJIN, G.; XUEJUN, D. Degradation of landfill leachate using transpiring-wall supercritical water oxidation (SCWO) reactor. **Waste Management**, v. 30, p. 2103-2107, 2010.

WILLIAMS, P. T. Emissions from solid waste management activities. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. (Ed.). **Environmental and health impact of solid waste management activities**: Issues in environmental science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. p. 141-165.

WISZNIOWSKI, J. et al. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, p. 127-137, 2004.

WISZNIOWSKI, J. et al. Landfill leachate treatment methods: a review. **Environ. Chem. Lett.**, v. 4, p. 51-61, 2006.

WRIGHT, R. O. et al. Neuropsychological correlates of hair arsenic, manganese and cadmium levels in school-age children residing near a hazardous waste site. **Neuro Toxicology**, v. 27, p. 210-216, 2006.

XU, D. et al. Supercritical water oxidation of a pesticide wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, 94, p. 396-406, 2015.

YU, Y. et al. Removal of refractory contaminants in municipal landfill leachate by hydrogen, oxygen and palladium: A novel approach of hydroxyl radical production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 349-355, 2015.

ZANONI, A. E. Groundwater pollution and sanitary landfills – a critical review. **Ground Water**, v. 10, n. 1, p. 3-6, 1972.

ZANTA, V.M; MARINHO, M. J.do R.; LANGE, L. C.; PESSIN, N. Resíduos sólidos, saúde e meio ambiente: impactos associados aos lixiviados de aterros sanitários. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água**: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 1-15.

ZHANG et al. Simultaneous removal of humic acid/fulvic acid and lead from landfill leachate using magnetic graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 335-350, 2016.

ZIYANG, L. et al. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3385-3391, 2009.

ZOU, D. et al. Co-destruction of organic pollutants in municipal solid waste leachate and dioxins in fly ash under supercritical water using H₂O₂ as oxidant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248-249, p. 177-184, 2013a.

ZOU, D. et al. Supercritical water oxidation of tannery sludge: Stabilization of chromium and destruction of organics. **Chemosphere**, v. 93, p. 1413-1418, 2013b.

ANEXO A - DETERMINAÇÃO DE COLIFORMES TERMOTOLERANTES

Método: Placa 3M™ Petrifilm™ para Contagem de Coliformes (CC) - validado pela AFNOR.e autorizado pelo Ministério da Agricultura

As placas 3M™ Petrifilm™ para contagem de coliformes (CC) contêm nutrientes do meio Vermelho Violeta Bile (VRB), um agente geleificante solúvel em água fria e um indicador tetrazólico que facilita a enumeração das colônias. O filme superior retém o gás formado pelos coliformes fermentadores de lactose.

Procedimento

- *Plaqueamento*
 - a. Coloque a placa Petrifilm CC em superfície plana e levante o filme superior;
 - b. Com a pipeta posicionada perpendicularmente à placa, coloque 1 mL da amostra no centro do filme inferior;
 - c. Cuidadosamente baixe o filme superior sobre a amostra de modo a evitar a formação de bolhas de ar;
 - d. Com o lado liso voltado para baixo, posicione o difusor plástico no centro da placa;
 - e. Delicadamente pressione o difusor para distribuir o inóculo na área circular antes do gel se formar. Não gire nem arraste o difusor sobre o filme;
 - f. Retire o difusor e espere no mínimo um minuto para deixar que o gel solidifique.

- *Incubação*
 - a. Incube as placas na posição horizontal com o lado transparente para cima em pilhas de até 20 placas. Pode ser necessário umidificar a estufa para minimizar a perda de umidade;
 - b. Para resultados de coliformes termotolerantes, as placas devem permanecer na incubadora a $44\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $24\text{ h} \pm 2\text{ h}$;

Resultados

As colônias de coliformes são vermelhas e associadas (no diâmetro de uma colônia) com bolhas de gás bem próximas.

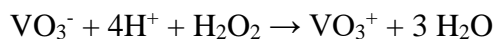
ANEXO B - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

ESPECTROFOTOMETRIA COM METAVANADATO DE AMÔNIO

(NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005)

Princípio do método:

O peróxido de hidrogênio, em meio ácido, reage com metavanadato de amônio, resultando na formação do cátion peroxovanádio, de cor vermelho-alaranjado e absorvância máxima em 450 nm.



Reagentes:

- H₂O₂ P.A. 30%, Merck;
- Metavanadato de amônio P.A. (NH₄VO₃);
- Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 9 mol L⁻¹:

Diluir 479,3 mL de ácido sulfúrico P.A. (densidade = 1,84 g mL⁻¹) em um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água Milli-Q.

Procedimento:

- Preparo da solução ácida de NH₄VO₃ 6,2 mmol L⁻¹:

Em um béquer, pesar 0,725g de NH₄VO₃. Sob agitação magnética e temperatura de 50°C, adicionar vagarosamente 6,44 mL H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ ao béquer, mantendo agitação até que todo o NH₄VO₃ esteja dissolvido. Resfriar e diluir para 1 L com água Milli-Q.

- Preparo da curva analítica (Espectrofotômetro visível HACH, modelo DR 2700):
As concentrações das soluções de peróxido de hidrogênio utilizadas para o preparo da curva analítica foram de 0,0250 a 5,00 mmol L⁻¹ (em balões volumétricos de 10 mL).

Para leitura de absorvância em 450 nm, 1,5 mL de cada concentração de solução de peróxido de hidrogênio foram misturados com 1,5 mL de solução ácida de

NH_4VO_3 $6,2 \text{ mmol L}^{-1}$. O branco foi preparado da mesma forma, porém apenas com água Milli-Q.

O ajuste linear da curva resultou na equação $\Delta A_{450} = 149 [\text{H}_2\text{O}_2]$, em que ΔA_{450} representa a diferença de absorbância entre o branco e a amostra em 450 nm, e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ representa a concentração de H_2O_2 em mol L^{-1} .

