

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

ANA PAULA JAMBERS SCANDELA

**TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE MARINGÁ-PR POR
PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA**

MARINGÁ - PR
2015

ANA PAULA JAMBERS SCANDELA

**TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE MARINGÁ-PR POR
PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO CATALÍTICA**

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.

MARINGÁ - PR

2015

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

S283t Scandelai, Ana Paula Jambers
Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização e ozonização catalítica / Ana Paula Jambers Scandelai. -- Maringá, 2015.
246 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Célia Regina Granhen Tavares.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

1. Lixiviado - Aterro sanitário - Maringá (PR). 2. Processos oxidativos avançados (POA). 3. Ozonização. 4. Ozonização - Tratamento de lixiviado - Maringá (PR). 5. Ozonização catalítica heterogênea. 6. Ozonização catalítica heterogênea - Tratamento de lixiviado - Maringá (PR). 7. Matéria orgânica - Lixiviado. 8. Substâncias húmicas - Lixiviado - Quantificação. 9. Compostos orgânicos - Lixiviado - Identificação. 10. Lixiviado - Avaliação físico-química. I. Tavares, Célia Regina Granhen, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.


CDD 23.ed. 628.1662

AMMA-003025

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 Ana Paula Jambers Scandelai perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 29 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Célia Regina Granhen Tavares
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Marco Antonio Siqueira Rodrigues
Membro


Profª Drª Cláudia Telles Benatti
Membro


Drª Elenice Tavares Abreu
Membro

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e pela oportunidade de realização do mestrado.

À minha família, em especial aos meus pais José Osmar e Maria Helena, pelo apoio de sempre, por terem serem o meu pilar em momentos de dificuldades e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu esposo Renato, pelo imenso apoio, companheirismo e compreensão.

À Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares, pela orientação, paciência, confiança depositada em mim e pela sua contribuição na realização deste trabalho.

Aos membros da banca Marco Antonio Siqueira Rodrigues, Cláudia Telles Benatti e Elenice Tavares Abreu, pelo aceite de participação e disponibilidade.

À CAPES e à FINEP, pelo apoio financeiro para a pesquisa.

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

Ao Departamento de Engenharia Química e seus servidores, em especial à técnica Marilene Rodrigues, pela realização das análises de absorção de chamas.

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

Aos alunos de iniciação científica Paulo Ricardo Zanuto Dias, Beatriz Lopes Corso e Yukiko Sakomoto, e às amigas Jaqueline Pirão Zotesso e Cássia Bonifácio, pela grande contribuição à realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Vanderly Janeiro, pela realização do planejamento estatístico.

À Eliane Sloboda Rigobello, pelos ensinamentos na realização das análises de substâncias húmicas e identificação de compostos orgânicos.

À Letícia Nishi e ao Driano Rezende, pela realização das análises de COD e ao Elias Trevisan, pela contribuição na análise de nitrogênio amoniacal.

Aos Professores Luiz Henrique Keng Queiroz Júnior e Boniek Gontijo Vaz e ao doutorando Mábio João Santana, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pela realização da análise de RMN.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que, de certa forma, contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O lixiviado é o líquido gerado pela decomposição dos resíduos sólidos em um aterro. Este efluente apresenta coloração escura e diversos poluentes em sua composição, como elevados teores de turbidez, compostos orgânicos e inorgânicos, nitrogênio amoniacal, toxicidade e compostos refratários à biodegradação, como as substâncias húmicas. Tais características indicam a necessidade de se realizar um tratamento que vise à melhoria da sua qualidade antes de ser lançado em um corpo receptor. Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido uma alternativa ao tratamento do lixiviado, devido à sua potencialidade de mineralização dos poluentes ou transformação em compostos mais facilmente biodegradáveis. Sendo assim, o presente estudo objetiva avaliar a eficiência dos POA de ozonização (O_3), ozonização catalítica com TiO_2 (O_3/TiO_2) e ozonização catalítica com ZnO (O_3/ZnO), sob diferentes condições de pH inicial e concentração de catalisador em suspensão, para o tratamento do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR. Inicialmente o lixiviado era submetido a 30 minutos de tratamento pelos processos: O_3 (em pH 4, bruto (7,5-7,7) e 11), O_3/TiO_2 (em pH 4 bruto e 11) e O_3/ZnO (em pH 1, 4,3 e bruto), com concentrações de catalisadores de 0,5 e 1,0 g L⁻¹. As melhores eficiências foram apresentadas pelos processos O_3 em pH 4, O_3/TiO_2 em pH 4, independentemente da concentração de catalisador, e O_3/ZnO em pH bruto e concentração de 0,5 g ZnO L⁻¹. O processo catalítico com ZnO mostrou-se mais eficiente que os demais processos testados. Posteriormente, um novo lixiviado era submetido aos processos: O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO , com diferentes valores de pH inicial (3, 5 e bruto: 7,0-7,5), concentração fixa de catalisador (0,5 g L⁻¹) e tempo de reação de 120 minutos. No geral, as maiores remoções foram obtidas pelos processos iniciados em pH 3 ou bruto até 90 minutos de tratamento e o processo catalítico com ZnO apresentou-se mais eficiente que o processo catalítico com TiO_2 , independentemente do pH inicial do lixiviado. A partir destes resultados, um novo lixiviado foi submetido ao tratamento com O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO , em pH inicial bruto (6,9) e concentração de catalisador de 0,5 g L⁻¹ e 90 minutos de reação. A eficiência dos processos na tratabilidade do lixiviado foi investigada por meio da remoção dos seguintes parâmetros: matéria orgânica (DQO, DBO₅, COD), cor, turbidez, metais, compostos nitrogenados, fósforo, série de sólidos, substâncias húmicas e compostos orgânicos, identificados por CG-EM e por RMN ¹H. Verificou-se que a maioria dos parâmetros avaliados foi eficientemente removidos pela ozonização em pH bruto e que os processos catalíticos com TiO_2 e com ZnO, em pH bruto, não elevaram significativamente tais remoções. Por meio das análises de CG-EM e RMN ¹H, observou-se que os três processos oxidativos indicaram redução qualitativa dos compostos orgânicos e aromáticos do lixiviado bruto, e os subprodutos formados durante os processos possuíam reduzida massa molar.

Palavras-chave: Lixiviado. Processos oxidativos avançados (POA). Ozonização. Ozonização catalítica heterogênea. Matéria orgânica. Substâncias húmicas. Compostos orgânicos.

ABSTRACT

The landfill leachate is the liquid generated by the decomposition of solid waste in a landfill. This effluent presents dark coloration and several pollutants in its composition, as high contents of turbidity, organic and inorganic compounds, ammonia nitrogen, toxicity and refractory compounds to biodegradation, how humic substances. These characteristics indicate the necessity to perform a treatment aiming the improvement of its quality before to be pounced on a river. The advanced oxidation processes (AOP) have been an alternative to treatment of landfill leachate, due to its potentiality of mineralization of pollutants or transformation into more easily biodegradable compounds. Thus, the present work objectives to evaluate the efficiency of ozonation (O_3), catalytic ozonation with TiO_2 (O_3/TiO_2) and catalytic ozonation with ZnO (O_3/ZnO) AOP, under different conditions of initial pH and concentration of catalyst in suspension, to the treatment of landfill leachate generated in the landfill of Maringá-PR. First of all, the landfill leachate was subjected to 30 minutes of treatment by processes: O_3 (in 4, raw (7,5-7,7) and 11 pH), O_3/TiO_2 (in 4, raw and 11,0 pH) and O_3/ZnO (in 1 4,3 and raw pH), with catalyst concentrations of de 0,5 e 1,0 g L⁻¹. The best efficiencies were presented by the processes O_3 in 4 pH, O_3/TiO_2 in 4 pH, independently of catalyst concentrations, and O_3/ZnO in raw pH and concentration of 0,5 g ZnO L⁻¹. The catalytic process with ZnO showed more efficient than the other tested processes. Posteriorly, a new landfill leachate was subjected to processes of O_3 , O_3/TiO_2 and O_3/ZnO , with different values initial pH (3, 5 and raw: 7,0-7,5), fixed catalyst concentration (0,5 g L⁻¹) and time of reaction of 120 minutes. In general, the major removal were obtained by processes at pH 3 or raw, until 90 minutes of treatment, and the catalytic process with ZnO showed to be more effective than the catalytic process with TiO_2 , independently of the initial pH of the leachate. From these results, a new landfill leachate was subjected to treatment with O_3 , O_3/TiO_2 and O_3/ZnO , in initial raw pH (6,9) and catalyst concentration of 0,5 g L⁻¹ and 90 minutes of reaction. The processes efficiency in the treatability of landfill leachate was investigated through the removal of the following parameters: organic material (COD, BOD₅, DOC), color, turbidity, metals, nitrogen compounds, phosphorus, solid series, humic substances and organic compounds, identified by GC-MS and ¹H NMR. It was verified that the most evaluated parameters were efficiently removed by ozonation in raw pH and that the catalytic processes with TiO_2 and with ZnO, in raw pH, didn't elevated significantly these removals. Through the analysis of GC-MS and ¹H NMR, it was observed that three oxidation processes indicated qualitative reduction of organic and aromatic compounds the raw leachate, and by-products formed during the processes had low molar mass.

Keywords: Landfill leachate. Advanced oxidation processes (AOP). Ozonation. Heterogeneous catalytic ozonation. Organic matter. Humic substances. Organic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação de parâmetros durante as cinco fases de estabilização da matéria orgânica.....	27
Figura 2 – Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.....	48
Figura 3 – Sistema de geração de ozônio por descarga por efeito corona (esquema de vista lateral).....	49
Figura 4 – Sistema de fornecimento de O ₃ : (a) gerador de oxigênio molecular e (b) estrutura interna do gerador de ozônio.....	69
Figura 5 – Reator de ozonização: (a) reator, (b) aberturas superior, (c) distribuição do fluxo de ozônio e (d) sistema de coleta das amostras.....	70
Figura 6 – Aparato experimental, constituído de (a) gerador de oxigênio molecular, (b) gerador de ozônio e (c) reator de ozonização.....	70
Figura 7 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.	75
Figura 8 – Local de Coleta de lixiviado - Tanque de armazenamento.....	77
Figura 9 – Processo de extração de substâncias húmicas (a) concentração em resina XAD-8, (b) eluição com NaOH para obtenção do extrato de SH, (c1) lixiviado bruto, pH~7, (c2) lixiviado bruto filtrado, pH~2, (c3) extrato de SH, (d1) e (d2) sobrenadante (ácidos fúlvicos + fração hidrofílica) e precipitado (ácidos húmicos).....	79
Figura 10 – Etapas de separação de fases aquosa e orgânica do lixiviado bruto pela ELL com (a) diclorometano e NaCl em pH 7, (b) diclorometano (sem NaCl) em pH 7, (c) diclorometano em pH 12,0 e 2,0 e (d) acetato de etila sem NaCl.	82
Figura 11 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.	84
Figura 12 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.	91
Figura 13 – Localização do antigo lixão e do atual aterro sanitário de Maringá.....	94
Figura 14 – Estrutura da área do aterro sanitário de Maringá.....	95
Figura 15 – Produção de ozônio a partir das diferentes vazões de oxigênio.	96
Figura 16 – Ponto de carga zero do TiO ₂	100
Figura 17 – Ponto de carga zero do ZnO.....	100
Figura 18 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com ozonização, sob diferentes valores de pH..	101
Figura 19 – Gráfico boxplot de concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com ozônio, sob diferentes condições de pH.	104
Figura 20 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com O ₃ /TiO ₂ , sob diferentes valores de pH e concentrações de TiO ₂	105

Figura 21 – Superfície de resposta da concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com O_3/TiO_2 , em função do pH e concentração de TiO_2	108
Figura 22 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com O_3/ZnO , sob diferentes valores de pH e concentrações de ZnO	110
Figura 23 – Superfície de resposta da concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com O_3/ZnO , em função do pH e concentração de ZnO	112
Figura 24 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.	116
Figura 25 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.	118
Figura 26 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.	119
Figura 27 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }TiO_2\text{ L}^{-1}$ em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	121
Figura 28 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }TiO_2\text{ L}^{-1}$ em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	123
Figura 29 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }TiO_2\text{ L}^{-1}$ em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	124
Figura 30 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }ZnO\text{ L}^{-1}$ em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	126
Figura 31 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }ZnO\text{ L}^{-1}$ em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	128
Figura 32 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5\text{ g }ZnO\text{ L}^{-1}$ em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.	130
Figura 33 – Gráfico de interação de médias entre tratamento e tempo.	133
Figura 34 – Gráfico de interação de médias entre pH e tempo.	133

Figura 35 – Gráfico de interação de médias entre tratamento e pH, no tempo de 90 minutos.....	133
Figura 36 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 4 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 4 e 30 min e (c) cromatogramas ampliados entre 29 e 60 min.	136
Figura 37 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com diclorometano: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 4 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 40 min e (d) cromatogramas ampliados entre 40 e 65 min.....	138
Figura 38 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com diclorometano do (A) lixiviado bruto e (B) do branco, ambos a pH 12,0 e pH 2,0, entre os tempos de retenção 4 e 60 min.....	140
Figura 39 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do lixiviado bruto (pH 6,9) e do branco: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 2 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 30 min, (c) cromatogramas ampliados entre 30 e 60 min.....	146
Figura 40 – Espectro obtido por RMN ¹ H a 500 MHz do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR.	149
Figura 41 – Remoção de cor aparente pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO. ...	151
Figura 42 – Remoção de cor verdadeira pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	152
Figura 43 – Cor aparente do lixiviado bruto e após tratamento por O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	152
Figura 44 – Remoção de turbidez pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	153
Figura 45 – Remoção de DBO ₅ pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	154
Figura 46 – Remoção de DQO pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	155
Figura 47 – Remoção de COD pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	156
Figura 48 – Remoção de compostos que absorvem em 254 nm pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	157
Figura 49 – Remoção de SUVA ₂₅₄ pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	158
Figura 50 – Remoção de (a) nitrogênio amoniacal total, (b) nitrito e (c) nitrato pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.	159
Figura 51 – Remoção de fósforo total pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	162
Figura 52 – Remoção de alcalinidade pelos tratamentos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO. ...	163
Figura 53 – Remoção de sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), pelos processos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	165
Figura 54 – Remoção de sólidos dissolvidos totais (SDT), fixos (SDF) e voláteis (SDV), pelos processos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	166
Figura 55 – Remoção de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), pelos processos O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO.....	167

Figura 56 – Remoção de metais do lixiviado, pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO	168
Figura 57 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 60 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 60 min.	171
Figura 58 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização catalítica com $0,5\text{ g TiO}_2\text{ L}^{-1}$ em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 60 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 60 min.....	173
Figura 59 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização catalítica com $0,5\text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 30 min, (c) cromatogramas ampliados entre 28 e 60 min.....	175
Figura 60 – Espectro obtido por RMN 1H a 500 MHz do (a) lixiviado bruto e após tratamento com (b) ozonização em pH bruto; (c) ozonização catalítica com $0,5\text{ g TiO}_2$ em pH bruto e (d) ozonização catalítica com $0,5\text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto.....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de lixiviados de aterro sanitário, segundo diversos autores	33
Tabela 2 – Toxicidade aguda de lixiviados brutos por bactérias luminescentes, segundo diversos autores	35
Tabela 3 – Processos Oxidativos Avançados	47
Tabela 4 – Constantes das taxas de reação de compostos orgânicos não-dissociáveis com o ozônio e com radicais ($\bullet\text{OH}$).....	53
Tabela 5 – Tratamento de lixiviados de aterros sanitários utilizando ozonização	56
Tabela 6 – Propriedades texturais dos catalisadores TiO_2 e ZnO	74
Tabela 7 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado	76
Tabela 8 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado	84
Tabela 9 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado	92
Tabela 10 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Média \pm Desvio Padrão	97
Tabela 11 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por ozonização, sob diferentes condições de pH. Média \pm Desvio Padrão	101
Tabela 12 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozônio	104
Tabela 13 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por O_3/TiO_2 , sob diferentes condições de pH e concentração de catalisador. Média \pm Desvio Padrão	105
Tabela 14 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozonização catalítica com TiO_2	108
Tabela 15 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por O_3/ZnO , sob diferentes condições de pH e concentração de catalisador. Média \pm Desvio Padrão	109
Tabela 16 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozonização catalítica com ZnO	112
Tabela 17 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Média \pm Desvio Padrão	114
Tabela 18 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x3 para o tratamento com ozonização, ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO	132
Tabela 19 – Concentração e percentual de substâncias húmicas presentes no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR.....	135
Tabela 20 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR	142
Tabela 21 – Valores de pH do lixiviado bruto e após os tratamentos.....	151

Tabela 22 – Relação DBO_5/P do lixiviado bruto e após tratamento por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO	162
Tabela 23 – Variação da condutividade elétrica durante os processos de tratamento por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO	164
Tabela 24 – Concentração de metais no lixiviado, após seu tratamento pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO	168
Tabela 25 – Concentração e percentual de substâncias húmicas presentes no lixiviado tratado pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
- AF - Ácidos fúlvicos
- AH - Ácidos húmicos
- CaCO₃ - Carbonato de cálcio
- COD - Carbono orgânico dissolvido
- COT - Carbono orgânico total
- DBO₅ - Demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias a 20 °C
- DQO - Demanda química de oxigênio
- ELL - Extração líquido-líquido
- CG-EM - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- IAP - Instituto Ambiental do Paraná
- IHSS - International Humic Substances Society
- NAT - Nitrogênio amoniacal total
- NIST - National Institute of Standards and Technology (EUA)
- OH - Radical hidroxil
- pH_{PCZ} - pH no ponto de carga zero
- PMSB - Plano Municipal de Saneamento Básico
- PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PNSB - Política Nacional de Saneamento Básico
- POA - Processos oxidativos avançados
- RMN - Ressonância magnética nuclear
- RMN ¹H - Ressonância magnética nuclear de próton de hidrogênio
- RSU - Resíduos sólidos urbanos
- SDF - Sólidos dissolvidos fixos
- SDT - Sólidos dissolvidos totais
- SDV - Sólidos dissolvidos voláteis
- SH - Substâncias húmicas
- SSF - Sólidos suspensos fixos
- SST - Sólidos suspensos totais

SSV - Sólidos suspensos voláteis

ST - Sólidos totais

SUVA₂₅₄ - Absorbância ultravioleta específica em 254 nm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	JUSTIFICATIVA	20
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS - RSU	21
4.1.1	Geração.....	22
4.1.2	Disposição final	24
4.1.3	Decomposição.....	26
4.2	LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS.....	30
4.2.1	Geração e composição.....	30
4.2.2	Contaminantes do lixiviado.....	34
4.2.2.1	Toxicidade	34
4.2.2.2	Recalcitrância	35
4.2.2.3	Substâncias húmicas.....	36
4.2.2.4	Compostos orgânicos.....	38
4.2.2.4.1	Extração líquido-líquido (ELL)	39
4.2.2.4.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)..	40
4.2.2.4.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	42
4.3	TRATAMENTO DE LIXIVIADOS	44
4.3.1	Técnicas convencionais de tratamentos.....	45
4.3.2	Processos oxidativos avançados (POA).....	46
4.3.2.1	Ozonização	48
4.3.2.1.1	Propriedades e geração do ozônio.....	48
4.3.2.1.2	Cinética das reações de oxidação.....	52
4.3.2.1.3	Aplicação do processo de ozonização em lixiviados	54
4.3.2.2	Ozonização catalítica	59
4.3.2.2.1	Ozonização catalítica heterogênea	60
4.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DE LITERATURA	66
5	METODOLOGIA	68
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO.....	68
5.2	INSTALAÇÕES E EQUIPAMENTOS DE OZONIZAÇÃO.....	68
5.2.1	Calibração do gerador de ozônio.....	71
5.3	DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E CONDIÇÃO DE pH.....	72
5.3.1	Coleta e preservação das amostras	72
5.3.2	Caracterização do lixiviado.....	72
5.3.3	Características dos catalisadores TiO ₂ e ZnO.....	74
5.3.4	Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) dos catalisadores TiO ₂ e ZnO	74

5.3.5	Tratamento do lixiviado	75
5.4	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS A PARTIR DE MASSA FIXA DE CATALISADOR – AVALIAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE pH E TEMPO DE REAÇÃO	77
5.4.1	Coleta e preservação das amostras	77
5.4.2	Caracterização do lixiviado.....	78
5.4.2.1	Extração de substâncias húmicas	78
5.4.2.2	Identificação de compostos orgânicos do lixiviado bruto por CG-EM.....	80
5.4.3	Tratamento do lixiviado	83
5.5	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO COM A MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR, VALOR DE pH E TEMPO DE REAÇÃO	85
5.5.1	Coleta e preservação das amostras	85
5.5.2	Caracterização do lixiviado.....	85
5.5.3	Métodos analíticos.....	86
5.5.3.1	Parâmetros físico-químicos	86
5.5.3.2	Identificação de compostos orgânicos por CG-EM.....	89
5.5.3.3	Identificação de compostos orgânicos por RMN ¹ H	90
5.5.4	Tratamento do lixiviado	91
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
6.1	CARACTERÍSTICAS DO ATERRO SANITÁRIO DE MARINGÁ-PR.....	93
6.2	CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO.....	96
6.3	DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E CONDIÇÃO DE pH.....	97
6.3.1	Caracterização do lixiviado.....	97
6.3.2	Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) dos catalisadores TiO ₂ e ZnO	99
6.3.3	Tratamento do lixiviado	101
6.3.3.1	Ozonização	101
6.3.3.2	O ₃ /TiO ₂	104
6.3.3.3	O ₃ /ZnO	109
6.3.3.4	Considerações sobre os processos de tratamentos.....	113
6.4	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS A PARTIR DE MASSA FIXA DE CATALISADOR – AVALIAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE pH E TEMPO DE REAÇÃO	114
6.4.1	Caracterização do lixiviado.....	114
6.4.2	Tratamento do lixiviado	115
6.4.2.1	Ozonização	115
6.4.2.2	O ₃ /TiO ₂	121
6.4.2.3	O ₃ /ZnO	126
6.4.2.4	Análise estatística.....	131
6.4.3	Caracterização adicional do lixiviado bruto	135
6.4.3.1	Quantificação de substâncias húmicas	135
6.4.3.2	Identificação de compostos orgânicos.....	136
6.5	ESTUDO DE DEGRADAÇÃO COM A MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR, VALOR DE pH E TEMPO DE REAÇÃO	141
6.5.1	Caracterização do lixiviado.....	141
6.5.2	Tratamento do lixiviado por O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO	150

6.5.2.1	Comportamento do pH durante os ensaios	150
6.5.2.2	Remoção de cor	151
6.5.2.3	Remoção de turbidez	153
6.5.2.4	Remoção de matéria orgânica (DBO ₅ , DQO e COD)	154
6.5.2.5	Remoção de compostos que absorvem em UV-Vis ₂₅₄	157
6.5.2.6	Remoção de compostos nitrogenados	159
6.5.2.7	Remoção de fósforo total	161
6.5.2.8	Remoção da alcalinidade	163
6.5.2.9	Variação na condutividade elétrica.....	164
6.5.2.10	Remoção de sólidos	165
6.5.2.11	Remoção de metais totais	167
6.5.2.12	Remoção de substâncias húmicas	169
6.5.2.13	Remoção de compostos orgânicos	170
6.5.2.14	Considerações sobre os processos de tratamentos.....	180
7	CONCLUSÕES	181
	REFERÊNCIAS.....	183
	APÊNDICE A – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por ELL e CG-EM.....	199
	APÊNDICE B – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR e após seu tratamento por O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO, por ELL e CG-EM	223
	APÊNDICE C – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR e após seu tratamento por O ₃ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /ZnO, pela técnica de RMN ¹ H	241

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, aliado ao desenvolvimento de novas tecnologias, resultou em uma sociedade cada vez mais consumista e que estimula a produção de bens, muitas vezes pouco duráveis. Conseqüentemente, tem-se a maior geração de resíduos que, se coletados ou dispostos de maneira inadequada, podem causar diversos impactos ambientais e humanos.

Atualmente, a técnica mais comum e ambientalmente correta de destinação dos resíduos sólidos urbanos tem sido em aterro sanitário, a qual é considerada como uma técnica de disposição simples e econômica, em que os resíduos são depositados no solo e, com o emprego de técnicas de engenharia para seu confinamento, utiliza a menor área possível e evita danos ao ambiente e à saúde da população.

Apesar de ser considerada uma solução segura para o tratamento de resíduos, esta técnica gera subprodutos da degradação dos resíduos, que causam impactos ambientais significativos, como o lixiviado e o biogás, que necessitam ser drenados, coletados e tratados de forma adequada antes de serem dispostos no ambiente, objetivando reduzir os impactos no ar, no solo e em águas subterrâneas e superficiais (MORAVIA, 2010).

O lixiviado é uma das principais fontes de poluição em aterros sanitários e apresenta alto potencial poluidor. Esse efluente possui coloração escura, odor característico e é gerado pela decomposição dos resíduos sólidos, juntamente com a infiltração de água pluviais na massa de resíduos. Sua quantidade e qualidade dependem de diversos fatores, além da composição do resíduo e da idade do aterro, o que permite uma composição heterogênea, podendo apresentar elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e compostos orgânicos e inorgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas. Portanto, o descarte de lixiviados sem tratamento prévio pode resultar em problemas ambientais, como toxicidade aos corpos hídricos e às biotas aquática e terrestre, redução do oxigênio dissolvido e eutrofização de corpos receptores (SOUZA, 2005; BAHÉ, 2008; MORAVIA, 2010).

Devido às suas características variáveis e ao seu alto grau contaminante, o lixiviado necessita de tratamento adequado antes de ser lançado no ambiente. Sendo assim, diversas tecnologias têm sido testadas a fim de se encontrar a melhor forma de tratamento para esse tipo de efluente.

As pesquisas envolvendo os processos oxidativos avançados (POA) têm recebido destaque no tratamento de efluentes, em relação aos processos convencionais, como os biológicos, que não têm se mostrado satisfatórios para alguns tipos de efluentes que apresentam compostos de difícil degradação, como é o caso dos lixiviados gerados nos aterros sanitários (PEDROSO, 2012). Estes processos se desenvolvem pela oxidação química de compostos orgânicos e podem ser considerados como tecnologias limpas, altamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação, remoção de cor, ferro e manganês e podem destruir efetivamente os poluentes orgânicos transformando-os em CO_2 , H_2O , sais inorgânicos e nitrogênio, ou melhorar sua biodegradabilidade, transformando-os em produtos intermediários ou subprodutos menos complexos para subsequente tratamento (MÁXIMO, 2007; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008; RENOUE et al., 2008; REIS, 2014).

A ozonização, um dos POA, é um processo que tem sido muito pesquisado para tratamento de lixiviados de aterros sanitários e têm apresentado remoções satisfatórias de matéria orgânica. Quando combinados a catalisadores metálicos, como o TiO_2 e o ZnO , melhoraram a eficiência de remoção de compostos orgânicos refratários à ozonização convencional, comum em efluentes complexos, como os lixiviados. Sendo assim, a aplicação dos POA, associados ou não a catalisadores, representam uma técnica promissora ao tratamento de lixiviados, devido à sua grande complexidade, baixa biodegradabilidade e presença de compostos recalcitrantes e tóxicos.

Nesse sentido, o presente trabalho objetiva avaliar o tratamento do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR pelos processos oxidativos avançados de ozonização (O_3) e sua combinação com óxidos metálicos (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO), visando à melhoria da sua qualidade.

A inovação do presente estudo está na avaliação do potencial de utilização de POA combinados a catalisadores metálicos, a fim de aumentar o potencial de oxidação de compostos presentes no lixiviado gerado em um aterro sanitário com pouco tempo de operação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados (O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO) no tratamento do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR, visando à melhoria da sua qualidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características físico-químicas do lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR;
- Identificar a fase de decomposição dos resíduos do aterro, por meio das características do lixiviado;
- Avaliar a tratabilidade do lixiviado pelos processos oxidativos avançados (O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO), por meio da determinação de suas características físico-químicas;
- Determinar as melhores condições operacionais de pH, concentração de catalisador e tempo de reação, para cada processo oxidativo avançado;
- Investigar o potencial de redução de cor, matéria orgânica, metais e substâncias húmicas, a partir dos tratamentos propostos;
- Identificar compostos orgânicos presentes nos lixiviados bruto e tratados.

3 JUSTIFICATIVA

Devido à sua variabilidade e ao seu alto grau de contaminação, o lixiviado requer tratamento adequado para que atenda aos parâmetros físico-químicos e biológicos estabelecidos pela legislação (BRASIL, 2005, 2011), visando o menor impacto ao ambiente.

Os processos biológicos tem apresentado baixa eficiência para tratamento de lixiviados de aterros sanitários, portanto, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido vistos como uma alternativa ao tratamento deste efluente, devido à sua potencialidade de oxidação dos compostos presentes ou sua transformação em compostos mais facilmente biodegradáveis.

Quando combinados a catalisadores, os POA podem aumentar a eficiência da ozonização, principalmente na remoção de carga orgânica e de compostos de difícil degradação. Apesar de o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) serem muito citados na literatura como catalisadores utilizados no sistema catalítico, há uma carência de estudos sobre os sistemas catalíticos O_3/TiO_2 ou O_3/ZnO (suspenso/imobilizado) para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. E, quando aplicados ao lixiviado, tais processos são combinados à radiação ultravioleta (fotocatálise).

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS - RSU

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da NBR 10004:2004 define resíduos sólidos como sendo:

Qualquer resíduo nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição [...], lodos provenientes de sistemas de tratamento de água [...] e determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis face à melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004, p.1).

Os resíduos sólidos podem ser classificados de acordo com sua origem, podendo ser agrupados nas classes: a) doméstico ou residencial; b) comercial; c) público; d) domiciliar especial (entulho de obras, pilhas e baterias, lâmpadas fluorescentes, pneus); e) fontes especiais (industrial, radioativo, portuário, de aeroportos, terminais rodoviários, agrícola e de serviços de saúde) (MONTEIRO et al., 2001).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), segundo a Lei Federal nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, são aqueles originários de atividades domésticas e de limpeza urbana, como os de varrição e de outros serviços de limpeza pública (BRASIL, 2010). Para Monteiro et al. (2001), os resíduos comerciais também são considerados RSU e representam a maior parcela dos resíduos sólidos gerados nas cidades.

Os resíduos domésticos são aqueles gerados pelas atividades diárias em edificações residenciais. Já os resíduos públicos são aqueles presentes nos logradouros públicos e também aqueles descartados de forma irregular pela população, como entulho e bens inservíveis. Os resíduos comerciais são os provenientes de estabelecimentos comerciais, cujas características dependem da atividade local desenvolvida, e são similares aos resíduos domiciliares, porém, com predominância de embalagens e podem ser divididos em dois subgrupos, chamados de “pequenos geradores” e “grandes geradores”.

Ainda segundo Monteiro et al. (2001), é considerado como pequeno gerador de resíduos comerciais o estabelecimento que gera até 120 litros de resíduos por

dia, enquanto que o grande gerador é aquele que gera um volume de resíduos superior a esse valor. O regulamento de limpeza urbana de cada município poderá definir precisamente os subgrupos, de acordo com sua necessidade, disponibilidade de descarte, entre outros fatores. Segundo os autores, A criação dos subgrupos permite que a coleta dos resíduos de grandes geradores seja tarifada, se transformando em fonte de receita adicional e induzindo a redução na geração de resíduos.

As características dos RSU são bastante variáveis e podem ser influenciadas por diversos fatores, como demográficos (número de habitantes do município), socioeconômicos (poder aquisitivo e nível educacional), culturais (hábitos e costumes da população), climáticos, sazonais, entre outros (MONTEIRO et al., 2001). Deve-se considerar que a caracterização dos resíduos sólidos domiciliares também varia de acordo com a zona urbana e ao longo do tempo (MORAES, 2011). A maior fração dos RSU disposta em aterros é de matéria orgânica, acompanhada de grande quantidade de resíduos que poderiam ser conduzidos para a reciclagem (PEDROSO, 2012).

4.1.1 Geração

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), no ano de 2013, a média nacional de geração *per capita* de resíduos sólidos no Brasil foi de 1,041 kg habitante⁻¹ dia⁻¹ e tem sido aumentada a cada ano. A maior geração *per capita* de resíduos ocorreu na região Sudeste (1,209 kg habitante⁻¹ dia⁻¹) e a menor na região Sul (0,761 kg habitante⁻¹ dia⁻¹). Dentre os Estados da região Sul, o Paraná foi o maior gerador de RSU nos anos de 2012 e 2013 (0,735 e 0,739 kg habitante⁻¹ dia⁻¹, respectivamente), mesmo apresentando uma população inferior à do Rio Grande do Sul e, conseqüentemente, apresentou maior índice médio *per capita* de RSU coletados durante os mesmos anos (ABRELPE, 2013).

No município de Maringá-PR, em 2011 foram geradas aproximadamente 200 toneladas de resíduos domiciliares e comerciais (MORAES, 2011), superior ao ano anterior, em que foram coletados 190 toneladas de resíduos pela prefeitura (BRASIL, 2012). Essa quantidade tem sido crescente e atualmente 400 toneladas

dia⁻¹ de resíduos domésticos, de varrição e de grandes geradores são dispostas no aterro sanitário, oriundas do município de Maringá-PR e vizinhos¹.

A gestão de resíduos sólidos e a execução dos serviços operacionais são realizadas pelo próprio município, sob a responsabilidade da Secretaria Municipal de Serviços Públicos (SEMUSP) e, desde 2010 a disposição final dos resíduos sólidos domiciliares e comerciais, coletados em 100% da área urbana, é realizada em aterro privado (MORAES, 2011), administrado pela empresa *Constroeste Indústria e Comércio Ltda.*, oficializado pela Lei Municipal nº 9.150/2012, que autoriza a contratação de parceria público-privada para prestação dos serviços de destinação final ambientalmente adequada de resíduos sólidos no município.

No mesmo ano, a Prefeitura de Maringá deixou de realizar a coleta de resíduos sólidos de grandes geradores de resíduos (estabelecimentos que geram 50 quilos dia⁻¹ ou 100 litros dia⁻¹), responsabilizando-os pela coleta e destinação final de seus resíduos. São cerca de 200 estabelecimentos do município gerando aproximadamente 30 toneladas de resíduos diariamente (MORAES, 2011). Além destes resíduos volumosos, a prefeitura não executa a coleta de pneus velhos, pilhas, baterias, lâmpadas e resíduos eletrônicos (Lei Municipal nº 7.055/2005), ficando estes sob a responsabilidade de empresas contratadas (BRASIL, 2012) e devendo ser entregues pelo usuário ao fabricante, importador ou distribuidor.

De acordo com o Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos (BRASIL, 2012), o município de Maringá também não possui postos de entrega voluntária, sendo os materiais recicláveis coletados porta a porta por catadores, apoiados ou não pela prefeitura. Atualmente existem nove cooperativas no município, sendo que apenas duas delas são apoiadas pela prefeitura: Cooperança e Coopervidros. Em 2010, 3.700 toneladas de recicláveis foram recolhidas por catadores e a quantidade *per capita* recolhida via coleta seletiva foi de 10,5 kg habitante⁻¹ ano⁻¹ (MORAES, 2011). Até o último Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB) realizado em 2011 (PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ, 2011), apenas 30% dos bairros do município de Maringá eram atendidos por coleta seletiva.

Com a necessidade crescente de uma gestão cada vez mais sustentável da destinação final dos resíduos sólidos, é necessário que a coleta seletiva atenda todo

¹ Entrevista concedida pelo Administrador Carlos Alberto Berriel, gerente da Constroeste Indústria e Comércio Ltda. - Unidade Maringá (PR), à autora, em julho de 2014.

o município, pois estes resíduos depositados em aterros influenciam diretamente na variação da composição do lixiviado gerado. Além disto, a efetiva implantação do sistema de coleta seletiva reduziria o volume diário de resíduos aterrados, permitindo aumento no tempo de vida útil do aterro sanitário e geraria renda aos catadores.

4.1.2 Disposição final

A gestão e a disposição inadequada dos resíduos sólidos causam inúmeros impactos socioambientais, tais como poluição do solo, do ar, de corpos d'água e mananciais, proliferação de vetores, presença de catadores em condições insalubres, e seu gerenciamento adequado poderiam reduzir significativamente os impactos ao ambiente e à saúde (BESEN et al., 2010).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) – Lei nº 12.305/2010 determinou que os municípios elaborassem seus Planos de Gerenciamento de Resíduos Urbanos e colocasse em prática a coleta seletiva, a educação ambiental, a integração entre setor público e privado e o encerramento dos lixões, visando à utilização racional dos recursos ambientais, o combate ao desperdício e a minimização da geração de resíduos sólidos. Ainda segundo a PNRS, em uma disposição final ambientalmente adequada ocorre “distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais”.

No Estado do Paraná, a Resolução CEMA nº 094/2014 (PARANÁ, 2014) estabelece definições e critérios para as etapas de implantação e operação de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais.

Atualmente, são três as formas adotadas para a disposição final de resíduos sólidos no Brasil e em outros países em desenvolvimento: lixão ou vazadouro a céu aberto, aterro controlado e aterro sanitário.

A disposição final dos RSU em lixões ou vazadouro a céu aberto ainda é uma prática comum no Brasil e caracteriza-se pela falta de medidas de proteção ao ambiente e à saúde pública, libera maus odores, permite a poluição de águas superficiais e subterrâneas, pelo escoamento e infiltração do lixiviado gerado na

decomposição dos resíduos, contribui para a depreciação da paisagem e atrai catadores (MONTEIRO et al., 2001; IBGE, 2010).

O aterro controlado é uma fase intermediária entre o lixão e o aterro sanitário e minimiza os impactos ambientais e de saúde pública, por haver o recobrimento com solo da massa de resíduos depositada, porém prescinde da coleta e tratamento do lixiviado e da drenagem e queima do biogás, e sua eficácia é bem inferior à possibilitada pelos aterros sanitários (MONTEIRO et al., 2001; BRASIL, 2012).

O aterro sanitário é a forma mais adequada de disposição dos resíduos sólidos, por não causar danos à saúde e segurança pública e minimizar os impactos ambientais. Esta técnica utiliza princípios de engenharia (impermeabilização do solo antes da disposição inicial dos resíduos, cercamento da área, drenagem e queima ou beneficiamento de gases gerados na degradação da matéria orgânica, drenagem de águas pluviais, drenagem e tratamento do lixiviado), visando utilizar uma menor área para confinar os resíduos e reduzi-los ao menor volume possível, por meio da cobertura dos resíduos com material inerte, geralmente solo. Além disto, possibilita a disposição de lodos provenientes de estações de tratamentos de lixiviados, limita a procriação de vetores e a ação dos catadores de resíduos (MONTEIRO et al., 2001; BRASIL, 2012) e pode ter seu biogás aproveitado para fins energéticos no próprio aterro ou fora dele.

Em 2013, com a implantação PNRS e a determinação do fim dos lixões, aumentou-se a quantidade de RSU dispostos adequadamente no Brasil. No estado do Paraná, das 8123 toneladas diárias de RSU gerados em 2013, 70% tinham como destinação final os aterros sanitários, 19,7% foram para aterros controlados e 10,3% ainda eram dispostos em lixões (ABRELPE, 2013). Apesar de estes números serem indicadores de implantação da PNRS, ainda é possível observar que uma parcela muito grande dos RSU tem sido disposta inadequadamente, fato que é preocupante, devido aos problemas ambientais e de saúde humana gerados pelas técnicas de aterros controlados e lixões.

De acordo com o Plano Municipal de Saneamento Básico (PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ, 2011), entre 1974 e 2004, todo o resíduo gerado no município de Maringá era destinado a um lixão. Em 2005 o local foi reestruturado e transformado em um aterro controlado, funcionando sem licença ambiental, até ser interditado em 2009. Em 2010, a destinação final dos resíduos do município começou a ocorrer em uma célula sanitária no interior da *Pedreira Ingá Indústria e*

Comércio Ltda., funcionando com autorização ambiental do Instituto Ambiental do Paraná (IAP). O aterro, localizado na área da pedreira, foi planejado para um tempo de vida útil total estimada em 35 anos, se fossem depositadas 300 toneladas dia^{-1} de RSU. Atualmente são depositadas aproximadamente 400 toneladas dia^{-1} de resíduos domésticos, de varrição e de grandes geradores. A primeira célula sanitária, com vida útil estimada em seis anos, encerrou suas atividades em 2014, devido à grande quantidade de RSU depositada¹.

4.1.3 Decomposição

Os aterros de resíduos podem ser considerados como reatores biológicos, em que os resíduos e a água são as principais entradas do sistema e os gases e o lixiviado, as principais saídas (BORBA, 2006). Para Kulikowska e Klimiuk (2008), os aterros sanitários se comportam como reatores anaeróbios de grande escala, sob condições favoráveis, tal como umidade para as atividades microbianas. Segundo Bidone (2008), a partir da estabilização da matéria orgânica, este grande reator anaeróbio tem como subprodutos:

- a) gases: metano, dióxido de carbono e nitrogênio amoniacal, na forma de amônia livre ou gasosa (NH_3) e íon amônio (NH_4^+);
- b) líquidos: lixiviado com elevada concentração de matéria orgânica, decorrente da transformação de parte matéria orgânica sólida em matéria orgânica “diluída” e elevada concentração de nitrogênio amoniacal, decorrente da presença do NH_4^+ ;
- c) matéria sólida remanescente, sob a forma de substâncias húmicas, refratárias ao processo de digestão anaeróbia.

Os RSU depositados em aterro são compostos por uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos de características diferentes. De acordo com a sua composição e natureza, esses materiais serão degradados por processos físicos, químicos e/ou biológicos, resultando na geração de lixiviados e gases. Dentre os contaminantes gerados, estão os compostos tóxicos inorgânicos, como os metais pesados, e as substâncias orgânicas, utilizadas como substrato pelos microrganismos para decomposição da fração orgânica dos resíduos. Os resultados

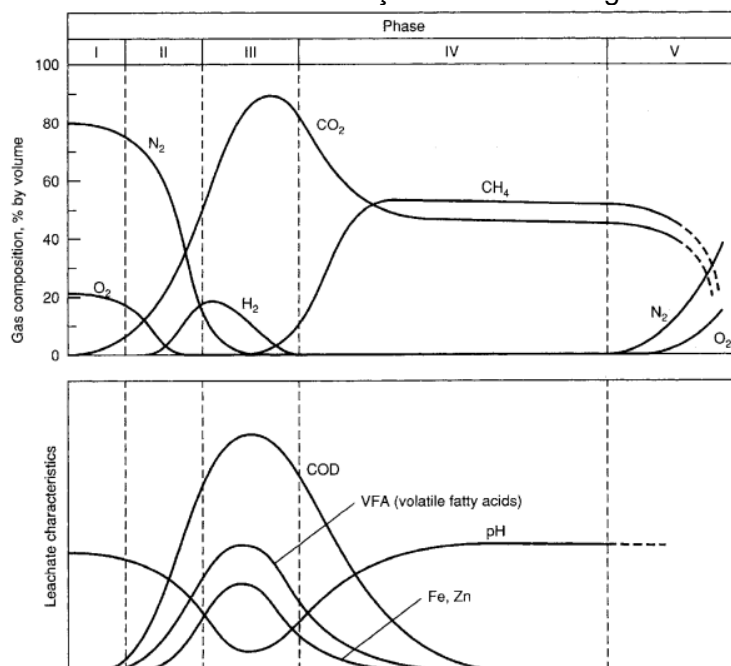
¹ Entrevista concedida pelo Administrador Carlos Alberto Berriel, gerente da Constroeste Indústria e Comércio Ltda. - Unidade Maringá (PR), à autora, em julho de 2014.

desta biodegradação é a geração de lixiviado de compostos inicialmente sólidos e a geração de gás como produto final das transformações biológicas (GARCÍA DE CORTÁZAR, 2003).

Os processos de degradação dos resíduos levam muitos anos para serem concluídos e variam em função de diversos fatores como densidade e composição do resíduo, níveis de umidade, idade do aterro, entre outros.

O processo de estabilização da matéria orgânica pode ser dividido em cinco fases. Barros (2004) afirma que, de acordo com os valores de pH e de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é possível deduzir em que fase de decomposição se encontra o aterro. A fase inicial, acidogênica ou de fermentação ácida, caracteriza-se por valores de pH baixos e DBO elevados. A fase de fermentação metanogênica, caracteriza-se por valores de pH mais elevados e DBO menores. A Figura 1 apresenta as principais fases de degradação de RSU e as emissões geradas por cada fase.

Figura 1 – Variação de parâmetros durante as cinco fases de estabilização da matéria orgânica.



Nota: COD = Demanda química de oxigênio.

Fonte: Tchobanoglous e Kreith (2002).

✓ **Fase I – Hidrólise/Degradação aeróbia:** ocorre em condições aeróbias e é muito rápida, com duração de dias ou semanas. Os microrganismos aeróbios metabolizam o oxigênio disponível e uma parte da fração orgânica dos

resíduos para produção de hidrocarbonetos simples, dióxido de carbonos, água e calor. A água e o dióxido de carbono são os principais produtos, podendo o CO_2 ser liberado como gás ou absorvido pela água, formando ácido carbônico que eleva a acidez dos lixiviados (WILLIAMS, 2002).

✓ **Fase II - Hidrólise e Fermentação:** nesta fase, as proteínas se decompõem para formar amônia, ácidos carboxílicos e CO_2 , gerando lixiviados com alta concentração de nitrogênio amoniacal e as concentrações de DQO variam de 480 a 18.000 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (SOUZA, 2005). Os principais ácidos orgânicos são: acético, propiônico, butírico, láctico e fórmico (WILLIAMS, 2002).

✓ **Fase III – Acetogênica:** os ácidos orgânicos formados na fase anterior são convertidos em ácido acético, dióxido de carbono, água, amônia e hidrogênio por meio dos microrganismos acetogênicos, durante as condições anaeróbias. A presença de ácidos orgânicos reduz o pH do lixiviado, deixando-o na faixa de 4,0 ou menos e, esse baixo pH, aumenta a solubilidade de alguns metais, como ferro, cálcio, magnésio, manganês e zinco. Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem e resultam em elevadas concentrações de DBO (1.000 a 57.700 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), DQO (1.500 a 71.100 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), condutividade e sólidos dissolvidos totais. A produção de NAT (nitrogênio amoniacal total) é bastante significativa e a razão DBO/NAT é muito maior que 1,0 (EHRIG, 1983; McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995; WILLIAMS, 2002).

✓ **Fase IV - Metanogênica:** nesta fase as condições mantem-se anaeróbias, devido ao empobrecimento de oxigênio pelas fases II e III e é a principal fase da produção de gás (60% de metano e 40% de dióxido de carbono). Como as concentrações de ácidos caem, a faixa de pH sobe para 7,0 a 8,0. Esta também é a fase mais longa, variando de seis meses a vários anos. Os sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfitos e amônia. O nitrogênio amoniacal continua sendo gerado pelos microrganismos acidogênicos e suas concentrações aumentam no lixiviado e os produtos da fermentação ácida são convertidos em metano, substâncias húmicas e água. As concentrações de sólidos dissolvidos totais (que engloba tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas), DBO e DQO declinam e alguns metais são removidos por complexação e precipitação. (WILLIAMS, 2002; BARROS, 2004).

A redução da DBO ocorre porque os responsáveis pelos seus valores elevados na fase ácida (ácidos voláteis e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis) são quase totalmente consumidos e convertidos em gases dentro do próprio aterro. Como a grande maioria dos compostos que geram DBO é oxidada no ensaio de DQO, esta também diminui. Entretanto, parte da DQO é dada pelos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais não são biodegradáveis na velocidade necessária para contribuir para a medida de DBO. Íons inorgânicos que contribuem para a DQO, como cátions ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}), podem continuar presentes no lixiviado. Desse modo, a DQO diminui proporcionalmente menos que a DBO, levando à queda na razão DBO/DQO (WILLIAMS, 2002; BARROS, 2004; SOUTO, 2009).

✓ **Fase V – Oxidação:** esta fase ocorre durante o estágio de estabilização final no aterro. Os nutrientes e substratos disponíveis tornam-se limitados e a atividade biológica é reduzida, pois os microrganismos aeróbios, que convertem o metano em dióxido de carbono e água, são estabilizados. A produção de gás diminui e os lixiviados permanecem com concentrações de poluentes mais baixas. Ocorre a lenta conversão da matéria orgânica recalcitrante aos microrganismos, em substâncias húmicas complexadas com metais (WILLIAMS, 2002).

É importante ressaltar que o tempo para o enchimento de um aterro é longo e as fases de decomposição dos resíduos ocorrem simultaneamente em diferentes pontos do aterro. Os resíduos recém-depositados e aqueles localizados próximo à superfície ainda estão submetidos aos processos aeróbios. As camadas mais antigas e profundas já se encontram na fase metanogênica (WILLIAMS, 2002). Normalmente, os lixiviados gerados em ambas as fases são drenados para uma única lagoa de armazenamento para posterior tratamento, não sendo usual a sua separação de acordo com a fase de decomposição das células. Renou et al. (2008) explicam que a relação existente entre a fase do aterro e a composição da matéria orgânica pode ser um critério útil para a escolha de um processo de tratamento adequado.

Segundo Williams (2002) e García de Cortázar (2003), há diversos fatores que influenciam a decomposição de resíduos em aterros, como a profundidade do local, características do resíduo (composição, densidade e tamanho de partícula),

grau de pré-tratamento dos resíduos (como trituração ou compactação), presença de umidade nos resíduos e no aterro, temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes e presença de microrganismos.

4.2 LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

4.2.1 Geração e composição

O lixiviado é resultante da combinação de processos físicos, químicos e biológicos dos resíduos sólidos. A formação biológica é resultante da ação de exoenzimas, produzidas pelas bactérias, que digerem e solubilizam a matéria orgânica sólida para que seja assimilada pelas células bacterianas (COELHO et al., 2002). A decomposição física envolve processos de sorção e difusão, mudanças estruturais que ocorrem devido ao contato físico entre a água e o resíduo e o próprio arraste mecânico pela água. A decomposição química consiste nas alterações resultantes de mudança de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

Portanto, os lixiviados podem ser definidos como líquidos formados pela decomposição predominantemente anaeróbia de resíduos sólidos, pela água que infiltra através da massa de resíduos e pela água gerada dentro do aterro, resultando em um líquido de coloração escura, forte odor, devido à presença de ácidos orgânicos, e que apresenta vários tipos de poluentes em sua composição, como elevados teores de turbidez, compostos orgânicos e inorgânicos (nas formas dissolvidas e coloidais), nitrogênio amoniacal, compostos refratários à biodegradação, como substâncias húmicas, entre outros, tornando-se um dos principais problemas de degradação de resíduos em um aterro (SILVA, 2002; WILLIAMS, 2002; WICHITSATHIAN et al., 2004; FERREIRA, 2010; AL-WABEL et al., 2011; PEDROSO, 2012; SILVA et al., 2013).

Os principais poluentes comumente encontrados no lixiviado são (KJELDSEN et al., 2002):

- a) Matéria orgânica dissolvida: quantificada pela demanda química de oxigênio (DQO) e pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou pelo Carbono Orgânico Total (COT), ácidos graxos voláteis (acumulados na

fase ácida de estabilização dos resíduos) e compostos refratários, como compostos húmicos e fúlvicos;

- b) Macrocomponentes inorgânicos: ânions ou cátions de sais ou elementos específicos, como cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônia, ferro, manganês, cloreto, sulfato e carbonato de hidrogênio;
- c) Metais pesados: cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco;
- d) Compostos Orgânicos Xenobióticos (XOC), originários de produtos químicos de uso doméstico ou industrial, presentes em concentrações relativamente baixas (geralmente inferior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), são altamente perigosos e incluem hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos, aldeídos, cetonas, alifáticos clorados, praguicidas, ftalatos (plásticos), entre outros, como encontrados por Schwarzbauer et al. (2002), Baun et al. (2003) e Baun et al. (2004).

Os metais pesados em lixiviados também são motivo de preocupação. Pivato e Gaspari (2006) observaram que altas concentrações de metais pesados, principalmente de Hg, Co, Fe, Cu, Zn, Mn, produziram efeito tóxico ao lixiviado.

Em lixiviados, normalmente são encontradas concentrações de metais dentro dos limites exigidos pela legislação ambiental (BAUN; CHRISTENSEN, 2004; STRELAU, 2006; FERREIRA, 2010; KALCIKOVÁ et al., 2012), porém sua determinação é de extrema importância, pois, mesmo em pequenas quantidades, podem constituir um problema ambiental, podendo afetar os seres vivos pela sua toxicidade ao organismo ou podem ser bioacumulados, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. Em função desse processo, mesmo um descarte de um metal em concentração reduzida pode afetar o ecossistema (ALKALAY et al., 1998; BAUN; CHRISTENSEN, 2004; LIMA; MERÇON, 2011).

Neste caso, a reciclagem dos resíduos sólidos seria uma ferramenta importante, pois contribuiria com a redução dos metais e de materiais de difícil degradação presentes nos lixiviados. Ferreira (2010) atribuiu as baixas concentrações de metais obtidas no lixiviado do aterro de São Carlos à coleta seletiva do município.

Apesar de existirem diversos compostos tóxicos presentes no lixiviado, os compostos orgânicos biologicamente refratários (como substâncias húmicas), a amônia e os metais pesados são os principais problemas referentes ao tratamento e

à disposição do lixiviado. A amônia é um composto tóxico importante, devido aos seus altos níveis de concentração em lixiviados, que pode ser consequência da degradação biológica dos aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados durante a fase acetogênica (DENG; ENGLEHARDT, 2006; MÁXIMO, 2007).

O lixiviado possui composição e volume muito variáveis, que são atribuídos a diversos fatores, como volume de água pluvial infiltrado no aterro, processos naturais que ocorrem em seu interior (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008), heterogeneidade e composição dos resíduos, disposição de resíduos industriais ou perigosos, fase de biodegradação que se encontram os resíduos, teor de umidade, procedimentos operacionais (WILLIAMS, 2002; WICHITSATHIAN et al., 2004), idade do aterro, tecnologia de aterramento dos resíduos (KJELDTSEN et al., 2002) fatores hidrológicos (BIDONE; POVINELLI, 1999) e climáticos, sistema de drenagem local, existência e permeabilidade do material de cobertura para as células (MONTEIRO et al., 2001) e ainda de muitos outros fatores.

Segundo Bidone e Povinelli (1999) os resíduos orgânicos apresentam naturalmente um teor de umidade entre 40 e 60%, o que determinaria uma geração entre 400 e 600 m³ dia⁻¹ de lixiviado para a quantidade de 1.000 t dia⁻¹ de resíduos dispostos.

Na literatura há diversos estudos sobre a caracterização de lixiviados de aterros sanitários do Brasil e do mundo. Kjeldsen et al. (2002) e El-Fadel et al. (2002) apresentaram faixas características dos parâmetros de lixiviados, baseadas em estudos realizados por diversos autores. A Tabela 1 apresenta as faixas características dos parâmetros lixiviados encontrados por alguns autores. Observam-se as amplitudes de variação para todos os parâmetros e que as características dos lixiviados são muito variáveis em função do local e também da idade em que se encontram os aterros. Sendo assim, não é possível definir um lixiviado típico, pois sua composição pode variar consideravelmente até mesmo dentro do próprio aterro ou durante as épocas do ano.

Tabela 1 – Composição de lixiviados de aterro sanitário, segundo diversos autores

	Parâmetro (mg L ⁻¹) ^a	Kjeldsen et al. (2002)	El-Fadel et al. (2002)	Bila et al. (2005)	Kulikowska; Klimiuk (2008)	Al-Wabel et al. (2011)	Pedroso (2012)	Silva et al. (2013)	Vaverková; Adamcová (2015)
	pH	4,5–9,0	1,5–9,5	8,0–8,5	7,3–8,6	5,9–6,3	6,5–8,1	8,1	7,6 – 8,8
	Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	–	0–20.850	–	–	–	–	17,1	–
	CE ^b (µS cm ⁻¹)	2.500–35.000	480–72.500	–	–	425	–	–	0,82–14,23
	ST ^c	2.000–60.000	–	–	–	–	4.000–50.700	–	–
	SST ^d	–	140.900	–	191–740	–	–	126	–
	SDT ^e	–	584–55.000	–	2.969–6.823	–	–	–	–
Matéria orgânica	Cor (mg Pt-Co L ⁻¹)	–	–	4.680–9.000	–	–	1.000–11.500	–	–
	Turbidez (NTU)	–	40–500	72–178	–	–	360–5.000	–	–
	DQO	140–152.000	0–195.000	2.422–3.945	580–1.821	13.900–2.350	3.600–23.727	7.426	387–2.400
	DBO	20–57.000	480–72.500	106–195	76–701	–	505–3.750	1.325	5,6–370
	COT	30–29.000	335.000	–	–	–	–	–	–
	COD	–	–	570–1.254	–	–	–	2.503	–
Macrocomponentes inorgânicos	Cálcio	10–7.200	5–4.080	240–320	192–430	5.300–8.600	–	–	–
	Cloreto	150–4.500	11.375	4.130–5.140	490–1.190	–	–	3.549	–
	Ferro	3–5.500	0–42.000	5,5–8,0	–	134,44–190,22	0,21–12,283	4,8	–
	Fósforo total	0,1–23	0–234	–	1,4–15,7	–	–	35	–
	Magnésio	30–15.000	0–115.600	73–97	126–419	693–2.612	–	–	–
	Manganês	0,03–1.400	0,05–1.400	0,05–0,2	–	9,25–13,16	0–18,195	–	–
	N-Amoniacal	50–2.200	0–1.250	750–800	66–364	–	1.060–2.860	3.864	–
	Nitrato	–	0–9,8	–	–	–	–	<1	–
	Nitrito	–	0–1,46	–	–	–	–	139	–
	Potássio	50–3.700	0,16–3.370	1.700–1.900	–	2.408–4.622	–	–	–
Sódio	70–7.700	0–8.000	2.700–3.200	–	4.136–7.770	–	–	–	
Sulfato	8–7.750	0–1.850	–	98–374	–	–	42	–	
Metais pesados	Alumínio (Al)	<1– <1	0,5–85	–	–	–	0–7,451	–	–
	Arsênio (As)	0,01–1	0–70,2	–	–	1,09–1,682	–	–	–
	Cádmio (Cd)	0,0001–0,4	0–1,16	<0,01–<0,01	0,022–0,13	<0,002	0–0,018	–	–
	Chumbo (Pb)	0,001–5	0–14,2	<0,1–<0,1	nd–1,84	<0,04	0,004–0,803	–	–
	Cobre (Cu)	0,005–10	0–9,9	0,08–0,10	0,01–0,09	0,124–0,246	0–4	–	–
	Cromo (Cr)	0,02–1,5	0–22,5	0,1–0,2	0,05–0,08	0,21–0,336	0–0,0231	–	–
	Merúrio (Hg)	0,00005–0,16	0–3	1,2–2	nd–0,017	–	2,116–45,339	–	–
	Níquel (Ni)	0,015–13	0–7,5	0,1–0,25	nd–0,07	0,384–0,718	0,036–0,276	–	–
	Prata (Ag)	–	0–1,96	–	–	–	0,002–0,019	–	–
	Zinco (Zn)	0,03–1.000	0–1.000	0,25–0,35	0,22–0,435	0,108–0,226	0,03–0,347	–	–

Notas: (a) Exceto para pH e quando indicado; (b) condutividade elétrica; (c) sólidos totais; (d) sólidos suspensos totais; (e) sólidos dissolvidos totais; nd = não detectado pelo método analítico; e (–) dado numérico não disponível.

4.2.2 Contaminantes do lixiviado

Como já mencionado, as características dos lixiviados variam de acordo com diversos fatores. Muitos dos compostos presentes em sua composição são considerados altamente contaminantes ao ambiente e às vidas aquática e humana. Além da elevada carga de matéria orgânica já discutida, as substâncias recalcitrantes e os compostos orgânicos merecem destaque, sendo portanto, abordados a seguir.

4.2.2.1 Toxicidade

Muitos dos elementos, orgânicos ou inorgânicos, acumulados nos lixiviados pela infiltração das águas e pela decomposição dos resíduos sólidos são tóxicos para os organismos. A toxicidade é uma medida de como uma substância afeta um ser vivo e não depende apenas da natureza do material, mas também da sua concentração e disponibilidade (ALKALAY et al., 1998; THOMAS et al., 2009)

A amônia é uma das fontes mais prováveis de contribuição da toxicidade em lixiviados, mesmo em baixas concentrações, para muitos organismos. Compostos orgânicos e fatores como pH, alcalinidade condutividade e metais também podem ser agentes tóxicos e inibidores à biota pelo lixiviado (ALKALAY et al., 1998; KJELDSEN et al., 2002; BAUN et al., 2004; PIVATO; GASPARI, 2006; THOMAS et al., 2009).

Devido à sua importância, os testes de toxicidade estão previstos na legislação federal por meio da Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), a qual determina que o efluente não deve possuir potencial para causar efeito tóxico aos organismos do corpo receptor. Na legislação estadual, a Resolução CEMA nº 081 (PARANÁ, 2010) fixa critérios e padrões de emissão relativos à ecotoxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná.

A análise toxicidade aguda de lixiviados por meio da técnica das bactérias luminescentes *Vibrio fischeri* permite a análise da toxicidade em vários tempos de exposição e é expressa em CE₅₀, que representa a concentração efetiva do agente tóxico que causa efeito adverso para 50% da população bacteriana exposta no período de teste e representa a porcentagem da diluição inicial (% v/v) da matriz

aquosa analisada. Dessa forma, quanto menor a CE_{50} , maior a toxicidade (TONKES; DEN BESTEN; LEVERETT, 2005; THOMAS et al., 2009; REIS, 2014). Tal método tem sido apresentado por diversos autores em estudos realizados em aterros de diferentes locais e idades. Alguns deles estão apresentados na Tabela 2, onde verificamos que os lixiviados tendem a ser tóxicos ou altamente tóxicos. Bila et al. (2005) afirmam que, em lixiviados altamente tóxicos, o processo biológico se torna ineficaz.

Tabela 2 – Toxicidade aguda de lixiviados brutos por bactérias luminescentes, segundo diversos autores

Aterro	Idade do aterro	$CE_{50,30min}$ (%)	Referência
Estados Unidos	-	3,9	Schrab; Brown e Donnelly (1993)
Logstor (Dinamarca)	Maduro	5,4 ^a	Baun et al. (2004)
3 diferente aterros da Itália	-	9,2 - 11,6	Pivato; Gaspari (2006)
Eslovênia	20 anos	100	Kalciková et al. (2012)
	4 anos	16	
Aterro Macaúbas (MG)	7 anos	5	Reis (2014)

Nota: (-) dado não disponível.

4.2.2.2 Recalcitrância

De acordo com Silva (2002) o termo recalcitrância é associado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza. Como os microrganismos são os principais agentes de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade em degradar ou transformar essas substâncias podem ser em decorrência de fatores como:

- a) Apresentar estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- b) Exercer uma ação tóxica sobre a microflora ou inativar enzimas responsáveis pelo metabolismo celular;
- c) A molécula pode se complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessíveis às enzimas extracelulares e à posterior metabolização.

Portanto, o termo recalcitrância em lixiviados está associado aos compostos orgânicos que não são biologicamente degradados ou aos produtos finais dos

processos biológicos. Os compostos recalcitrantes diferem das substâncias tóxicas e sua concentração, geralmente, não afeta o processo biológico (HARMSEN, 1983).

Nas últimas fases de degradação dos resíduos, a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) ainda está presente no lixiviado, mas é composta, na sua maioria, por compostos recalcitrantes, de alto peso molecular, tais como carboidratos, proteínas e substâncias húmicas, sendo estas últimas consideradas como principais componentes dos produtos orgânicos refratários em lixiviados estabilizados, tornando o seu tratamento por processo biológico muitas vezes ineficaz (KJELDSEN et al., 2002; WICHITSATHIAN et al., 2004; WANG et al., 2014).

4.2.2.3 Substâncias húmicas

A matéria orgânica natural é formada por frações hidrofílicas e hidrofóbicas. As frações hidrofílicas são compostas, principalmente, por ácidos carboxílicos, carboidratos e proteínas. A fração hidrofóbica é composta, principalmente, pelas substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos), carbono aromático, estruturas fenólicas e ligações duplas (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Neste estudo, serão consideradas apenas as frações hidrofóbicas, que consistem predominantemente por ácidos húmicos e fúlvicos.

As substâncias húmicas (SH) têm recebido cada vez mais atenção no tratamento de águas e efluentes, pois podem levar à formação de subprodutos resultantes da desinfecção, afetar o destino dos poluentes orgânicos persistentes, complexar metais, solubilizar praguicidas, entre outros (THURMAN; MALCOLM, 1981; KANG; SHIN; PARK, 2002; WU et al., 2010; TONG et al., 2015).

As SH possuem coloração amarelada e podem ser definidas como macromoléculas polifuncionais de estruturas complexas e heterogêneas, compostas por carbono, oxigênio, hidrogênio e, ocasionalmente, por nitrogênio, fósforo e enxofre (THURMAN; MALCOLM, 1981; JONES; BRYAN, 1998). Devido às interações que ocorrem entre os grupos funcionais presentes na sua estrutura (grupos carboxilas e fenólicos), as moléculas das SH se alteram com frequência e, apesar de muitas décadas de pesquisa e numerosas estruturas propostas, ainda não existem trabalhos que tenham estabelecido a sua estrutura e, possivelmente, não pode ser subdividida, a menos que submetidas a agentes químicos específicos

(JONES; BRYAN, 1998; KANG; SHIN; PARK, 2002; WICHITSATHIAN et al., 2004; MORAVIA, 2010).

As SH são divididas em três classes, baseadas na sua solubilidade em meio aquoso, sob diferentes faixas de pH (APHA, 1998; JONES; BRYAN, 1998; MORAVIA, 2010):

- a) Ácidos húmicos (AH): fração solúvel em meio alcalino que precipita em condições ácidas ($\text{pH} < 2$);
- b) Ácidos fúlvicos (AF): permanece em solução quando o meio alcalino é acidificado e mantém-se solúvel a qualquer valor de pH;
- c) Humina (HU): é a fração insolúvel tanto em meio alcalino quanto em ácido.

Vários métodos de determinação têm sido aplicados às SH. Thurman e Malcolm (1981) afirmam que a técnica de isolamento e concentração de SH com resina macroporosa de adsorção é mais eficiente que os métodos tradicionais até então empregados, por ser considerada uma técnica analítica simples e rápida, em que as SH são quantificadas pela análise de carbono orgânico dissolvido (COD) e não utiliza solvente orgânico na sua preparação. A resina macroporosa XAD-8 pode reter de 50 a 90% da fração hidrofóbica (SH) presente no COD.

Em lixiviados, a presença de SH em lixiviados é de extrema importância, devido à sua estabilidade estrutural e potencial tóxico. Além disso, os AH podem causar problemas em algumas tecnologias de tratamentos, como captura dos radicais livres em POA, diminuindo assim a eficiência do processo (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985).

A concentração de SH pode ser abundante neste efluente e depende de diversos fatores, como as características dos resíduos, idade do aterro, entre outros (TONG et al., 2015), podendo representar mais de 60% do COD de lixiviados de aterros sanitários (ARTIOLA-FORTUNY; FULLER, 1982). Em pesquisas realizadas por Kang; Shin e Park (2002), as substâncias húmicas representaram de 50 a 60% do COD de um lixiviado na fase metanogênica de degradação dos resíduos, enquanto que o lixiviado estudado por Silva et al. (2013) apresentou 39% de SH em sua composição. Wu et al. (2010) verificaram que as SH consistiram em 83% do COD do lixiviado estudado por eles. Para Tong et al. (2015) as SH podem representar até 90% do COD do lixiviado. Artiola-Fortuny e Fuller (1982) sugerem

que os AF são predominantes lixiviados de aterros jovens e sua concentração é reduzida com a idade do aterro, enquanto que a concentração de AH aumenta.

Os processos biológicos convencionais, geralmente, não são suficientes para a remoção de substâncias húmicas em lixiviados (XIAOLI et al., 2013). Sendo assim, diversos tratamentos têm sido aplicados com sucesso objetivando a remoção de ácidos húmicos, como a ozonização (IMAI et al., 2009; UYGUNER et al., 2007).

Diante das diferentes conclusões apresentadas pelos autores mencionados, pode-se entender que as propriedades das substâncias húmicas em lixiviados, como concentração e frações dominantes (ácidos húmicos, fúlvicos ou hidrofílicos), não dependem somente da idade do aterro ou da fase de degradação dos resíduos, mas também do modo como são operados os aterros, dos mecanismos físico-químicos e biológicos que ocorrem em seu interior, dos resíduos depositados entre outros fatores, que são particulares de cada aterro e, portanto, de cada lixiviado.

4.2.2.4 Compostos orgânicos

As variáveis físico-químicas convencionais são insuficientes para total conhecimento das características dos lixiviados a fim de se definir o melhor tratamento a ser aplicado. Sabe-se que lixiviados apresentam elevada carga orgânica, altas concentrações de poluentes refratários (indicados por baixos valores da razão DBO/DQO), composição bastante variada e significativa toxicidade, fatores estes que levaram à investigação da presença de substâncias que poderiam ser responsáveis por essas características recalcitrantes, além da preocupação com a presença de micropoluentes orgânicos e com seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Sendo assim, a identificação destes compostos em lixiviados tem sido cada vez mais estudada em diversos países (SOUTO, 2009).

Os compostos orgânicos presentes em lixiviados podem ser oriundos diretamente dos resíduos ou de produtos da degradação microbiana, podem ser transportados para as águas subterrâneas e superficiais e são de difícil remoção por tratamentos convencionais como coagulação, floculação, sedimentação e filtração (TURKI et al., 2013). Os compostos orgânicos também podem complexar íons metálicos e, dependendo da sua solubilidade, esse fenômeno pode colaborar para o aumento ou a diminuição da concentração de metais no lixiviado por compostos

solúveis, como os ácidos carboxílicos, que podem lixiviar metais pesados dos resíduos sólidos (NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001; SOUTO, 2009).

Há um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos em lixiviados de aterro sanitário e, muitos deles, bem como seus efeitos toxicológicos, ainda não foram identificados (RIGOBELLO et al., 2015). A atuação de compostos orgânicos como estrógenos ambientais (como os ftalatos e o bisfenol A) é preocupante, uma vez que os limites de tolerância em aterros sanitários e os efeitos de exposição a estes compostos em longo prazo são desconhecidos (CHRISTENSEN et al., 2001; NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001; REIS, 2014).

Sendo assim, a identificação de compostos em lixiviados é uma importante ferramenta, pois permite fazer previsões a respeito dos riscos apresentados pelos aterros, levando em conta principalmente a estimativa de possíveis efeitos adversos à saúde humana e ambiental (BENFENATI et al., 2002).

4.2.2.4.1 Extração líquido-líquido (ELL)

A extração de compostos orgânicos pelo método Extração Líquido-Líquido (ELL ou LLE, em inglês), seguida por análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM, ou GC-MS, em inglês) tem sido um método usual para a identificação de poluentes orgânicos em lixiviados (YASUHARA et al., 1997; TURKI et al., 2013; REIS, 2014).

Strelau; Castilhos Junior e Madureira (2009) analisaram lixiviados de seis diferentes aterros sanitários do Estado de Santa Catarina e concluíram que a metodologia mais adequada para a extração de compostos orgânicos, pelo método CG-EM, foi a extração líquido-líquido (ELL) utilizando os solventes acetato de etila e diclorometano, no qual que extraíram vários compostos voláteis e semivoláteis dos lixiviados.

Apesar de apresentar algumas desvantagens como o uso de grande volume de solvente orgânico, formação de emulsão e necessidade de grande quantidade de amostra, a ELL é uma técnica bastante eficiente e simples, pode utilizar uma variedade de solventes e pode ser empregada para a extração de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários (ÖMAN; HYNNING, 1993; YASUHARA

et al., 1997; CASTILLO; BARCELÓ, 2001; STRELAU; CASTILHOS JUNIOR; MADUREIRA, 2009; PREISS et al., 2012; TURKI et al., 2013).

4.2.2.4.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Na técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), a amostra é injetada no cromatógrafo a gás e o material eluído é continuamente bombardeado por um feixe de elétrons, obtendo-se, assim, o espectro de massas de cada pico cromatográfico, característico de cada molécula (AMARAL et al., 2009). O espectrômetro de massas quebra a molécula em diversos segmentos e cada um destes resultará em um pico no espectro de massas. A maior quantidade de picos no cromatograma é um indicativo da diversidade de compostos presentes na amostra e a altura dos picos permite supor a concentração destes compostos (SOUTO, 2009).

Essa técnica apresenta como vantagem a separação de compostos ainda íntegros, da cromatografia, em função de sua massa molecular e de outras características da molécula. Para a identificação dos compostos, o espectro de massas obtido é comparado, por semelhança, com espectros existentes na biblioteca da NIST (National Institute of Standards and Technology). O ponto negativo deste método é que o mesmo não possibilita a quantificação dos compostos e não identifica substâncias poliméricas (como macromoléculas biológicas, proteínas, carboidratos e lipídios), devido ao seu princípio de funcionamento ser a fragmentação de uma substância em diversos fragmentos menores, nesse caso, monômeros (SOUTO, 2009; PREISS et al., 2012).

Diversos estudos têm utilizado a ELL seguida de CG-EM como técnica analítica para identificação de extratos de compostos orgânicos em lixiviados (ÖMAN; HYNNING, 1993; YASUHARA et al., 1997; NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001; STRELAU; CASTILHOS JUNIOR; MADUREIRA, 2009; PREISS et al., 2012; TURKI et al., 2013; REIS, 2014).

Pesquisas com lixiviados de diversos aterros sanitários brasileiros e do mundo relataram a presença de inúmeros compostos orgânicos de baixa e média polaridade, tais como ácidos carboxílicos, alcanos, álcoois, aldeídos, aminas, cetonas, ésteres, éteres, fenóis, ftalatos, fosfatos, hidrocarbonetos aromáticos (como

benzeno, tolueno e xileno) e poliaromáticos, praguicidas, herbicidas, compostos nitrogenados e clorados, entre outros (HARMSEN, 1983; ÖMAN; HYNNING, 1993; YASUHARA et al., 1997; PAXÉUS, 2000; NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001; BAUN et al., 2004; STRELAU, 2006; STRELAU; CASTILHOS JUNIOR; MADUREIRA, 2009; GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2011; TURKI et al., 2013; ZHANG et al., 2013; REIS, 2014).

A maioria desses compostos é considerada persistente no ambiente, com efeitos carcinogênicos, estrogênicos e mutagênicos, mesmo em baixa concentração (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) (PAXÉUS, 2000; CASTILLO; BARCELÓ, 2001). Os compostos fenólicos têm propriedades tóxicas, tanto a microrganismos aeróbios quanto anaeróbios, e sua presença pode contribuir para a toxicidade apresentada por lixiviados (REIS, 2014).

Zhang et al. (2013) identificaram 62 compostos orgânicos em lixiviados de três aterros sanitários da China, sendo grande quantidade de compostos aromáticos e hidrocarbonetos halogenados de cadeia longa, de difícil remoção por tratamento biológico convencional. Os autores observaram que os tipos e concentrações dos compostos orgânicos foram variados para os três aterros, provavelmente devido à diferença da composição e idade dos resíduos (4, 5 e 21 anos).

Reis (2014) identificou 155 compostos de diversas classes em um aterro sanitário de Minas Gerais, sendo 120 deles encontrados no lixiviado bruto, ou seja, 35 compostos foram produzidos durante as etapas de tratamento propostas pelo autor (diversas configurações de biorreatores com membranas, sistema fenton, micro e nanofiltração). Após todas as etapas de tratamento, 85 compostos foram removidos e quatro ainda persistiram após os tratamentos, sendo estes pertencentes aos grupos cetona, fenol, alcano e benzotiazol (fungicida).

Segundo Ferreira (2010), os hidrocarbonetos não são degradados mesmo em condições metanogênicas. Compostos como alcanos, cloreto e diclorometano são liberados juntamente com o gás do aterro por vários anos, enquanto outros compostos, como fenóis e clorobenzenos, são liberados no lixiviado. Compostos com baixas solubilidade e pressão de vapor, como o naftaleno, podem permanecer por décadas no aterro (KJELDTSEN; CHRISTENSEN, 2001).

4.2.2.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN ou NMR, em inglês) é uma poderosa ferramenta analítica não seletiva e que permite determinar a estrutura molecular incluindo configuração relativa, concentrações relativas e absolutas e interações intermoleculares, sem a destruição da substância a ser analisada (CARDOZA et al., 2004; HOLMES, 2004).

O fenômeno da RMN ocorre quando núcleos de alguns átomos são imersos em um campo magnético estático e expostos rapidamente a um segundo campo magnético oscilante, de maneira a excitar todos os núcleos de um determinado tipo, simultaneamente. Após a supressão do campo oscilante, é possível observar as frequências de precessão (mudança do eixo de rotação) dos núcleos voltando a se alinhar com o campo estático. Alguns núcleos participam desse fenômeno, enquanto outros não, dependendo de seu *spin* (movimento de rotação da partícula em torno de um eixo que passa através do seu centro de massa) (PEIXOTO, 2008). O *spin* nuclear constitui uma propriedade específica de cada núcleo e seu valor determina a quantidade de níveis de energia magnética nuclear e a possibilidade ou não de ocorrência do fenômeno de RMN (FREITAS; BONAGAMBA, 1999).

A espectroscopia RMN é o uso do fenômeno da RMN para o estudo das propriedades físicas, químicas e biológicas da matéria. O que importa para a RMN são os *spins* desemparelhados dos núcleos (PEIXOTO, 2008).

A técnica de RMN foi considerada, por muito tempo, como sendo um método insensível e não aplicável a amostras ambientais, sendo normalmente utilizada para a elucidação da presença de compostos purificados, e apresenta baixa eficiência de identificação, em relação à CG-EM (SPRAUL; EICHHOFF, 2003; PREISS et al., 2012).

Com a introdução do grande campo da ressonância magnética nuclear de próton de hidrogênio (RMN ^1H ou ^1H -RMN, em inglês) (frequência espectrométrica de 500-800 MHz), quantidades maiores de compostos de tamanhos pequeno e médio podem ser analisadas em faixas menores que microgramas, o que tem aumentado o reconhecimento da técnica em análises ambientais (PREISS et al., 2012). A RMN ^1H é utilizada para estimar a abundância relativa de vários grupos funcionais, em que os espectros, dissolvidos em solução alcalina ou neutra,

fornece informações úteis para a caracterização em componentes aromáticos e alifáticos (CARDOZA et al., 2004).

Esse método tem sido aplicado em amostras de águas subterrâneas de aterros de resíduos específicos, tais como explosivos, ácidos orgânicos em amostras de lixiviados de aterros industriais (BENFENATI et al., 1999), compostos orgânicos xenobióticos (XOC) polares desconhecidos, entre outros. Porém não tem sido muito aplicada a amostras de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos que, contrariamente aos outros locais, podem conter uma grande variedade de compostos, de diferentes classes/grupos químicos (PREISS et al., 2012).

Em lixiviados, a análise de RMN fornece informações estruturais básicas da matéria orgânica nele presente. Com a análise de RMN ^1H é possível se obter a informação mássica quantitativa relativa (BENFENATI et al., 1999; PEIXOTO, 2008).

A análise unidimensional ^1H -RMN 1D fornece o resumo quantitativo da distribuição de prótons em uma amostra. Para matéria orgânica natural, RMN 2D é fundamental para a interpretação da RMN 1D, pois a baixa resolução dos espectros de compostos complexos, como substâncias húmicas, limita a informação que pode ser adquirida a partir de análises unidimensionais (1D). As análises multidimensionais podem investigar redes covalentes de prótons, interações espaciais e melhorar a resolução e sensibilidade no espectro resultante, especialmente para amostras complexas (CARDOZA et al., 2004; SIMPSON; McNALLY; SIMPSON, 2011).

Com o uso da análise de RMN ^1H , Peixoto (2008) encontrou picos de prótons no lixiviado do aterro controlado de Guaratinguetá (SP). A maior parte (72,3%) dos prótons analisados pelo autor foi proveniente de CH_3 , CH_2 e CH de cadeias alifáticas. Também foi encontrada uma parcela significativa (16,1%) de prótons de CH_3 , CH_2 e CH ligados a grupos aromáticos ou carboxílicos e pequenas proporções de prótons aromáticos (4,5%) (por exemplo, quinona e fenol) e de prótons de carbonos ligados a oxigênio (7,1%).

As análises de elementos e características espectrais com RMN ^1H realizadas por Kang; Shin e Park (2002), em três lixiviados de aterros com diferentes idades (<5 anos, 5-10 anos e >10 anos) da Coreia, apresentaram espectros com altas proporções de prótons em carbonos alifáticos (62,9 a 73,5%) e, conseqüentemente, baixas proporções de prótons aromáticos (quinonas, fenóis,

entre outros) (6,9 a 14,4%). Os prótons ligados a grupos aromáticos ou carboxílicos apresentaram proporções de 26% e os prótons de carbono ligados a oxigênio (por exemplo, carboidratos) representaram 17,2 a 23%. As porcentagens encontradas pelos autores são bem maiores que as encontradas por Peixoto (2008), o que confirma a variação na composição dos lixiviados. Além disso, os autores concluíram, por meio dos espectros, que o caráter aromático das substâncias húmicas foi maior no lixiviado mais velho.

Apesar da sensibilidade mais baixa, quando comparada com outras técnicas analíticas ambientais, a RMN tem sido reportada como uma técnica eficiente e versátil para a determinação de componentes estruturais (CARDOZA et al., 2004; SIMPSON; McNALLY; SIMPSON, 2011).

4.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

Devido às altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas e ao grande potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais, o tratamento dos lixiviados gerados em aterros sanitários torna-se uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e garantia de melhores condições sanitárias para a população (MORAVIA, 2010).

Embora os processos de tratamento de águas residuárias sejam aplicáveis a diversos casos, não há uma metodologia de tratamento padronizada, unificada, eficiente e prontamente aplicável aos lixiviados, devido à variabilidade em sua composição e volume, em diferentes aterros e ao longo do tempo em um mesmo aterro, requerendo, geralmente, combinações de processos (FLECK, 2003; HUO et al., 2008; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2008).

Independentemente da idade e composição do lixiviado, a técnica aplicada ao seu tratamento deve ser eficiente. Lixiviados com elevada carga de compostos refratários, metais pesados, compostos nitrogenados e baixa razão DBO/DQO apresentam maior dificuldade de tratamento (WICHITSATHIAN et al., 2004). Segundo Bidone (2008) o principal objetivo dos processos de tratamento de lixiviado é a redução das concentrações de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal, por normalmente serem esses os constituintes que se apresentam em maior concentração.

Neste estudo de revisão, serão abordadas as principais técnicas convencionais de tratamentos biológicos e físico-químicos aplicadas aos lixiviados de aterros sanitários e as novas tendências de tratamento, como o uso de POA avançados e, entre eles, a ozonização e sua combinação com catalisadores.

4.3.1 Técnicas convencionais de tratamentos

As técnicas convencionais para tratamento de lixiviados no Brasil podem ser classificadas em dois grandes grupos: (1) processos biológicos (aeróbios e anaeróbios), como lodos ativados, lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbios e (2) métodos físico-químicos, como oxidação química, adsorção, evaporação, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e remoção por arraste de ar.

Os processos de tratamento biológicos são normalmente utilizados para lixiviados com alta concentração de DBO e alta relação DBO/DQO ($>0,5$), devido ao baixo custo e simplicidade de operação. Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para tratamento de lixiviado antigo e diluído, com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN et al., 2002; RENO et al., 2008).

Normalmente os lixiviados de aterros mais jovens apresentam grande concentração de compostos orgânicos biodegradáveis e baixa concentração de nitrogênio amoniacal, sendo possível o seu tratamento por processos biológicos, com eficiência razoável. Com o tempo, a presença de compostos refratários, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, tende a limitar a eficácia do processo. Portanto, quando o lixiviado não apresenta as características daquele gerado em um aterro novo, acredita-se que sua fração orgânica foi consideravelmente reduzida, podendo apresentar elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Neste caso, os tratamentos biológicos aeróbios ou anaeróbios serão ineficientes na remoção dos compostos orgânicos e uma associação entre os tratamentos biológicos (aeróbios e anaeróbios) ou biológicos e físico-químicos tendem a ser mais eficientes. Quando a relação DBO/DQO é muito baixa, como em lixiviados mais antigos, há predominância de matéria orgânica refratária sobre a biodegradável e os

tratamentos físico-químicos podem ser mais indicados para remoção de matéria orgânica (MARTTINEN et al., 2002; RENOUE et al., 2008; MORAVIA, 2010).

Ainda de acordo com Moravia (2010), geralmente, não há uma tecnologia isolada que consiga tratar efluentes com compostos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica, como são os lixiviados, portanto, as soluções convencionais são baseadas em sistemas combinados, cujas preocupações fundamentais estão associadas, principalmente, ao custo do tratamento, além da eficiência do processo.

O baixo desempenho dos processos convencionais de tratamento de lixiviados pode ser pela inadequação do sistema às características do efluente, pelo mau dimensionamento das unidades de tratamento, entre outros. Portanto, são necessárias novas estratégias e alternativas para adequar este efluente aos padrões exigidos pela legislação pertinente (REIS, 2014).

4.3.2 Processos oxidativos avançados (POA)

Um dos tratamentos oxidativos amplamente utilizados na pesquisa sobre tratamento de efluentes que possuem compostos refratários, como os lixiviados, são os processos oxidativos avançados (POA). Nesses processos de oxidação avançada, são produzidos radicais oxidantes altamente reativos. Sendo assim, o processo de oxidação avançada tende a ser mais eficaz que um processo de oxidação química tradicional. O objetivo da aplicação dos POA para o tratamento de lixiviados são os mesmos da oxidação (mineralizar completamente os compostos orgânicos refratários, transformando-os em CO_2 e H_2O ou transformá-los em substâncias orgânicas mais facilmente biodegradáveis) (WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003; BILA et al., 2005; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Os POA são considerados processos de tecnologias limpas e altamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação, apresentam oxidação rápida e não seletiva, via radicais livres, principalmente o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), e representam uma técnica promissora no tratamento de lixiviado, pois têm a capacidade de oxidação de compostos que outros processos não são capazes, como, por exemplo, os processos biológicos. Além disso, podem ser aplicados a uma grande variedade de efluentes, são muito eficientes na remoção de cor, ferro e manganês, podem destruir efetivamente os poluentes orgânicos e não

simplesmente transferi-los de fase e não geram subprodutos sólidos, como lodo, porém pode gerar compostos inorgânicos.

O tratamento de lixiviados por POA se justifica pela sua baixa biodegradabilidade e presença de compostos recalcitrantes e tóxicos, o que dificulta, e muitas vezes impossibilita, o tratamento biológico. Além disso, os POA são característicos pela geração de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), um forte oxidante que destrói as moléculas orgânicas presentes em diversas matrizes aquosas. O sucesso desses processos está baseado no elevado poder oxidante do ($\bullet\text{OH}$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) que, por ser extremamente reativo, reage rapidamente, de forma não seletiva, com inúmeros substratos orgânicos, levando-os à sua completa degradação ou transformação em produtos mais facilmente degradáveis (MÁXIMO, 2007; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008; RENOUE et al., 2008; REIS, 2014).

Os POA podem ser classificados como aqueles de reações homogêneas, utilizando H_2O_2 , O_3 ou luz ultravioleta (UV) ou de reações heterogêneas, usando óxidos ou metais fotoativos, como o dióxido de titânio.

Os principais POA são apresentados na Tabela 3. Por esses processos serem baseados na oxidação de compostos por radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), quanto mais eficientemente esses radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo do sistema. A formação de radicais ($\bullet\text{OH}$) é desejável, devido ao seu potencial de oxidação ser superior aos potenciais de oxidação de oxidantes comumente usados, tais como, o cloro e o dióxido de cloro (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Tabela 3 – Processos Oxidativos Avançados

Processos	Homogêneo	Heterogêneo
Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Sc}/\text{O}_3/\text{UV}$
	Foto-fenton	$\text{Sc}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	O_3/UV	Sc/UV
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Não fotoquímico	O_3/OH^-	$\text{O}_3/\text{Sc}^{**b}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)	
	$\text{O}_3/\text{Sc}^{*a}$	

Fonte: Bila; Azevedo e Dezotti (2008).

Notas: (a) Sc^* = semicondutor/catalisador líquido e (b) Sc^{**} semicondutor/catalisador sólido (por exemplo, TiO_2 , ZnO , etc.).

Apesar de os POA serem muito aplicados ao tratamento de lixiviados (WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003), nenhum dos POA é universalmente

aplicável ou altamente eficaz para o tratamento destes efluentes (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006b). Porém, dentre os POA individuais, a ozonização é uma das técnicas mais difundidas para este efluente, pois promove remoções de DQO, DBO, cor, odor e turbidez e aumenta o teor de oxigênio dissolvido (SILVA, 2002).

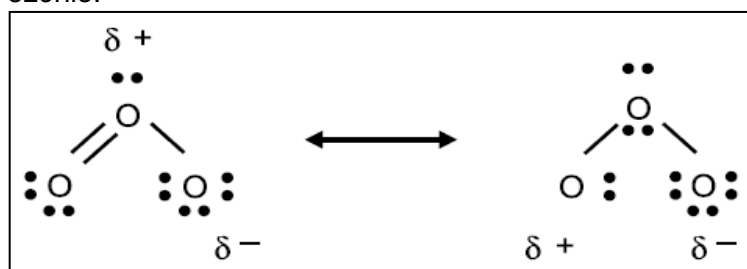
4.3.2.1 Ozonização

4.3.2.1.1 Propriedades e geração do ozônio

O ozônio é um gás instável, de cor azulada e odor característico, 1,5 vezes mais denso que o oxigênio, 1,7 vezes mais denso que o ar e 14 a 20 vezes mais solúvel, em água, que o oxigênio (SOARES, 2007). A qualidade mais importante da sua molécula é a grande quantidade de energia que apresenta. Trata-se de uma forma molecular do oxigênio estruturada como um triângulo triatômico alotrópico (GONÇALVES et al., 2003).

A ressonância da estrutura das moléculas de ozônio é mostrada na Figura 2. Por ser dipolar, o ozônio pode reagir como um agente nucleofílico ou eletrofílico. De acordo com Jung e Choi (2006), devido à sua característica eletrofílica, o ozônio apresenta maior reatividade em superfícies carregadas negativamente do que naquelas de cargas nulas ou positivas.

Figura 2 – Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.



Fonte: Bila; Azevedo e Dezotti (2008).

O ozônio é também um forte agente oxidante que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos. A geração *in loco* se deve à sua instabilidade, que leva à sua decomposição em oxigênio elementar em curto espaço de tempo após a geração (GONÇALVES et al., 2003). Sua produção pode ser a partir do ar, do oxigênio puro e da água altamente pura, por meio de diferentes métodos. Porém,

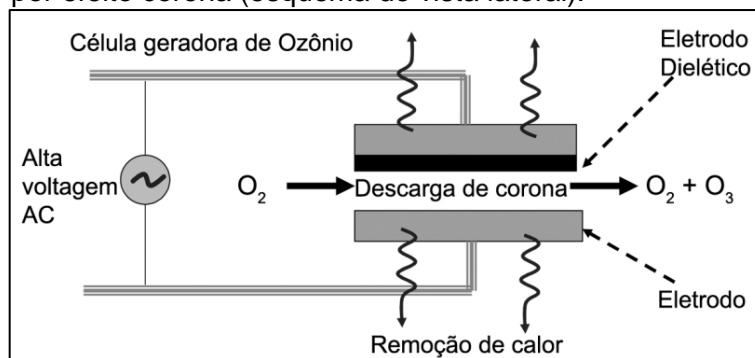
a técnica mais empregada é a descarga corona, baseada na aplicação de uma voltagem elétrica alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de oxigênio puro ou ar. O campo elétrico aplicado fornece energia suficiente aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de O_2 gerando dois átomos de oxigênio e estes reagem com outra molécula de O_2 para formar as moléculas de O_3 (SILVA, 2008), como apresentado nas reações 1 e 2.



A fonte de gás de alimentação utilizada (ar ou oxigênio) determina a concentração de ozônio na fase gás. Correntes com altas concentrações de oxigênio possibilitam uma maior concentração de ozônio em fase gás (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

A Figura 3 apresenta o esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica (efeito corona).

Figura 3 – Sistema de geração de ozônio por descarga por efeito corona (esquema de vista lateral).



Fonte: Bila; Azevedo e Dezotti (2008).

A decomposição de ozônio em solução aquosa é caracterizada por uma rápida diminuição da sua concentração inicial, seguida de uma segunda fase na qual a concentração de ozônio diminui mais lentamente (ALMEIDA; ASSALIM; ROSA, 2004). Sua decomposição para formação de radicais hidroxil ($\cdot OH$) ocorre com o íon OH^- como iniciador da reação, por meio das reações 3 a 9 (HOIGNÉ, 1998).





De acordo com Tomiyasu; Fukutomi e Gordon (1985), a decomposição espontânea do ozônio em soluções aquosas, por meio desta série de reações, envolvendo a geração do radical ($\bullet\text{OH}$), tem sua velocidade influenciada por fatores como pH, radiação ultravioleta, concentração de ozônio, presença de substâncias iniciadoras (promotoras) e inibidoras, como carbonatos e bicarbonatos.

Segundo Kasprzyk-Hordern; Ziólek e Nawrocki (2003), a decomposição do ozônio é aumentada em pH básico. Na faixa de pH entre 7 e 10, o tempo de meia-vida típica de ozônio é muito curto, de 15 a 25 minutos e, em $\text{pH} < 3$, os radicais hidroxil não influenciam significativamente sua decomposição e o mecanismo de reação direta predomina. Com o aumento do pH, maior do que 7, oxidantes secundários são formados, como os radicais ($\bullet\text{OH}$). Sendo assim, a taxa de decomposição do ozônio em radicais ($\bullet\text{OH}$) aumenta com o aumento do pH e é instantânea em valores de pH acima de 10 e o mecanismo de reação indireta predomina. Outros radicais livres menos importantes, também são formados, como os radicais hidroperoxil (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

O mecanismo de desinfecção do ozônio inclui, segundo Gonçalves et al. (2003):

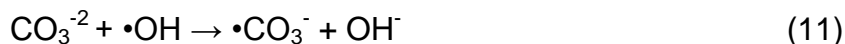
- a) destruição parcial ou total da parede celular, levando à lise das células;
- b) reações com radicais livres (peróxido de hidrogênio e íon hidroxil) da decomposição do ozônio;
- c) danos à constituintes do material genético.

Nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, normalmente o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados, como alquenos, alquinos e anéis aromáticos. Portanto, o ozônio é um clássico reagente utilizado para quebrar ligações duplas carbono-carbono via ozonólise (ou mecanismo de Criegee) (PEIXOTO, 2008).

A degradação de compostos orgânicos pelo ozônio pode ocorrer por mecanismo de reação direta ou indireta. Na reação direta (reação nucleofílica), o ozônio molecular, altamente seletivo, reage diretamente com os poluentes, enquanto que na reação indireta ocorre a decomposição do ozônio em radicais livres, como o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). A reação indireta é mais eficiente, uma vez que o ozônio é mais seletivo que o ($\bullet\text{OH}$) (FREIRE et al., 2000; GONÇALVES et al., 2003). As reações diretas via ozônio molecular tendem a ser favorecidas em soluções com pH ácido, enquanto que as reações indiretas são favorecidas em soluções com pH alcalino, incidência de luz ultravioleta, altas temperaturas e presença de catalisadores (SILVA, 2002; WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003).

As reações via ozônio molecular (pH ácido), normalmente, é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo $\text{C}=\text{C}$, grupos funcionais específicos (hidroxil: OH , metil: CH_3 e metoxi: OCH_3) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (ALMEIDA; ASSALIM; ROSA, 2004). Geralmente, resultam em menores taxas de remoção de carga orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação indireta.

Embora a reação indireta seja mais enérgica, nem sempre as remoções de matéria orgânica são satisfatórias, devido à presença de inúmeros compostos sequestradores do radical ($\bullet\text{OH}$) e, conseqüentemente, inibidores do processo, tais como bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), acetato (CH_3COO^-) e substâncias húmicas, resultando na diminuição da eficiência do processo (ASSALIN; DURÁN, 2007). Este processo é demonstrado pelas reações 10 e 11.



Entretanto, cada uma das espécies oxidantes assume diferente importância, em função da aplicação específica do ozônio. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical hidroxil (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

O interesse na utilização do ozônio se deve, principalmente, ao seu impacto benéfico ao ambiente, pois neste processo não há formação de trihalometanos.

Contudo, pouco se sabe sobre a possível formação de subprodutos da ozonização (GONÇALVES et al., 2003).

4.3.2.1.2 Cinética das reações de oxidação

O conhecimento da cinética das reações de oxidação que ocorrem durante os processos de oxidação pode prever o comportamento dos oxidantes (ozônio ou radical $\bullet\text{OH}$) frente aos solutos presentes nos efluentes. Para as reações com ozônio e radicais ($\bullet\text{OH}$), a interferência entre a reação direta do ozônio e a sua decomposição em oxidantes secundários (radicais $\bullet\text{OH}$) é eliminada pela ação de espécies capturadoras de radicais ($\bullet\text{OH}$) (HOIGNÉ; BADER, 1983a,b; HOIGNÉ et al., 1985).

Segundo Bila; Azevedo e Dezotti (2008) os compostos orgânicos podem ser divididos em não-dissociáveis (ou neutros), como álcoois alifáticos, olefinas, cloroetilenos substituídos, carboidratos e benzenos substituídos; e dissociáveis (ou ionizáveis), como aminas, ácidos carboxílicos e fenóis. As formas dissociadas dos compostos orgânicos reagem mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras (não dissociadas) (MAHMOUD; FREIRE, 2007). As constantes de taxa de reação de compostos orgânicos dissociáveis com o ozônio aumentam consideravelmente com o aumento do pH (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes, como o grupo hidroxil. As reações de ozonólise direta normalmente não promovem a oxidação completa dos compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos os principais produtos desse tipo de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Tanto o ozônio quanto os radicais ($\bullet\text{OH}$) reagem com taxas diferentes, dependendo da espécie iônica presente no meio. Na Tabela 4 são apresentadas as constantes de velocidade para reações de alguns compostos orgânicos não-dissociáveis (neutros) com o ozônio e com os radicais ($\bullet\text{OH}$).

Tabela 4 – Constantes das taxas de reação de compostos orgânicos não-dissociáveis com o ozônio e com radicais ($\bullet\text{OH}$)

Composto	$k_{\text{O}_3} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{OH}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})^a$
Benzeno	$2 \pm 0,4$	$7,8 \times 10^9$
Tolueno	14 ± 3	$6,8 \times 10^9$
Clorobenzeno	$0,75 \pm 0,2$	$4,5 \times 10^9$
Tricloroetileno	17 ± 4	4×10^9
Tetracloroetileno	$<0,1$	$2,3 \times 10^9$
n-Butanol	$0,58 \pm 0,06$	-
Acetona	$0,032 \pm 0,006$	-
terc-Butanol	$\approx 0,003$	-
Etanol	$0,37 \pm 0,04$	-
Metanol	$\approx 0,024$	-
Ácido fórmico	-	$0,2 \times 10^9$
Matéria orgânica dissolvida (lixiviado novo) ^a		$8,28 \pm 0,19 \times 10^9$
Matéria orgânica dissolvida (lixiviado maduro) ^a		$9,75 \pm 0,54 \times 10^8$

Fonte: Hoigné e Bader (1983a); Glaze e Kang (1989); (a) Ghazi; Lastra e Watts (2014).

Notas: (a) mol por segundo e (-) dado numérico não disponível.

Os dados cinéticos explicam porque os ácidos fórmico, glioxílico, malônico, acético e oxálico são frequentemente observados como produtos finais e intermediários da ozonização de compostos orgânicos. As baixas constantes das taxas de reação indicam que esses compostos são lentamente oxidados pelo ozônio (HOGNÉ; BADER, 1983b). Os compostos com baixas constantes de taxa de reação com o ozônio podem ser oxidados por oxidantes secundários, como os radicais ($\bullet\text{OH}$) durante a ozonização. Tais radicais reagem rapidamente com hidrocarbonetos aromáticos, compostos insaturados e álcoois alifáticos (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Segundo Ribeiro (1995 apud Silva, 2002), na presença de substâncias orgânicas, a amônia é dificilmente oxidada, devido à sua reação com o ozônio ter cinética de oxidação muito mais lenta que as dos compostos orgânicos ($6,4 \times 10^{-2}$) (NERY, 2004). Para que ocorra a oxidação da amônia, Silva (2002) sugere que sejam considerados o pH e a presença de outras substâncias oxidáveis do efluente, pois em pH alcalino, entre 7 e 9, há favorecimento da curva de equilíbrio, aumentando a concentração de amônia livre no meio, permitindo observar razoáveis taxas de reação.

4.3.2.1.3 Aplicação do processo de ozonização em lixiviados

Segundo Máximo (2007), os processos baseados em ozônio apresentam excelentes resultados para tratamento de substâncias coloridas, principalmente devido ao ataque direto ao grupo cromóforo. Porém, em muitos casos, não é relatada a mineralização dos compostos orgânicos. Dentre as vantagens da aplicação do ozônio ao tratamento de efluentes, Fleck (2003) destaca a alta reatividade do ozônio com compostos refratários ao tratamento biológico ou oxidantes químicos comuns e sua alta eficiência na remoção de cor, odor, toxicidade, amônia e patógenos de águas residuárias. Segundo Kurniawan; Lo e Chan (2006b), em lixiviados com concentrações de DQO entre 560 e 8.894 mg L⁻¹, a ozonização promove remoções de DQO, que variam entre 40 e 89%.

Soares (2007) cita que o ozônio ainda pode ser utilizado como agente oxidante para remoção ou controle de ferro e manganês, compostos fenólicos e praguicidas. A ozonização foi aplicada por Ho; Boyle e Ham (1974 apud Fleck, 2003) ao tratamento de lixiviado com DQO de 7.162 mg L⁻¹. Após 1 hora de tratamento, 5% da DQO foi removida e, após 4 h de oxidação, a remoção de DQO aumentou para 37%, resultando em um efluente límpido e com menor concentração de sólidos totais, em ambos os tempos de contato.

A eficiência de remoção de matéria orgânica por ozonização é influenciada por diversos fatores, como tempo de tratamento, contato do meio gasoso com o líquido (relacionada com a concentração de ozônio produzida pelo gerador), transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase líquida (relacionada com os difusores capazes de produzir microbolhas), geometria da câmara de contato, dose de ozônio aplicada, tipo de substrato, concentração de sólidos suspensos e de carbono orgânico e, principalmente, pH (baixos valores de pH requerem menores demandas de O₃), por influenciar diretamente na decomposição do ozônio molecular em outras espécies (ASSALIN; DURÁN, 2007; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008). O tempo de contato deve ser o suficiente para que ocorra a mistura entre o ozônio e o efluente. A dose aplicada deve ser suficiente para satisfazer as reações com as espécies inorgânicas e orgânicas, bem como inativar os microrganismos presentes no meio (SOUZA, 2005). Wang; Smith e Gamal El-Din (2003) afirmam que a ozonização, como único processo, dificilmente atingirá os requisitos de descarga de

lixiviados com grande quantidade de compostos recalcitrantes, a menos que seja aplicada uma dose elevada de ozônio ou que seja combinada à outras tecnologias, tornando-se um processo de polimento viável.

As limitações desses processos seriam seus custos de implantação e operação, devido ao alto consumo de eletricidade para geração do ozônio, e à taxa de utilização do ozônio pela oxidação, que é consideravelmente baixa, devido à perda de ozônio gasoso pela saída do reator (WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003). Porém, os custos podem ser reduzidos pelo aumento na taxa de transferência de massa, com o uso de difusores para aumento da área interfacial gás-líquido, e pela reação imediata do ozônio com os poluentes. Gottschalk; Libra e Saupe (2010) afirmam que nos últimos anos, os custos da produção de ozônio têm melhorado consideravelmente, devido aos avanços tecnológicos, como maior eficiência dos geradores, maior produção de O_3 por unidade de área e melhoria das condições de mistura e dos métodos de transferência de O_3 nos reatores.

Apesar de suas limitações, os sistemas de ozonização têm sido muito utilizados como oxidante e desinfetante em tratamento de águas e efluentes, devido à sua eficiência. Também tem sido aplicado a lixiviados para oxidar os compostos orgânicos altamente biorrefratários em lixiviados e, em muitos casos, os resultados foram satisfatórios. Porém, Gottschalk; Libra e Saupe (2010) afirmam que, devido à elevada concentração e natureza complexa do conteúdo orgânico de lixiviados, a ozonização é normalmente aplicada em combinação com os processos biológicos. O ozônio pode ser utilizado no início (pré-ozonização), em fase intermédia e no final do processo de tratamento. Na pré-ozonização, o objetivo principal é a decomposição de moléculas orgânicas grandes, a fim de aumentar a eficácia dos tratamentos seguintes. O ozônio também é preferível à coagulação para a remoção de cor, odor e DQO de lixiviados, pois evita a geração de lodo.

O desempenho do processo de ozonização pode ser avaliado por meio da determinação de parâmetros principais, como DQO, DBO e relação DBO/DQO. A Tabela 5 apresenta alguns dos diversos estudos de ozonização aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Pode-se observar que as remoções são variáveis, de acordo com as características de cada lixiviado submetido ao tratamento por ozonização.

Tabela 5 – Tratamento de lixiviados de aterros sanitários utilizando ozonização

Parâmetros iniciais do lixiviado				Parâmetros do lixiviado tratado		Dose de O ₃ aplicada	Tempo de tratamento (min.)	Referência
pH	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	$\frac{DBO}{DQO}$	Remoção DQO (%)	$\frac{DBO}{DQO}$			
7,6-8,2	782-1.254 ^a	-	-	89	-	3,6 Kg h ⁻¹	-	Baig et al. (1999)
7,8-7,9	3.360-5.088	453,1-2.418	0,13-0,48	50-59	-	106,7 g L ⁻¹	-	Coelho et al. (2002)
8,1-8,2	3.455-3.470 ^b	150	0,04	35-60	-	3 g L ⁻¹	150	Silva (2002)
7,9-9,0	2.300-39.470	290-850	0,1-0,3	30	0,25	10 mg L ⁻¹	60	Rivas et al. (2003)
-	5.000 ^b	20	0,003	78	0,15	49 mg L ⁻¹	120	Monje-Ramirez e Orta de Velásquez (2004)
8,0-8,5	2.422-3.945 ^b	106-195	0,03-0,05	25-50	0,2-0,3	30 g L ⁻¹	-	Bila et al. (2005)
8,2	5.100-5.842	<20-632	0,1	15	0,1	8 L h ⁻¹	180	Morais (2005)
8,0	8.000	700	0,09	35	-	1,6 L min ⁻¹	30	Kurniawan; Lo e Chan (2006a)
6,9-7,6	298-808	8-112	0,01-0,21	69	-	2,9 g h ⁻¹	120	Bassani (2010)
3,5	743	10	0,01	23	0,15	112 mg L ⁻¹	60	Cortez et al. (2010)
8,2	2.790 ^c	230	0,08	31	-	5 g h ⁻¹	30	Derco et al. (2010)
8,1	490 ^d	28	0,06	65	-	5 g h ⁻¹	120	Derco et al. (2010)
8,1	4.085	-	-	40	-	6 g L ⁻¹	280	Pasqualini (2010)
6,5-8,1	3.670-23.727 ^b	505-3.750	0,04-0,30	89	-	3,98 g h ⁻¹	120	Pedroso (2012)
8,5	2.170 ^e	75	0,034	25	0,05	-	-	Abu Amr et al. (2013)

Notas: (a) lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação e aeração biológica; (b) lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação; (c) lixiviado novo coletado no tanque de equalização; (d) lixiviado maduro de aterro já encerrado; (e) DQO particulada (diferença entre a DQO inicial e a DQO solúvel) e (-) dado numérico não disponível.

Bila et al. (2005) propuseram uma sequencia de tratamentos para um lixiviado, composta por processos físico-químico, ozonização e biológico. O tratamento por coagulação/floculação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou remoções de 40% de DQO e 25% de COD. O tratamento por O_3 conduziu à remoção de 25 a 50% de DQO e 18 a 40% de COD, após aplicação de 3 g L^{-1} de ozônio. Segundo os autores, o processo biológico não apresentou um bom desempenho e o tratamento primário pelo processo físico-químico reduziu em até três vezes o consumo de ozônio.

A eficiência dos processos de coagulação/floculação com tanino e *Moringa oleifera*, radiação UV, coagulação/floculação/radiação UV, e ozonização, para o tratamento do lixiviado do antigo aterro controlado de Maringá-PR foi avaliada por Bassani (2010). A maior remoção de DQO obtida pela autora foi pelo processo de ozonização. Após 2 horas de tratamento por O_3 , foram removidas 69% de DQO, 83% de cor aparente, 55% de turbidez e 80% de cloretos. Os resultados obtidos pela autora são bastante promissores, principalmente em relação à DQO, que ficou abaixo do valor máximo permitido pela legislação ambiental: Resolução CONAMA nº 397/2008 (BRASIL, 2008).

Pasqualini (2010) avaliou o lixiviado de aterro sanitário bruto e pré-tratado por *air-stripping*, utilizando os POA: O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. A maior remoção de matéria orgânica, avaliada por meio dos parâmetros DQO e COT, foi obtida pela ozonização (40%), enquanto que a cor foi melhor removida com a combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. O pré-tratamento não alterou significativamente a oxidação da matéria orgânica. O autor cita que a alcalinidade, o nitrogênio amoniacal e os sólidos fixos, componentes presentes em concentrações elevadas no lixiviado, foram prováveis interferentes na oxidação da matéria orgânica por meio de POA.

A fim de aumentar a biodegradabilidade de um lixiviado maduro pré-tratado de Portugal, Cortez et al. (2010) aplicaram a ozonização sob diferentes concentrações de ozônio (63 a $112 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$), tempo de contato (5 a 60 minutos), pH inicial (3,5 (bruto), 7, 9 e 11) e concentrações variadas de peróxido de hidrogênio, para o tratamento por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. As maiores remoções de DQO, COT e compostos que absorvem UV-vis em 254 nm (23%, 14% e 22%, respectivamente) foram obtidas pela ozonização, utilizando a maior dose de ozônio aplicada.

Os autores observaram que o consumo de ozônio e as remoções de DQO e COT aumentaram com a elevação do pH do lixiviado. Este fato pode ser devido à

maior decomposição do O_3 em OH^- e radicais ($\bullet OH$), sob condições de pH alcalino, sendo dominante a oxidação menos seletiva, por meio dos radicais ($\bullet OH$). A eficiência de remoção de compostos que absorvem em 254 nm não foi afetada pelo pH. Porém, o sistema O_3/H_2O_2 apresentou maiores remoções de DQO, COT e de compostos que absorvem em 254 nm (63%, 53% e 42%, respectivamente) nas suas melhores condições, contribuindo significativamente na remoção da matéria orgânica recalcitrante e melhora da biodegradabilidade do lixiviado, tornando o processo atrativo como pré-tratamento ao processo biológico.

Os efeitos dos processos de O_3 e $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$, sobre as características biodegradáveis e solúveis de lixiviado estabilizado de aterro sanitário semi-aeróbio (Malásia), coletado na lagoa de aeração foi investigado por Abu Amr et al. (2013). Após tratamento por ozonização (dose de $O_3 = 80 \text{ g m}^{-3}$), os autores relataram aumento da razão de biodegradabilidade do lixiviado (DBO/DQO) e remoção de 25% da DQO particulada (diferença entre a DQO inicial e a DQO solúvel). Porém, apenas 5% da DQO solúvel (amostra coagulada com $ZnSO_4$ e filtrada) foi removida após o processo de ozonização. Os autores explicam que a baixa remoção da DQO solúvel indica que a aplicação do O_3 ao lixiviado estabilizado pode converter os compostos orgânicos insolúveis em solúveis.

De acordo com Assalin e Durán (2007), os principais subprodutos formados nas reações de oxidação por ozônio são os compostos oxigenados, de reduzida massa molar, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas. Esses compostos interferem no processo de mineralização da matéria orgânica e são refratários ao processo. Monje-Ramirez e Orta de Velásquez (2004) encontraram um aumento de grupos hidroxilas e carboxílicos e a presença do grupo de aldeídos em lixiviado tratados por ozônio. Na ozonização de substratos aromáticos, por exemplo, há formação de subprodutos (ácido oxálico e glicoxálico) refratários, resultando numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica.

Poznyak et al. (2008) identificaram compostos iniciais do lixiviado e os produtos intermediários e finais da ozonização para a separação de compostos orgânicos de lixiviados em três grupos, com base na sua estrutura química: compostos aromáticos, polares e alifáticos. Foi constatada a presença de ácidos carboxílicos (málico e oxálico) no lixiviado bruto e formação e acumulação do ácido oxálico após ozonização. Também constataram que a ozonização decompôs

totalmente os compostos tóxicos presentes no lixiviado bruto. As substâncias húmicas e os compostos aromáticos foram decompostos após 5 minutos de ozonização. Os autores concluem que a ozonização forma compostos polares e aromáticos, porém estes compostos orgânicos foram degradados após 15 minutos de tratamento, formando uma mistura de ácidos carboxílicos alifáticos, que não é tóxica e é muito mais biodegradável em comparação com sua composição inicial.

A eficiência do processo de ozonização depende de diversos fatores, como pH (que determinará o oxidante predominante O_3 ou $\bullet OH$), tipo de contaminante, complexidade da matriz, entre outros. É evidente que ocorrem alterações na estrutura química dos compostos, devido ao aumento da biodegradabilidade. Entretanto, por si só, o ozônio não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, mesmo associado a outros POA (FREIRE; KUBOTA; DURÁN, 2001).

Sendo assim, o grande desafio é atingir melhores taxas de mineralização dos compostos pela ozonização e melhor eficiência nas remoções de carga orgânica. A eficiência do processo de ozonização pode ser aumentada quando combinada a catalisadores. Os sistemas catalíticos tem sido uma tendência à remediação de efluentes, pois podem aumentar a remoção de carga orgânica, sendo, portanto, uma técnica extremamente relevante do ponto de vista de descontaminação ambiental.

4.3.2.2 Ozonização catalítica

A ozonização catalítica tem sido uma tecnologia de oxidação muito aplicada a estudos de efluentes diversos, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção de carga orgânica, com menor consumo de ozônio que a ozonização convencional. Este processo pode ser homogêneo ou heterogêneo e utiliza íons e óxidos metálicos livres ou suportados como catalisadores do processo (BALCIOGLU; ARSLAN, 2001) para aumentar a produção de radicais ($\bullet OH$), que são conhecidos oxidantes não seletivos e iniciadores da decomposição do ozônio em meio aquoso.

Os óxidos metálicos sólidos são mais interessantes para a ozonização catalítica que os metais ionizados, por serem consideradas substâncias tóxicas em água (JUNG; CHOI, 2006).

Na ozonização catalítica homogênea, íons metálicos são utilizados como catalisadores do processo. Neste mecanismo, os íons presentes na solução, iniciam a decomposição do ozônio molecular pela geração do radical O_2^- que transfere um elétron para a molécula de O_3 , dando origem ao radical O_3^- e conseqüentemente ao radical ($\bullet OH$) (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Essa tecnologia homogênea ajuda na remoção de compostos refratários ao processo de ozonização, seja pelo processo direto ou indireto e é capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido. Além disso, compostos sequestradores de radicais ($\bullet OH$) não interferem no processo de ozonização catalítica homogênea, provavelmente devido à formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio. Porém, esse processo apresenta dificuldade de reuso dos catalisadores empregados e são necessárias técnicas de remoção dos íons utilizados, devido ao seu caráter tóxico (ASSALIN; DURÁN, 2007).

4.3.2.2.1 Ozonização catalítica heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea, técnica de tratamento utilizada nesse estudo, tem despertado o interesse de pesquisadores, devido à limitação do ozônio em relação à seletividade dos compostos orgânicos e sua geração de subprodutos. Este processo utiliza catalisadores de metais sólidos para melhorar a eficiência de ozonização na remoção de compostos orgânicos e aplica-se na remoção de compostos refratários à ozonização convencional, principalmente se realizados em meio ácido ou na presença de sequestradores de radical ($\bullet OH$), comum em matrizes complexas, como lixiviados.

O principal efeito do catalisador heterogêneo é o aumento da decomposição do ozônio e a geração de radicais ($\bullet OH$). Nesta técnica, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas às propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida, levando ao aumento na mineralização de poluentes orgânicos à temperatura ambiente (HUANG; FANG; WANG, 2005; JUNG; CHOI,

2006; HEWES; DAVINSON, 1972 apud ASSALIN; DURÁN, 2007; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

Jung e Choi (2006) sugerem que a decomposição de ozônio é iniciada pela adsorção na superfície dos catalisadores metálicos, e suas características de superfície influenciam significativamente na decomposição.

Existem basicamente três mecanismos possíveis para a ozonização catalítica em sistemas heterogêneos: (a) quimioadsorção do ozônio na superfície do catalisador, levando à formação de espécies ativas que reagem com moléculas orgânicas não adsorvidas; (b) quimioadsorção da matéria orgânica na superfície do catalisador e sua posterior reação com o ozônio aquoso ou gasoso; e (c) quimioadsorção de ambos, ozônio e molécula orgânica, e sua posterior interação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A adsorção do ozônio sobre o catalisador acontece por meio de um dos seus terminais de oxigênio atômico, conforme mostra a reação 12, em que S representa os sítios ativos livres na superfície do catalisador (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).



Após a adsorção do ozônio, ocorre sua conversão em O^{2-} que transfere um elétron para outra molécula de O_3 , promovendo a formação do ânion O^{3-} , iniciando um sistema de reações em cadeia com formação do ($\bullet\text{OH}$). As reações de oxidação da matéria orgânica podem ocorrer tanto na superfície do catalisador como na interface com a fase líquida. Portanto, a eficiência dos processos catalíticos são influenciadas pelas propriedades da superfície do catalisador utilizado, pH da solução (que influencia diretamente nos sítios ativos da superfície do catalisador) e também pelas reações de decomposição do ozônio em soluções aquosas (ASSALIN; DURÁN, 2007).

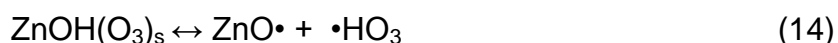
Os catalisadores utilizados em sua forma sólida normalmente são óxidos metálicos, como dióxido de titânio (TiO_2), óxido férrico (Fe_2O_3), dióxido de manganês (MnO_2), óxido cobaltoso (CoO), pentóxido de vanádio (V_2O_5), óxido cúprico (CuO), óxido níquelico (Ni_2O_3), óxido crômico (Cr_2O_3), óxido de rutânio (RuO_2), trióxido de molibdênio (MoO_3), zeólitas, carvão ativado, entre outros. O uso de suportes, tais

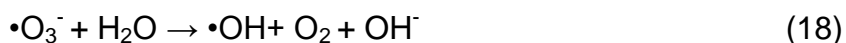
como sílica gel, alumina e atapulgita, bem como íons metálicos, são muito utilizados para a imobilização destes óxidos. A imobilização do catalisador em suportes é uma maneira de se aumentar a eficiência do processo de ozonização, pelo aumento da área superficial ativa em consequência do aumento da densidade de partículas numa área reduzida. Uma das principais vantagens em se utilizar os catalisadores na forma suportada é a facilidade de separação das fases sólida-líquida, permitindo o reuso do catalisador, em outros POA (ASSALIN; DURÁN, 2007).

De acordo com Pirkanniemi e Sillanpää (2002), os óxidos metálicos são catalisadores menos ativos que os metais nobres. Porém, a maioria das aplicações de óxidos metálicos é mais vantajosa, por estes serem menos tóxicos e, além disso, sua combinação com outro óxido metálico pode melhorar a não seletividade e a atividade catalítica.

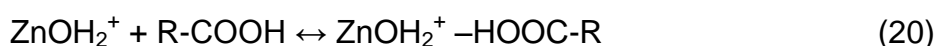
A taxa de reação, a seletividade e o consumo de ozônio dependem fortemente das propriedades de superfície do catalisador, como área de superfície específica, sítios ativos, carga superficial, porosidade e volume de poros. Problemas operacionais graves podem ocorrer por envenenamento do catalisador, por exemplo, devido à absorção de compostos não alvo. Além disso, os processos de dessorção podem influenciar negativamente a eficiência de oxidação ambiente (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

Na presença de catalisador ZnO, por exemplo, a decomposição do ozônio em meio aquoso acontece em duas fases, sendo uma decomposição rápida seguida por uma decomposição lenta. A baixa taxa de reação da segunda fase do sistema O_3/ZnO ocorre porque a maioria do O_3 é decomposto em ($\bullet OH$) pela ação do ZnO e consumido rapidamente na primeira fase (HUANG; FANG; WANG, 2005; JUNG; CHOI, 2006). As reações de ZnO e ozônio são iniciadas pela formação de um complexo precursor $[ZnOH(O_3)_s]$ de ozônio sobre a superfície do ZnO (reação 13) e, após uma série de reações em cadeia, os radicais ($\bullet OH$) são formados, como demonstram as reações 13 a 19 (JUNG; CHOI, 2006).





Após esta série de reações, os ácidos carboxílicos (R-COOH) são adsorvidos sobre a superfície do ZnO e os radicais hidroxil formados decompõem então os ácidos carboxílicos adsorvidos, conforme as reações 20 e 21 (JUNG; CHOI, 2006).



O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro importante para os catalisadores, por indicar a carga da superfície, ou seja, indica o valor de pH ao qual a superfície de um óxido é descarregada (MALATO et al., 2009). De acordo com a literatura, o pH_{PCZ} do ZnO é de $9,0 \pm 0,3$ (AKYOL; YATMAZ; BAYRAMOGLU, 2004) e do TiO_2 varia de 4,5 a ≈ 7 , dependendo do método de produção (o tipo Degussa P25, com 80% de anatase e 20% rutilo, apresenta pH_{PCZ} de 6,9). Acima e abaixo destes valores, o catalisador pode ser carregado negativa ou positivamente, de acordo com as reações 22 e 23 (MALATO et al., 2009).



Portanto, em solução com $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do catalisador é carregada positivamente, enquanto que em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, sua superfície é carregada negativamente, devido à adsorção de íons OH^- . Sendo assim, a alta concentração de íons OH^- na superfície do catalisador e no meio de reação favorece a formação de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), o que é desejável devido ao seu potencial de descoloração em pH neutro ou alcalino e aumento na eficiência do processo catalítico (AKYOL; YATMAZ; BAYRAMOGLU, 2004).

De acordo com Nawrocki e Kasprzyk-Hordern (2010), na ozonização catalítica heterogênea, os radicais são formados na superfície do TiO_2 e o processo

é muito eficaz a um pH próximo do pH_{PCZ} , o que indica que hidroxil neutros são responsáveis pela formação de radicais hidroxil.

Apesar de o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) serem muito citados na literatura como catalisadores aplicados ao sistema catalítico, estudos sobre os sistemas O_3/TiO_2 ou O_3/ZnO (suspensão ou imobilizado) para tratamentos de lixiviados de aterros sanitários são escassos e, quando aplicados aos lixiviados, tais processos são combinados à radiação ultravioleta (fotocatálise).

Sendo assim, a seguir são apresentados alguns estudos realizados com a aplicação dos sistemas catalíticos O_3/ZnO e O_3/TiO_2 a outros tipos de efluentes, bem como a utilização do ZnO em processos fotocatalítico, para elucidar a reação dos catalisadores com o ozônio.

✓ ZnO

O uso de óxido de zinco (ZnO) tem sido investigado em sistemas de ozonização catalítica devido às suas vantagens, como elevada capacidade catalítica, não tóxico, insolúvel e de baixo custo (JUNG; CHOI, 2006).

Huang; Fang e Wang (2005) avaliaram a influência do ZnO no sistema de ozonização catalítica para decomposição do 2,4,6-triclorofenol (TCP) em água e observaram que, após 30 minutos de tratamento, o sistema O_3/ZnO degradou 99,8% do TCP, enquanto que a ozonização sem catalisador degradou 75% do TCP. Os autores também concluíram que a formação de ($\bullet OH$) foi maior no sistema O_3/ZnO que no O_3 e o ZnO promoveu a formação de ($\bullet OH$), porém aumentou a taxa de consumo de ozônio.

Jung e Choi (2006) avaliaram a eficiência de partículas de ZnO manométrico aplicados à ozonização catalítica, a cinética da reação do ozônio com o ZnO em vários níveis de pH e as características da decomposição do ozônio no sistema O_3/ZnO . Os autores concluíram que o ZnO em água aumentou a taxa de decomposição do ozônio, sendo que a reação catalítica ocorreu na solução e em superfície do ZnO e foi fortemente dependente do pH. Em $pH > 6,5$, as partículas de ZnO formaram grandes aglomerados. Além disso, com o aumento da concentração de ZnO , as proporções de ($\bullet OH$) e de O_3 aumentaram também, indicando que o ZnO melhorou proporcionalmente a transformação de ozônio em radicais ($\bullet OH$).

Em relação à aplicação de catalisadores ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, Morais; Sirtori e Peralta-Zamora (2006) realizaram pré-tratamento do lixiviado do aterro sanitário da Caximba (Curitiba/PR) por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO e TiO₂ (Degussa P25), seguido por um sistema de lodos ativados. Os resultados demonstram que os tratamentos fotoquímicos de 60 e 90 minutos melhoraram significativamente a biodegradabilidade dos lixiviados, favorecendo subsequente tratamento biológico. Os autores citam que o ZnO apresenta uma elevada solubilidade em meio alcalino, o que pode levar à formação de zincatos, os quais, em função da sua toxicidade, influenciariam negativamente o efluente para um futuro processo biológico posterior. Portanto, o pH do meio deve ser bem avaliado.

✓ TiO₂

Dentre os inúmeros óxidos metálicos estudados, o dióxido de titânio (TiO₂) apresenta uma elevada atividade catalítica, é estável em solução aquosa, não é tóxico, possui custo relativamente baixo e pode ser empregado tanto na forma coloidal dispersa, como impregnado em diferentes suportes (ASSALIN; DURÁN, 2007). Em temperatura ambiente, o TiO₂ apresenta-se basicamente nas formas cristalinas anatase, brookita e rutila. Eman (2012) cita que o sistema O₃/TiO₂ (Degussa P25) é promissor ao tratamento de águas residuárias refratárias, pré-tratada biologicamente.

Segundo Malato et al. (2009), o tamanho das partículas de TiO₂ é afetado diretamente pelo pH do meio. Quando mais distante o pH da solução estiver do pH_{PCZ} do catalisador, menor serão suas partículas. Em reações de degradação iniciadas com solução de pH > pH_{PCZ}, é comum um decréscimo no pH devido à formação de ácidos carboxílicos de cadeias menores como produtos de degradação antes do processo de mineralização e liberação de ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄, HNO₃ etc.), produzidos a partir de contaminantes contendo cloro, enxofre e nitrogênio. Segundo Gaya e Abdullah (2008), normalmente o TiO₂ apresenta maior atividade oxidativa em pH abaixo do seu pH_{PCZ}, porém o excesso de H⁺ característico de pH muito baixo pode diminuir sua taxa de reação (MALATO et al., 2009).

A eficiência dos processos O_3 , O_3/H_2O_2 e O_3/TiO_2 na remoção de ácidos fúlvicos de solução sintética (expressas em COD = 2,84 mg L⁻¹) a pH 7,5 foram estudadas por Volk et al. (1997). O processo catalisado por TiO_2 apresentou os melhores resultados para a remoção de COD (24%) e a ozonização apresentou menor remoção (15%). Segundo os autores, os compostos intermediários formados no processo de ozonização, em geral ácidos orgânicos, são preferencialmente oxidados pelo sistema catalítico.

Os sistemas O_3 e O_3/TiO_2 (suportado em alumina a 500°C) foram aplicados por Gracia et al. (2000) em água natural (COT 4,4 mg L⁻¹ e pH 7,9). O sistema catalítico apresentou melhor desempenho nas remoções de COT e de compostos com absorvância típica em 254 nm, quando comparados à ozonização convencional.

O efeito da ozonização e sua combinação com catalisadores TiO_2 (Degussa P25) e carbono ativado, na presença e na ausência de radiação UV, foi investigada por Eman (2012), em água residual (não especificada pelo autor) pré-tratada biologicamente, a fim de sua reutilização. Utilizando dose de ozônio de 150 g m⁻³, o autor observou que a combinação de O_3 /catalisadores foi mais eficiente que os tratamentos O_3 e O_3/UV na remoção de DQO e COD e no aumento da razão de biodegradabilidade, sendo que o sistema O_3/TiO_2 (1,0 g L⁻¹) foi o que mais aumentou esta razão. A maior remoção de COD (91%) foi obtida pela combinação $O_3/TiO_2/UV$, seguida por O_3/TiO_2 (35%) e O_3 (30%), após 60 min de reação. No mesmo tempo, as remoções de DQO obtidas pela ozonização e O_3/TiO_2 foram de, respectivamente, 30% e 38%.

O autor explica também que a melhoria na remoção de COD após a adição de catalisadores pode ser explicada pela combinação de decomposição do ozônio em radicais altamente oxidantes, catalisada na superfície do catalisador, e a participação em reações químicas com grupos funcionais na superfície do catalisador.

4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DE LITERATURA

Sabe-se que a legislação brasileira tem sido cada vez mais rigorosa quanto aos limites de compostos poluentes para lançamentos de efluentes. Devido à sua

complexidade, variabilidade e aos seus possíveis danos ao meio ambiente, à biota aquática e à saúde humana, os lixiviados de aterros sanitários têm sido incluídos nas legislações federais (BRASIL, 2005, 2011) e estaduais (PARANÁ, 2000, 2010, 2014).

Diversos estudos realizados, objetivando o tratamento de lixiviados de aterro sanitário por ozonização, demonstraram a eficiência dessa técnica na remoção de poluentes, no aumento da biodegradabilidade de lixiviados, principalmente quando aplicado como pré-tratamento. Contudo, maiores remoções de compostos orgânicos podem ser atingidas com a aplicação de catalisadores. Devido ao lixiviado ser um efluente de complexa degradação, as melhores técnicas aplicadas ao seu tratamento consiste na combinação entre ozonização e outro tratamento, visando atender aos níveis exigidos pelas legislações vigentes e possibilitar a sua disposição final adequada.

5 METODOLOGIA

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

A caracterização da área em estudo se deu pelo levantamento de informações acerca da localização e características do aterro sanitário de Maringá-PR, ocupação da área no seu entorno, quantidade e tipos de resíduos dispostos no local e características do lixiviado gerado na decomposição dos RSU. Tais aspectos foram obtidos por meio de visitas *in loco* e por entrevistas com funcionários da empresa responsável pela administração do aterro - *Constroeste Indústria e Comércio Ltda.*, os quais forneceram as informações relevantes a esta pesquisa.

5.2 INSTALAÇÕES E EQUIPAMENTOS DE OZONIZAÇÃO

Os testes de tratamento por ozônio foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), localizado no bloco E10, anexo ao Departamento de Engenharia Química (Bloco D90) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Os equipamentos utilizados para todos os ensaios de ozonização consistiam de um sistema de fornecimento de O_3 (um gerador de oxigênio molecular acoplado a um gerador de ozônio) (Figura 4) e um reator de ozonização (Figura 5).

O gerador de oxigênio (Millennium Respiration, Kennesaw, GA, USA) era responsável por produzir oxigênio concentrado com alta pureza (até 94%), a partir do ar ambiente, e alimentar o gerador de ozônio. Segundo Soares (2007) quando o gerador de ozônio é alimentado com oxigênio molecular, aumenta-se a capacidade de formação de ozônio. Este equipamento possui ajuste da vazão de oxigênio produzido, para geração de diferentes dosagens de ozônio.

O gerador de ozônio (Oxiclean Soluções Ambientais, Araçatuba, SP, Brasil) era responsável pela transformação do O_2 em O_3 , por meio de descargas elétricas, conhecido como descarga elétrica (corona), conforme o mecanismo apresentado na Figura 1.

O reator de ozonização foi construído a partir de uma coluna de acrílico transparente (1,0 m de altura e 0,14 m de diâmetro interno), fixada em um suporte

de aço com sistema de operação descontínuo (em batelada) e capacidade para tratamento de 5 litros de lixiviado. Neste reator, a distribuição do fluxo de ozônio é feito por nove pedras porosas fixadas na base da coluna e apresenta, em sua parte superior, três aberturas que permitem a alimentação manual do lixiviado (e dos catalisadores) no reator, a saída do gás não absorvido pela massa líquida e a lavagem do reator.

O sistema de geração e fornecimento de ozônio, o reator de ozonização e o aparato experimental utilizados nesta pesquisa, são apresentados nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente.

Figura 4 – Sistema de fornecimento de O_3 : (a) gerador de oxigênio molecular e (b) estrutura interna do gerador de ozônio.

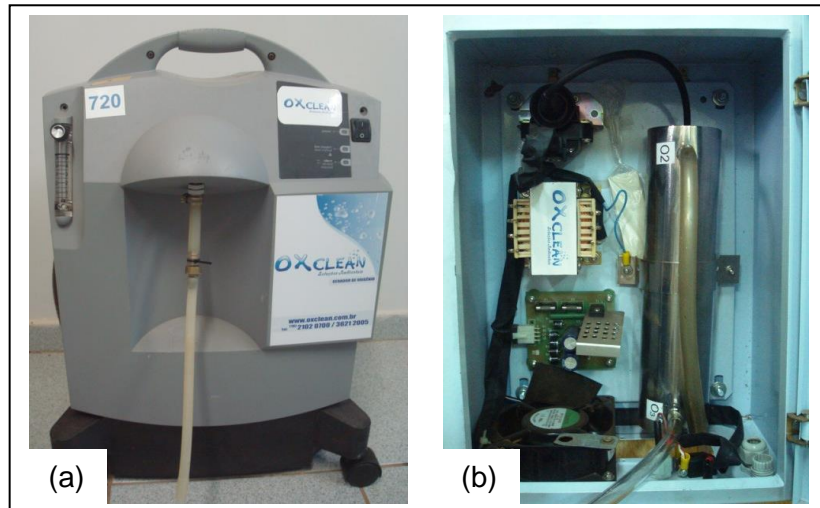


Figura 5 – Reator de ozonização: (a) reator, (b) aberturas superior, (c) distribuição do fluxo de ozônio e (d) sistema de coleta das amostras.

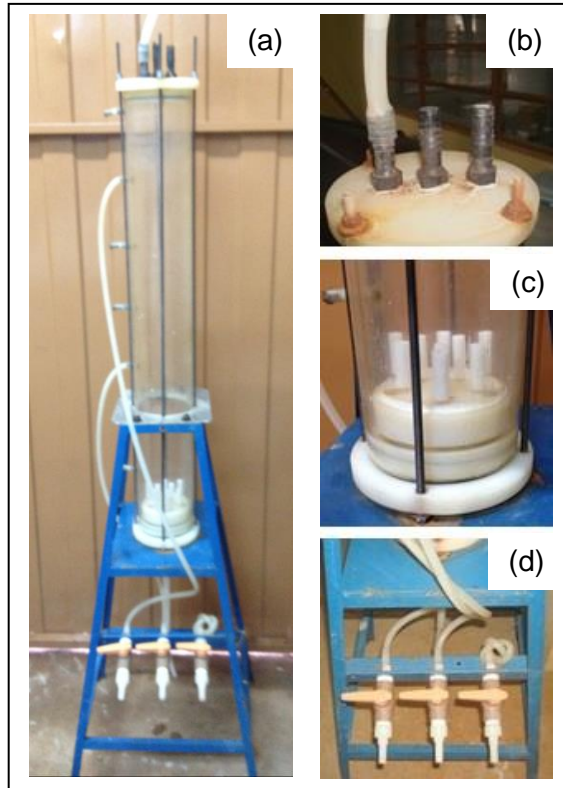
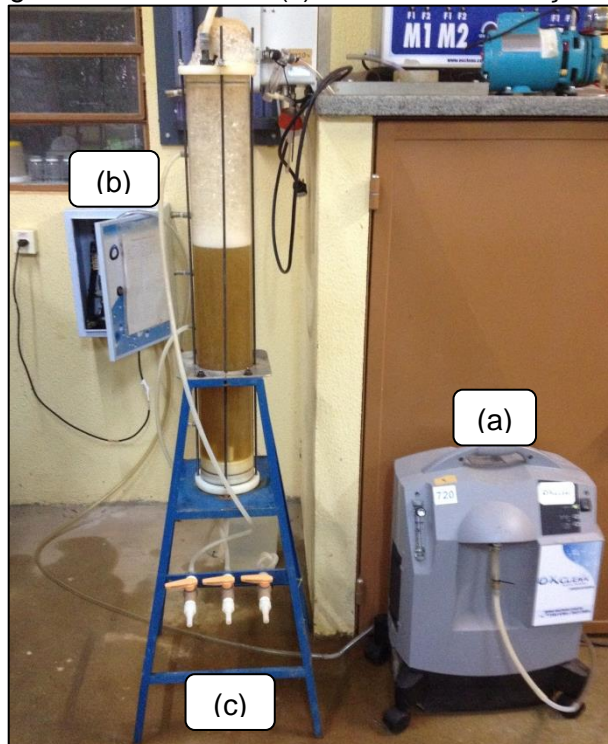


Figura 6 – Aparato experimental, constituído de (a) gerador de oxigênio molecular, (b) gerador de ozônio e (c) reator de ozonização.



Antes de iniciar os ensaios de tratabilidade do lixiviado com ozônio, foi necessário realizar a calibração do gerador de O₃, conforme a metodologia descrita a seguir.

5.2.1 Calibração do gerador de ozônio

Para a determinação da produção de ozônio gasoso (em g O₃ h⁻¹), utilizou-se o método iodométrico, por meio de titulação indireta, descrito pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998 - Método 2350 E). O princípio desse método é que, em contato com solução de iodeto de potássio (KI), o ozônio libera iodo (I₂) e então permite realizar o cálculo da produção de ozônio, por meio do gerador de oxigênio.

A produção de ozônio gasoso consistiu na passagem do gás ozônio (com diferentes vazões de oxigênio) em uma armadilha em série, de dois frascos lavadores de gás (A e B), contendo uma solução de 200 mL de iodeto de potássio (KI) 2% m/v cada frasco para que o KI fosse oxidado, liberando iodo (I₂). Após 10 minutos de contato da solução de KI com o O₃, coletava-se o conteúdo de cada armadilha, acidificava-o com 10 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2N, para fixação do ozônio, e titulava-o com tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,005 N, até que o quase desaparecimento da cor amarela, característica do iodo. Posteriormente, titulava-se este conteúdo com uma solução indicadora de amido, até o desaparecimento da cor azul.

Este procedimento de calibração do gerador de ozônio se repeliu para diferentes vazões de oxigênio, fornecidas pelo concentrador de oxigênio: 60, 120, 180, 240 e 300 L O₂ h⁻¹. A partir do volume de Na₂S₂O₃ utilizado na titulação da solução de KI ozonizada, em cada vazão de oxigênio, foi possível quantificar a produção de ozônio fornecida pelo gerador, por meio da Equação 1.

$$Dose\ de\ oz\ônio\ (mg\ min^{-1}) = \frac{(A + B) \times N_{tio} \times 24}{t} \quad (1)$$

Em que:

A = volume de titulante (solução de KI 2%) gasto na armadilha A, em mL;

B = volume de titulante (solução de KI 2%) gasto na armadilha B, em mL;

N_{tio} = normalidade do tiosulfato de potássio, em N;

t = tempo de ozonização, em min;

24 = fator de correção das unidades.

5.3 DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E CONDIÇÃO DE pH

5.3.1 Coleta e preservação das amostras

As amostras de lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR eram coletadas no tanque de armazenamento de lixiviado, localizado na estação de tratamento de efluentes (ETE) da empresa responsável pelo tratamento e destinação final do lixiviado, uma vez que o aterro sanitário não possui estação de tratamento local. As amostras eram coletadas em galões de polietileno de 50 L, conduzidas ao Laboratório de Gestão Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da UEM e, após a caracterização do efluente bruto, eram armazenadas em refrigerador a 4°C, seguindo a descrição dos métodos de preservação e armazenagem de amostras líquidas estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em sua NBR 10007:2004 (ABNT, 2004).

5.3.2 Caracterização do lixiviado

Os parâmetros investigados e os métodos analíticos empregados no estudo da caracterização do lixiviado são descritos a seguir.

✓ pH

A leitura do pH era realizada pelo método potenciométrico com um pHmetro digital da marca Digimed, modelo DM/2, previamente calibrado, de acordo com o manual do equipamento.

✓ *Cor aparente*

As análises de cor aparente e cor verdadeira eram determinadas em espectrofotômetro HACH, modelo DR-2010, por meio do método platina-cobalto, que consiste na medida da absorvância da amostra em comparação com a solução padrão de platina e cobalto, a um comprimento de onda de 455 nm (HACH, 1996 - Método 8025). Para a cor aparente, a leitura era direta, enquanto que para leitura da cor verdadeira, a amostra era previamente filtrada em membrana com 0,45 µm de poro, conforme descrito pelo método utilizado.

✓ *Turbidez*

A turbidez era determinada pelo método de atenuação da radiação (HACH, 1996 - Método 8237), em espectrofotômetro HACH, modelo DR-2010, e os seus resultados expressos em FAU (Unidade de Atenuação da Formazina), unidade de medição de turbidez, normalmente utilizada em espectrofotômetros e colorímetros, que indica a intensidade da luz transmitida em um ângulo de 180°.

✓ *Compostos que absorvem a radiação ultravioleta em 254 nm (UV-Vis₂₅₄)*

A leitura dos compostos que absorvem radiação UV-vis no comprimento de onda de 254 nm, faixa de absorção dos compostos aromáticos, era realizada em um espectrofotômetro HACH LANGE, modelo DR/5000, de acordo com APHA (1998 - Método 5910 B). Previamente, as amostras eram filtradas em papel fibra de vidro, conforme descrito na metodologia.

✓ *Demanda química de oxigênio solúvel (DQO)*

A determinação da DQO solúvel era realizada pelo método colorimétrico (APHA, 1998 - Método 5220 D) em um espectrofotômetro HACH, modelo DR-2010. Previamente, as amostras eram filtradas em membranas com poros de 0,45 µm, para reduzir a interferência dos catalisadores, e digeridas a 150 °C em um reator COD-REACTOR HACH.

5.3.3 Características dos catalisadores TiO₂ e ZnO

Os catalisadores utilizados nesta pesquisa foram o TiO₂ Anatase Cotiox KA-100 (Cosmo Chemical Co., Korea) e o ZnO comercial (Betania Química, São Paulo). Foi realizada a determinação do ponto de carga zero dos catalisadores, para verificar a influência do pH no desempenho dos mesmos.

As propriedades da superfície dos catalisadores, como área específica, sítios ativos, carga, volume e diâmetro dos poros, influenciam no processo de ozonização, pelo favorecimento da decomposição do ozônio em radicais mais oxidantes ou pela adsorção do material orgânico na superfície do catalisador, posteriormente oxidado pelos radicais (\bullet OH). Sendo assim, o conhecimento dessas propriedades permite entender o desempenho dos catalisadores na remoção dos compostos orgânicos presentes no lixiviado.

Os catalisadores TiO₂ e ZnO utilizados nesta pesquisa foram caracterizados por Ribeiro (2015), pela determinação das suas propriedades químicas, por fluorescência de raios-x (FRX), e texturais, pelo método de Adsorção “Brunauer, Emmett e Teller” (BET). Os resultados de FRX apresentados pela autora indicam que ambos os catalisadores apresentam pureza acima de 99%. As características dos catalisadores utilizados nesta pesquisa são apresentadas na Tabela 6, na qual se observa que o ZnO apresenta maiores área específica e volume de poros que o TiO₂.

Tabela 6 – Propriedades texturais dos catalisadores TiO₂ e ZnO

Propriedades texturais	TiO₂	ZnO
Área específica - S _{BET} (mg ² g ⁻¹)	7	11
Diâmetro de poro - D _P (Å)	37	24
Volume de poro - V _P (cm ³ g ⁻¹)	0,0066	0,013

Fonte: Ribeiro (2015).

5.3.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos catalisadores TiO₂ e ZnO

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra (HONORIO, 2013).

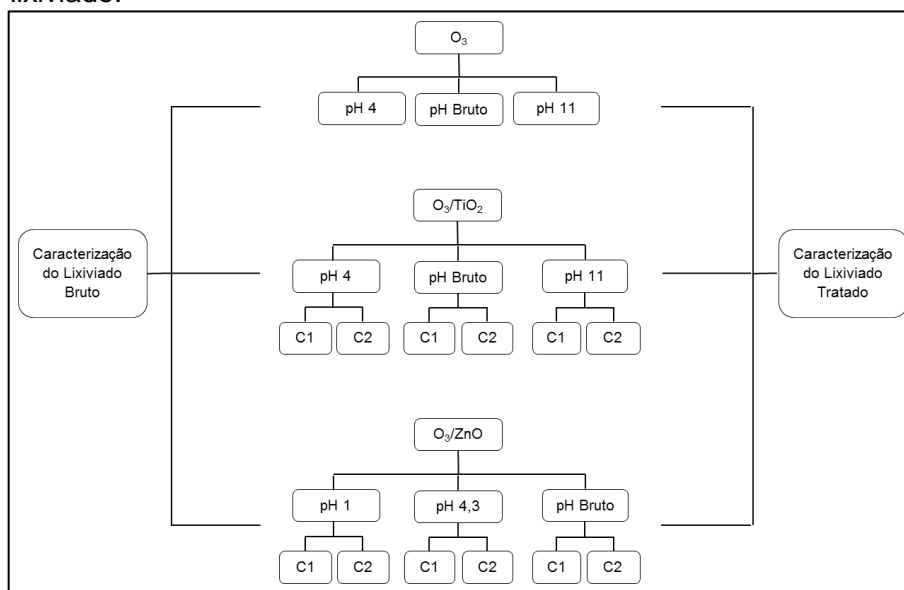
A obtenção do ponto de carga zero seguiu a metodologia adaptada de Robles e Regalbuto (2004). Para cada catalisador, foi adicionada a massa de 1,0 g

em um frasco contendo 30 mL de água deionizada, sob onze condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), corrigidos previamente com HCl (5 mol L^{-1}) e NaOH (5 mol L^{-1}). Após 24 horas de incubação sob agitação de 100 rpm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, cada frasco teve seu pH final aferido. Com os dados obtidos foi possível plotar um gráfico da variação de pH (pH final – pH inicial) em função do pH inicial.

5.3.5 Tratamento do lixiviado

Após a coleta e caracterização do lixiviado, o mesmo foi submetido aos tratamentos com O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO , nos quais foram variados o pH inicial dos lixiviados, bem como as concentrações dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.



Notas: C1 = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e C2 = $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador.

Foi realizado um planejamento fatorial 3×2 com 3 réplicas de tratamentos, sendo 3 níveis de pH (4,0, bruto e 11,0 para O_3 e O_3/TiO_2 ; 1,0, 4,3 e bruto para O_3/ZnO) e 2 níveis de concentração mássica de catalisadores ($0,5$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$), determinados de acordo com pesquisa na literatura. Os ensaios foram nomeados de T1 a T15, conforme as variáveis das condições utilizadas, cujas condições experimentais estão apresentadas na Tabela 7.

Os ensaios iniciais foram realizados com pH do lixiviado abaixo, próximo e acima do pH_{PCZ} do TiO_2 ; e abaixo e próximo do pH_{PCZ} do ZnO , devido à testes prévios de O_3/ZnO iniciados em pH 11 terem sido ineficientes e provocado um elevado aumento da turbidez do lixiviado. Este fato pode estar associado à formação de zincatos, íons originários do processo de solubilização de ZnO , que é elevado quando em soluções alcalinas (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2006).

Tabela 7 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado

Tratamento com Ozônio	Tratamento com Ozônio e TiO_2	Tratamento com Ozônio e ZnO
T1 = O_3 em pH 4,0	T4 = $O_3 + 0,5 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 4,0	T10 = $O_3 + 0,5 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH 1,0
T2 = O_3 em pH Bruto	T5 = $O_3 + 1,0 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 4,0	T11 = $O_3 + 1,0 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH 1,0
T3 = O_3 em pH 11,0	T6 = $O_3 + 0,5 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto	T12 = $O_3 + 0,5 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH 4,3
	T7 = $O_3 + 1,0 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto	T13 = $O_3 + 1,0 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH 4,3
	T8 = $O_3 + 0,5 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 11,0	T14 = $O_3 + 0,5 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto
	T9 = $O_3 + 1,0 \text{ g } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 11,0	T15 = $O_3 + 1,0 \text{ g } ZnO \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto

Nota: o lixiviado bruto possuía pH de 7,5-7,7.

O tempo de reação para cada ensaio foi de 30 minutos, realizados com três réplicas de tratamento e em temperatura ambiente. Nos ensaios que envolviam as correções de pH, utilizou-se $NaOH \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $HCL \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e, quando necessário, o pH era corrigido a cada 10 minutos.

Após estes ensaios, o lixiviado bruto e as eficiências de tratabilidade pelos processos de ozonização e ozonização catalítica (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO) foram analisadas por meio dos parâmetros pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, compostos que absorvem a radiação ultravioleta em 254 nm (UV-Vis₂₅₄) e demanda química de oxigênio (DQO), conforme os métodos analíticos descritos na seção 5.3.2. Foi realizada análise estatística dos resultados, por meio do *software* R, utilizando a DQO como parâmetro de resposta.

5.4 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS A PARTIR DE MASSA FIXA DE CATALISADOR – AVALIAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE pH E TEMPO DE REAÇÃO

5.4.1 Coleta e preservação das amostras

A partir desta etapa, as amostras de lixiviado passaram a ser coletadas diretamente no tanque de armazenamento de lixiviado, localizado dentro do próprio aterro sanitário de Maringá-PR, devido a problemas operacionais que ocorreram com o lixiviado coletado na ETE, que estava gerando espuma de forma demasiada ao ser ozonizado. A Figura 8 apresenta o local de coleta do lixiviado. As amostras eram coletadas em galões de polietileno de 50 L, conduzidas ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da UEM e, após a caracterização do efluente bruto, eram armazenadas em refrigerador a 4°C, seguindo a descrição dos métodos de preservação e armazenagem de amostras líquidas estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em sua NBR 10007:2004 (ABNT, 2004).

Figura 8 – Local de Coleta de lixiviado - Tanque de armazenamento.



5.4.2 Caracterização do lixiviado

Além dos parâmetros de pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, compostos que absorvem a radiação ultravioleta em 254 nm (UV-Vis₂₅₄) e demanda química de oxigênio (DQO), descritos na seção 5.3.2, adicionalmente, foi realizada a análise do percentual de substâncias húmicas contida no lixiviado e a identificação de compostos orgânicos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, ambos apenas para o lixiviado bruto. As metodologias adicionais utilizadas para caracterização do lixiviado bruto são descritas a seguir.

5.4.2.1 Extração de substâncias húmicas

Para a extração das substâncias húmicas foi utilizada uma resina macroporosa não iônica de éster acrílico XAD-8 Supelite™ (Supelco), de acordo com a metodologia recomendada pela International Humic Substances Society (IHSS).

Primeiramente foi realizada a purificação da resina para eliminação de possíveis grupos hidrofílicos, de acordo com o procedimento descrito por Thurman e Malcolm (1981). A resina foi imersa, sob agitação, em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ (por 24 horas), solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ (por 24 horas) e em metanol grau HPLC (por 24 horas). Entre cada procedimento, a resina era lavada diversas vezes com água deionizada e, após a última lavagem, foi medido o carbono orgânico dissolvido (COD) da água para garantir que a resina estivesse livre de carbono.

A amostra de lixiviado bruto foi filtrada em membrana de acetato de celulose com tamanho de poros 0,45 µm, para obtenção da matéria orgânica dissolvida, e posteriormente acidificada para pH < 2,0 com HCl concentrado. Foi determinado o COD dessa amostra (COD_{LF}) por um espectrofotômetro Shimadzu, modelo TOC-L CPH, pelo método de combustão infravermelha a 680 °C (APHA, 1998 - Método 5310 B).

A amostra de lixiviado filtrada e acidificada foi concentrada por adsorção em resina XAD-8, com vazão de 5,0 mL min⁻¹. O aparato experimental consistia em uma coluna de vidro com um leito trocador de 30 cm de resina. A fração hidrofóbica, que são as substâncias húmicas (ácidos húmicos - AH e fúlvicos - AF), ficou retida na

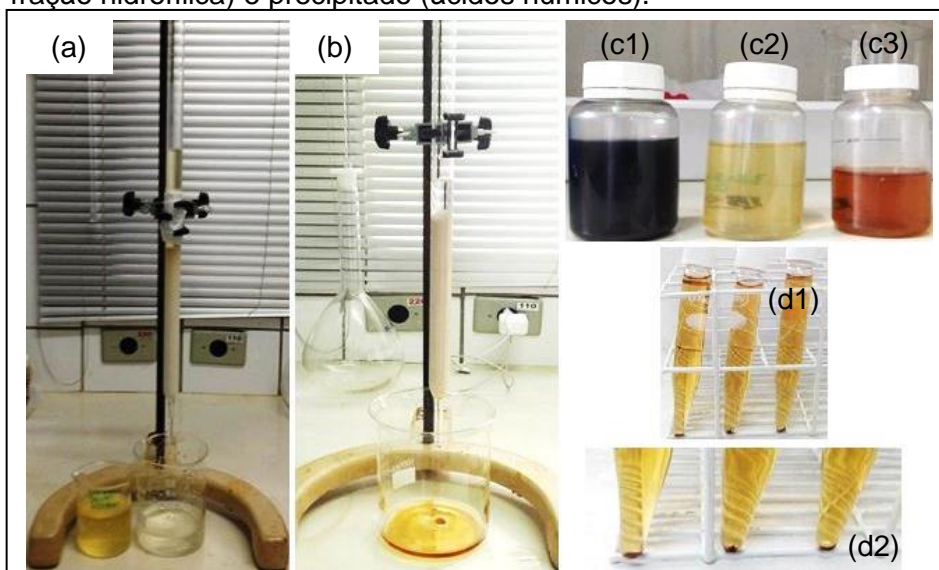
resina, enquanto que a fração hidrofílica foi descartada. A resina foi eluída com solução de NaOH 0,1 M para obtenção do extrato de substâncias húmicas (AH + AF). Foi determinado o COD desse extrato (COD_E), para posteriormente calcular a percentagem de substâncias húmicas (SH) contida na amostra.

O extrato de SH, que após eluição estava com $pH \sim 13$, foi acidificado com HCl até pH próximo do pH inicial do lixiviado bruto e filtrado em membrana de éster de celulose com tamanho de poros 0,45 μm . Posteriormente, o extrato de SH foi acidificado a um pH entre 1,0 e 1,5 com HCl concentrado, deixado em repouso por 24 horas e então centrifugado a 2500 rpm por 10 minutos, para que houvesse a precipitação dos ácidos húmicos. O sobrenadante (ácidos fúlvicos + fração hidrofílica) foi coletado e posteriormente foi determinada sua concentração de COD (COD_{AF}), para calcular o percentual de ácidos fúlvicos e húmicos. O precipitado (ácidos húmicos) foi descartado.

Após a extração das substâncias húmicas ou quando a resina estava saturada, iniciava-se o processo sequencial de lavagem da mesma, com solução de NaOH 0,5 mol L^{-1} , água deionizada, metanol HPLC e água deionizada. A saturação da resina era monitorada pela análise de absorbância UV-Vis em 254 nm.

O processo de extração das substâncias húmicas pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Processo de extração de substâncias húmicas (a) concentração em resina XAD-8, (b) eluição com NaOH para obtenção do extrato de SH, (c1) lixiviado bruto, $pH \sim 7$, (c2) lixiviado bruto filtrado, $pH \sim 2$, (c3) extrato de SH, (d1) e (d2) sobrenadante (ácidos fúlvicos + fração hidrofílica) e precipitado (ácidos húmicos).



As quantidades percentuais de substâncias húmicas, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos eram calculadas por meio das Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$SH(\%) = \frac{COD_{LF}}{COD_E} \times 100 \quad (2)$$

$$AH(\%) = \frac{COD_E - COD_{AF}}{COD_E - COD_{LF}} \times 100 \quad (3)$$

$$AF(\%) = 100\% - \%AH \quad (4)$$

Em que:

SH(%) = percentual de substância húmica, em relação à amostra de lixiviado;

AH = concentração de ácidos húmicos, em mg L⁻¹;

AH(%) = percentual de ácidos húmicos, em relação à SH(%);

AF(%) = percentual de ácidos fúlvicos, em relação à SH(%);

COD_{LF} = Concentração de carbono orgânico dissolvido no lixiviado bruto filtrado, em mg L⁻¹;

COD_E = Concentração de carbono orgânico dissolvido no extrato de substâncias húmicas, obtida após eluição da resina, em mg L⁻¹;

COD_{AF} = Concentração de carbono orgânico dissolvido dos ácidos fúlvicos + fração hidrofílica (sobrenadante da extração de substâncias húmicas acidificada), em mg L⁻¹.

5.4.2.2 Identificação de compostos orgânicos do lixiviado bruto por CG-EM

O objetivo inicial era identificar a metodologia de extração líquido-líquido (ELL) mais eficiente na extração do maior número de compostos orgânicos do lixiviado bruto e o solvente mais adequado para extração desses compostos, utilizando o cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM).

Sendo assim, foram avaliados diferentes métodos de ELL, com uso dos solventes diclorometano e acetato de etila, com e sem adição de 10 g cloreto de sódio (NaCl), e diferentes condições de pH do lixiviado: neutro (7,0), básico (12,0) e

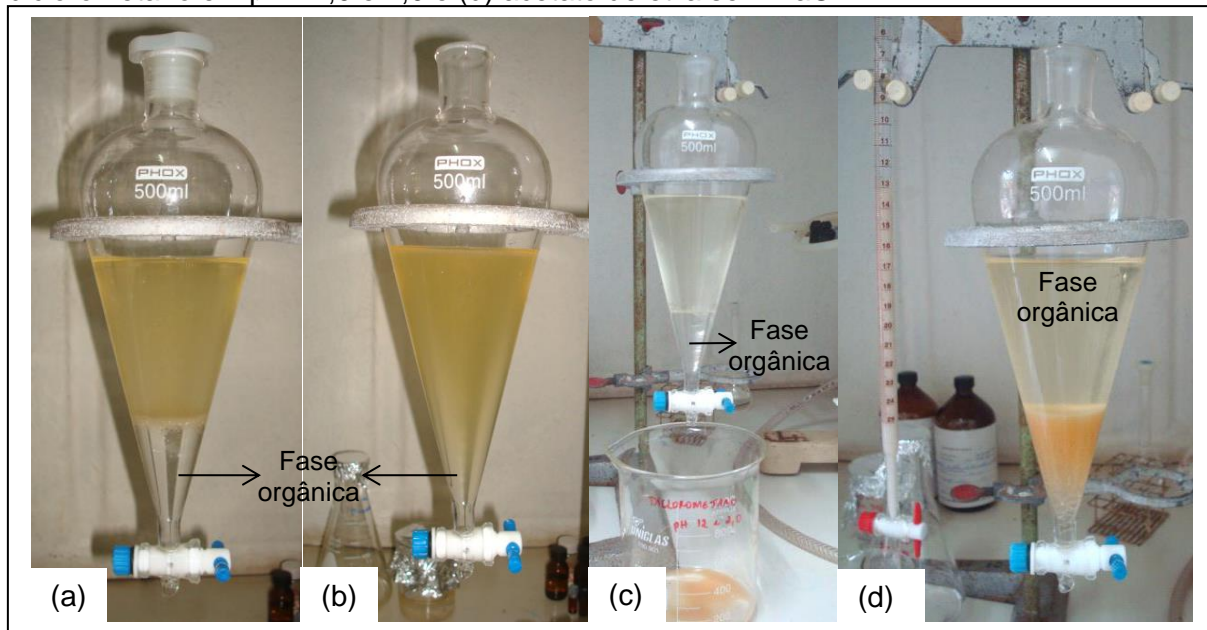
ácido (2,0). Os solventes utilizados foram escolhidos por serem alguns dos mais utilizados para extração de compostos voláteis e semivoláteis de lixiviados. A adição do NaCl teve o intuito de diminuir a solubilidade dos compostos orgânicos em água, aumentando sua distribuição no solvente orgânico e melhorando a extração.

O lixiviado foi coletado diretamente no reservatório de lixiviado do aterro sanitário, em frasco de vidro âmbar com tampa forrada com papel alumínio e transportado ao LGCPA/UEM em caixa de isopor com gelo. O pH do lixiviado foi ajustado para 7,0 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e armazenado em refrigerador a 4 °C até o momento das extrações, no máximo 24 h.

O método de ELL utilizado foi baseado no procedimento proposto por Strelau (2006). A amostra de lixiviado foi diluída na proporção de 1:4 (v/v) com água deionizada e, posteriormente, filtrada em membrana de acetato de celulose com tamanho de poros 0,45 µm. Em um funil de separação, 250 mL desta amostra foi extraída três vezes consecutivas com 30 mL de diclorometano grau HPLC. O mesmo procedimento foi realizado quando empregado o acetato de etila grau HPLC. O funil foi selado e agitado por 2 min e posteriormente a mistura foi mantida em repouso por 10 min para permitir a separação das fases aquosa e orgânica.

A Figura 10 apresenta as etapas da separação de fases obtidas pelo uso dos solventes diclorometano (com e sem NaCl) e acetato de etila (com e sem NaCl). É possível verificar que a ELL com diclorometano e NaCl proporcionou melhor separação de fases que na ausência de NaCl. Na ELL com acetato de etila, a fase orgânica foi formada na parte superior da amostra.

Figura 10 – Etapas de separação de fases aquosa e orgânica do lixiviado bruto pela ELL com (a) diclorometano e NaCl em pH 7, (b) diclorometano (sem NaCl) em pH 7, (c) diclorometano em pH 12,0 e 2,0 e (d) acetato de etila sem NaCl.



As fases orgânicas foram transferidas para um frasco âmbar, com tampa forrada com papel alumínio, resultando em um volume total de aproximadamente 90 mL. Devido à formação de emulsão, esta foi centrifugada a 2500 rpm por 10 min, em tubos de vidro tampados com septo de teflon, para evitar o contato com plásticos. O sobrenadante (fase orgânica) foi transferido para um frasco de vidro e o precipitado foi descartado.

Posteriormente, a fase orgânica foi seca com a adição de 20 g de sulfato de sódio anidro (NaSO_4), previamente seco em mufla por 4 h a 400 °C. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro e transferido para outro frasco de vidro âmbar e o NaSO_4 foi lavado com 15 mL do mesmo solvente usado na ELL, filtrado e transferido para o mesmo frasco do extrato isento de água. Esse extrato foi concentrado para 5,0 mL em rotaevaporador a 70 rpm, com banho de água a 40 °C. O volume final foi reduzido entre 0,5 e 1,0 mL com gás nitrogênio com pureza $\geq 99,9\%$, empregando um sistema de ponteiros de vidro, e então o volume foi aferido para 1,0 mL com a adição do mesmo solvente usado na ELL e injetado no cromatógrafo.

Também foi realizada a ELL da amostra de lixiviado com pH inicialmente ajustado para 12,0 com três volumes de 30 mL de diclorometano grau HPLC. Após a separação das fases, o pH da fase aquosa foi ajustado para 2,0 com solução de H_2SO_4 10 N e novamente extraída com três volumes de 30 mL de diclorometano. As

fases orgânicas da extração básica e ácida foram misturadas. Todas as etapas descritas anteriormente foram realizadas com água deionizada (branco), para avaliar a presença de interferentes.

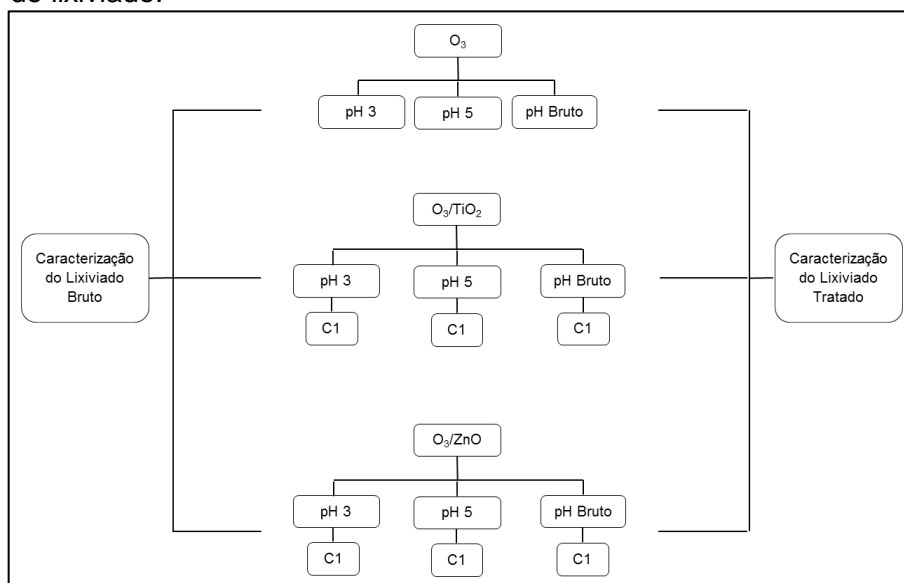
Para a separação e a identificação dos compostos orgânicos em lixiviado por CG-EM foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo, THERMO Eletronic Corporation, localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP/UEM. A separação cromatográfica foi feita em uma coluna capilar HP-5MS de sílica fundida (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Agilent Technologies. As condições de programação de temperatura do forno do GC foram: 45 °C por 1 min, 40 °C min⁻¹ até 70 °C; 4 °C min⁻¹ até 280 °C; 40 °C min⁻¹ até 300 °C por 10 min. O gás de arraste foi o Hélio com uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. O modo de injeção foi *splitless* a 250 °C por 1 min. O volume injetado foi de 1,5 µL. O tempo de corte do solvente foi de 4,0 min e o tempo total da corrida cromatográfica foi de 65 min. A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, em modo de ionização positiva. As análises em MS foram operadas no modo *full scan* para a identificação dos compostos.

As temperaturas da fonte de íon e da linha de transferência do MS foram 270 °C. A faixa de varredura de massa/carga (*m/z*) foi de 50 a 550. Os espectros de massa obtidos foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST e com dados da literatura.

5.4.3 Tratamento do lixiviado

Após a coleta e caracterização do lixiviado, este foi submetido aos tratamentos utilizando O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO, levando em consideração os resultados do planejamento anterior. Nesta etapa foram variados os valores de pH inicial do lixiviado, com base nos resultados anteriores (melhores remoções foram obtidas em pH ácido ou bruto) e o tempo de reação e as concentrações dos catalisadores foram fixadas (melhores remoções foram obtidas com a menor concentração mássica). A Figura 11 apresenta um diagrama do procedimento experimental utilizado nos ensaios desta etapa, os quais foram realizados com pH do lixiviado menor e próximo ao pH_{PCZ} do TiO₂ e do ZnO.

Figura 11 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.



Nota: C1 = 0,5 g L⁻¹ de catalisador.

Foi realizado um planejamento fatorial 3x3 em blocos, sendo 3 níveis de pH (3, 5 e bruto) e 3 níveis de tratamento (O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO). As concentrações de catalisadores foram fixas para o TiO₂ e para o ZnO em 0,5 g L⁻¹. O tempo de reação para cada ensaio foi de 120 minutos e alíquotas eram coletadas a cada 30 minutos de ozonização a fim de se obter o tempo mais eficiente na remoção dos parâmetros avaliados.

Os ensaios eram realizados com três blocos (repetições), em que cada bloco consistia em uma nova coleta de lixiviado (no aterro sanitário) e realização dos ensaios descritos na Tabela 8. Nos ensaios que envolviam as correções de pH, utilizou-se NaOH 1 mol L⁻¹ e HCL 1 mol L⁻¹ e, quando necessário, o pH era corrigido a cada 10 minutos.

Os ensaios foram nomeados de T16 a T24, conforme as variáveis das condições utilizadas, e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado

Tratamento com Ozônio	Tratamento com Ozônio e TiO ₂	Tratamento com Ozônio e ZnO
T16 = O ₃ em pH 3	T19 = O ₃ + 0,5 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH 3	T22 = O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH 3
T17 = O ₃ em pH 5	T20 = O ₃ + 0,5 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH 5	T23 = O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH 5
T18 = O ₃ em pH Bruto	T21 = O ₃ + 0,5 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH Bruto	T24 = O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH Bruto

Nota: o lixiviado bruto possuía pH de 7,0-7,5.

Após estes ensaios, o lixiviado bruto e as eficiências de tratabilidade dos processos de ozonização e ozonização catalítica (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO) foram analisadas por meio dos parâmetros pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, compostos que absorvem a radiação ultravioleta em 254 nm (UV-Vis₂₅₄) e demanda química de oxigênio (DQO), conforme os métodos analíticos descritos na seção 5.3.2. Foi realizada análise estatística dos resultados, por meio do *software* R, utilizando a cor verdadeira como resposta.

5.5 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO COM A MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR, VALOR DE pH E TEMPO DE REAÇÃO

5.5.1 Coleta e preservação das amostras

Nesta etapa, as amostras de lixiviado continuaram sendo coletadas diretamente no tanque de armazenamento de lixiviado, localizado no aterro sanitário de Maringá-PR, conforme apresentado na Figura 8, e as condições de armazenamento foram as mesmas descritas na seção 5.4.1.

5.5.2 Caracterização do lixiviado

Além dos parâmetros analisados até então (pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, UV-Vis₂₅₄ e DQO, descritos na seção 5.3.2), adicionalmente, foram realizadas as análises dos seguintes parâmetros: turbidez (em NTU), alcalinidade, condutividade elétrica, absorvância ultravioleta específica (SUVA₂₅₄), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), série nitrogenada (nitrogênio amoniacal total, nitrito e nitrato), fósforo total, série de sólidos (suspensos, dissolvidos, fixos e voláteis), metais, substâncias húmicas e identificação de compostos orgânicos, por CG-EM e por RMN ¹H, descritos a seguir. Tais métodos analíticos foram utilizados tanto para caracterização das amostras de lixiviado bruto, quanto para os lixiviados submetidos aos tratamentos de ozonização e ozonização catalítica, descritos na Figura 11 e na Tabela 8.

5.5.3 Métodos analíticos

5.5.3.1 Parâmetros físico-químicos

✓ *Turbidez*

Nesta etapa, foi realizada a análise de turbidez em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), a fim de comparação com os padrões estabelecidos pela legislação (BRASIL, 2005). A turbidez foi determinada segundo o princípio nefelométrico de medição da turbidez por meio de um turbidímetro portátil HACH, modelo 2100P, de acordo com metodologia do equipamento (HACH, 1996) e com o método 2130 B (APHA, 1998).

✓ *Alcalinidade*

A alcalinidade é a capacidade de uma solução em neutralizar ácidos (VON SPERLING, 2014). A alcalinidade total foi determinada pela técnica analítica de titulometria, conforme descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998 - Método 2320 B).

✓ *Condutividade elétrica*

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade da solução em conduzir eletricidade. A condutividade elétrica foi determinada por um condutivímetro portátil, Thermo Scientific, modelo Orion™ VERSA STAR™, de acordo com o manual do equipamento e com o método laboratorial (APHA, 1998 - Método 2510 B).

✓ *Absorbância ultravioleta específica (SUVA₂₅₄)*

A absorbância ultravioleta específica no comprimento de onda de 254 nm (SUVA₂₅₄) tem sido amplamente utilizada por ser um indicador do carácter aromático

da matéria orgânica e estar relacionada com as substâncias húmicas e com a razão DBO_5/DQO .

A $SUVA_{254}$ foi obtida por meio das análises de COD e absorvância a 254 nm da amostra de lixiviado e determinada por meio da Equação 5, conforme o método descrito por USEPA (2009 – Método 415.3).

$$SUVA_{254}(L\ mg^{-1}m^{-1}) = \frac{UV-Vis_{254}\ (cm^{-1}) \times 100\ (cm\ m^{-1})}{COD\ (mg\ L^{-1})} \quad (5)$$

Como a $SUVA_{254}$ está correlacionada com a extensão de compostos aromáticos em lixiviados, um alto valor de $SUVA_{254}$ indica um grande teor de compostos aromáticos de alto peso molecular e outros compostos orgânicos com estrutura muito mais complexa contida na matéria orgânica.

✓ *Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5)*

A DBO_5 está associada à fração biodegradável dos componentes orgânicos e é uma medição indireta do teor orgânico das amostras (MORAIS, 2005).

A DBO_5 foi determinada pelo método respirométrico (APHA, 1998 – Método 5210 B), por meio do equipamento BOD Trak™ II (HACH Company), com incubação da amostra por 5 dias a 20 °C.

✓ *Carbono orgânico dissolvido (COD)*

A análise de COT permite a determinação do carbono total (CT), carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico dissolvido (COD) de forma direta. O COD é a matéria orgânica solúvel ou coloidal, contida em uma amostra aquosa, passando através de um filtro de 0,45 µm de poro (APHA, 1998).

O COD foi determinado em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo TOC-L CPH, pelo método de combustão infravermelha a 680 °C (APHA, 1998 – Método 5310 B). As amostras foram previamente filtradas em membranas com 0,45 µm de poro, acidificadas a pH 2 e diluídas para adequar-se ao limite de detecção do equipamento. A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (CT) e a de carbono inorgânico (CI).

✓ *Série de nitrogênio (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato)*

O nitrogênio amoniacal total foi determinado no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) do Departamento de Engenharia Química da UEM por meio do método de eletrodo seletivo (APHA, 1998 - Métodos 4500-NH₃ D e E), utilizando um eletrodo seletivo de íons (ISE) da marca Thermo Scientific, modelo Orion Star 4. Previamente foi realizada uma curva de calibração com padrões de concentrações 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm de amônia e adicionado 0,2 mL de solução ISA (Ionic Strength Adjustor) no momento da leitura. A concentração (em ppm) de nitrogênio amoniacal das amostras foi calculada por meio da Equação 6, em que os coeficientes A e B foram determinados pela leitura dos padrões.

$$(mg\ N^{-}NH_3L^{-1}) = A \times \log(ppm\ NH_3) + B \quad (6)$$

O nitrito foi determinado pelo método de diazotação (HACH, 1996 – Método 8153) e o nitrato pelo método de redução por cádmio, de acordo com o manual do equipamento (HACH, 1996 – Método 8039). As leituras do nitrito e do nitrato foram realizadas em um espectrofotômetro HACH, modelo DR-2010.

✓ *Fósforo total*

A determinação do fósforo total se deu por meio do método vanádio-molibdato, com digestão de ácido persulfato e procedimento teste em tubo (HACH, 1996 - Método 10127). A leitura foi realizada em um espectrofotômetro HACH, modelo DR-2010.

✓ *Sólidos suspensos e dissolvidos*

As determinações dos sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV); sólidos suspensos totais (SST), fixos (SST) e voláteis (SSV) e sólidos dissolvidos totais (SDT) foram realizados pelo método gravimétrico (APHA, 1998 – Métodos 2540 C e D), com a utilização de uma estufa Quimis Q-317B112, um forno mufla Quimis e uma balança Shimadzu AUY220. As amostras foram previamente

centrifugadas a 2500 rpm, por 10 minutos, para reduzir a interferência dos catalisadores na medida de sólidos dissolvidos.

✓ *Metais totais*

A amostragem e preservação das amostras foram realizadas de acordo com APHA (1998 – Método 3010 B).

As concentrações de metais totais cádmio (Cd), chumbo (Pb), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), titânio (Ti) e zinco (Zn) foram determinados de acordo com a técnica de espectroscopia de absorção de chama (APHA, 1998 – Método 3111), por meio de um espectrofotômetro Varian, modelo SPECTRA 240 FS. As amostras foram previamente digeridas com HNO₃ e HCl para reduzir a interferência da matéria orgânica e converter os metais associados em formas livres, de acordo com os Métodos 3030D e 3030F (APHA, 1998).

✓ *Extração de substâncias húmicas*

A metodologia para extração e determinação das substâncias húmicas foram as mesmas descritas na seção 5.4.2.1, realizadas com o uso de resina macroporosa não iônica de éster acrílico XAD-8 Supelite™ (Supelco), de acordo com os procedimentos recomendados pelo IHSS.

5.5.3.2 Identificação de compostos orgânicos por CG-EM

A metodologia utilizada para a identificação de compostos orgânicos foi semelhante à utilizada anteriormente para o lixiviado bruto, descrita na seção 5.4.2.2 e proposta por Strelau (2006). Esta etapa consistiu na identificação dos compostos com base nos resultados obtidos para o lixiviado bruto, em que a extração líquido-líquido (ELL) com o solvente acetato de etila grau HPLC e amostra a pH neutro foram as condições mais eficientes na identificação dos compostos. Sendo assim, estas condições foram aqui utilizadas para identificar os compostos em amostras de lixiviado bruto e também aquelas após tratamento com O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO (em pH bruto).

Após extração, as amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrofotômetro de massas, com o equipamento operando nas mesmas condições de separação cromatográfica, programação e modo de injeção descritas na seção 5.4.2.2.

As etapas de ELL e análise cromatográfica foram realizadas também com água deionizada (branco) para avaliar a presença de interferentes.

5.5.3.3 Identificação de compostos orgânicos por RMN ^1H

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas para as amostras de lixiviado bruto e de lixiviado submetido aos tratamentos com O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO (iniciados em pH bruto) a fim de identificação dos compostos orgânicos, sobretudo aqueles de caráter aromáticos e alifáticos. A determinação dos compostos orgânicos por RMN foi realizada no Laboratório de RMN da Universidade Federal de Goiás, por meio de um espectrômetro Avance III (Bruker) com frequência de 500 MHz para o núcleo de ^1H . Para a realização das análises, previamente foram homogeneizadas 500 μL de amostra (lixiviados bruto e tratados) e 100 μL de solução de óxido de deutério (D_2O) contendo TMSP (2,2,3,3-tetradeutero-3-(trimetilsilil)propionato de sódio) 0,1% (m/v) e então a mistura foi inserida em um tubo de 5 mm.

Os experimentos de RMN 1D de hidrogênio (^1H) foram realizados utilizando a sequência de pulsos *noesygppr1d* (Bruker) com supressão do sinal da água, a uma temperatura de 25 °C, tempo de aquisição (aq) de 3,24 segundos e tempo entre os pulsos (d1) de 1,0 segundo. Foram feitas 1024 varreduras (*scans*), com número de pontos de 64k e janela espectral de 20 ppm.

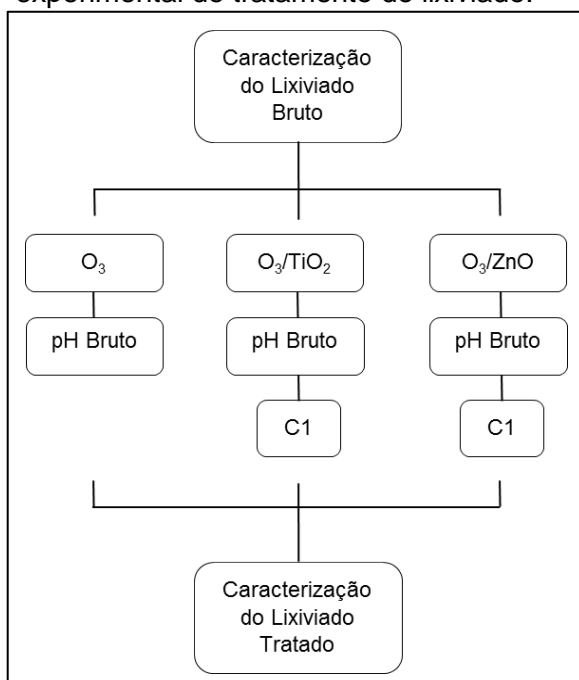
Os experimentos de RMN 2D *J-Resolved* foram realizados utilizando a sequência pulsos *jresgpprqf* (Bruker), com tempo de aquisição de 0,4096 segundos (F2) e 0,2560 segundos (F1), com número de pontos de 8k (F1) e 40k (F2) e janela espectral de 20 ppm (F2).

5.5.4 Tratamento do lixiviado

Após a coleta e caracterização do lixiviado, este foi submetido aos tratamentos utilizando O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO . Nesta etapa, além das concentrações fixas de catalisadores, os valores de pH dos lixiviados também foram fixados naqueles que apresentaram melhores remoções dos parâmetros analisados nas etapas de otimização de pH e de concentração de catalisador.

A Figura 12 apresenta as condições de ensaios utilizadas nesta etapa, que foram realizados com pH do lixiviado em seu valor bruto (próximo do neutro) e concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e de ZnO .

Figura 12 – Esquema do procedimento experimental de tratamento do lixiviado.



Nota: C1 = $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador.

O tempo de reação para cada um dos três ensaios foi de 90 minutos, sendo este o tempo apontado pela análise estatística da fase anterior como aquele de maior remoção dos parâmetros avaliados, por um tempo viável de oxidação.

Os ensaios foram nomeados de T25 a T27, conforme as variáveis das condições utilizadas, e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições experimentais dos tratamentos aplicados ao lixiviado

Tratamento com Ozônio	T25 = O ₃ em pH Bruto
Tratamento com Ozônio e TiO ₂	T26 = O ₃ + 0,5 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH Bruto
Tratamento com Ozônio e ZnO	T27 = O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH Bruto

Nota: o lixiviado bruto possuía pH de 6,9.

Após os ensaios, o lixiviado bruto e as eficiências de tratabilidade dos processos de ozonização e ozonização catalítica (O₃/TiO₂ e O₃/ZnO) em pH bruto foram analisados por meio dos parâmetros físico-químicos de pH, cor aparente e verdadeira, turbidez, compostos que absorvem em UV-Vis₂₅₄, DQO, alcalinidade, condutividade elétrica, SUVA₂₅₄, DBO₅, COD, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total, série de sólidos, metais, substâncias húmicas e identificação de compostos orgânicos (CG-EM e RMN ¹H).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

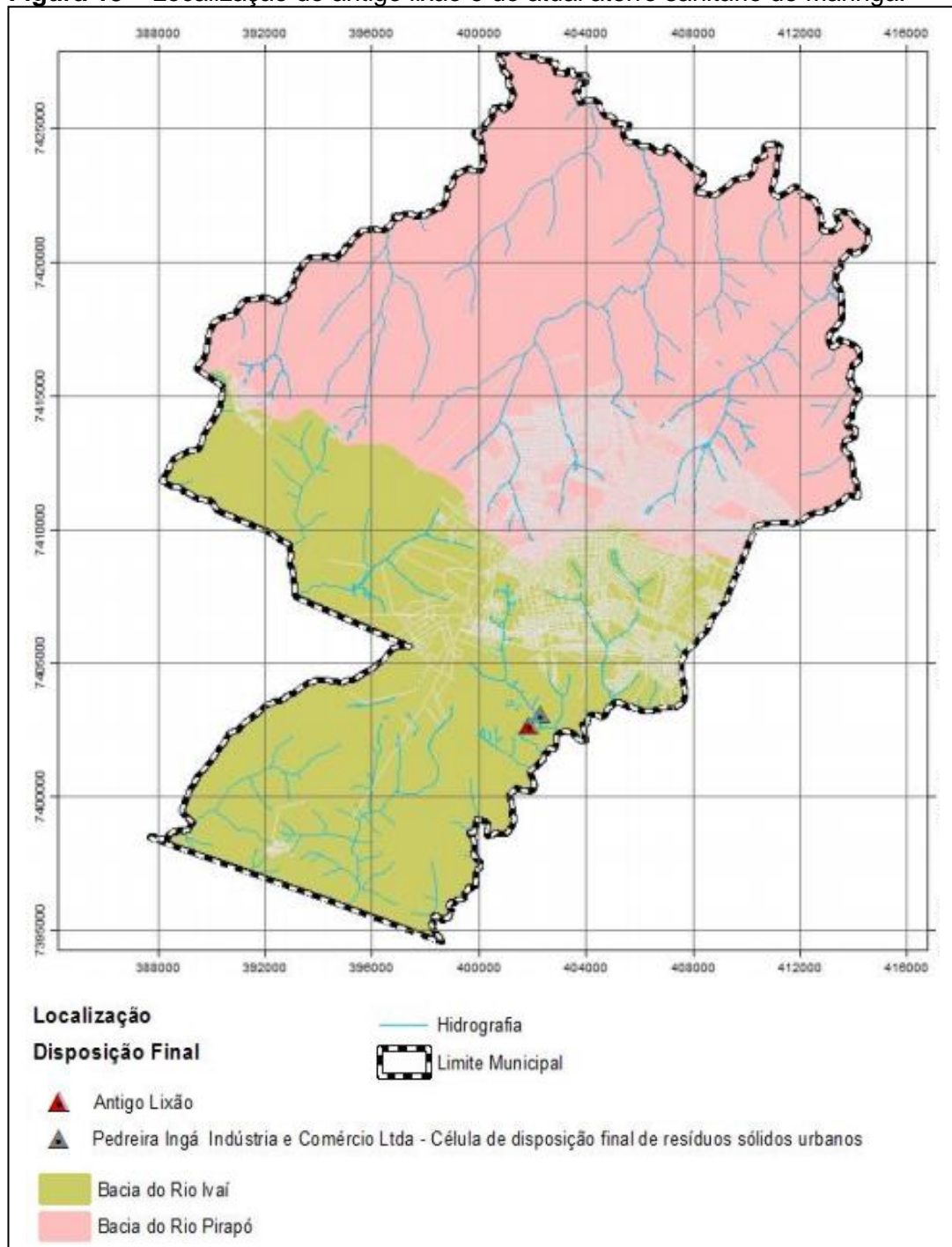
6.1 CARACTERÍSTICAS DO ATERRO SANITÁRIO DE MARINGÁ-PR

Desde 2010, os resíduos sólidos urbanos (RSU) do município de Maringá estão sob a responsabilidade da empresa *Constroeste Indústria e Comércio Ltda.* e são dispostos em uma célula sanitária no interior da *Pedreira Ingá Indústria e Comércio Ltda.*, que dispõe de estrutura para realização dos serviços de manutenção e operação do aterro. O aterro está inserido dentro desta pedreira, que possui área de extração de rochas basálticas e área licenciada para a escavação de solo, posteriormente utilizada para deposição dos RSU (PEDROSO, 2012).

O aterro sanitário de Maringá situa-se na Estrada São José, Jardim São Clemente, região sul do município, ao lado do antigo lixão, e localiza-se na bacia do Rio Ivaí e sub-bacia do Ribeirão Borba Gato¹ (Figura 13).

¹ Entrevista concedida pelo Administrador Carlos Alberto Berriel, gerente da Constroeste Indústria e Comércio Ltda. - Unidade Maringá (PR), à autora, em julho de 2014.

Figura 13 – Localização do antigo lixão e do atual aterro sanitário de Maringá.

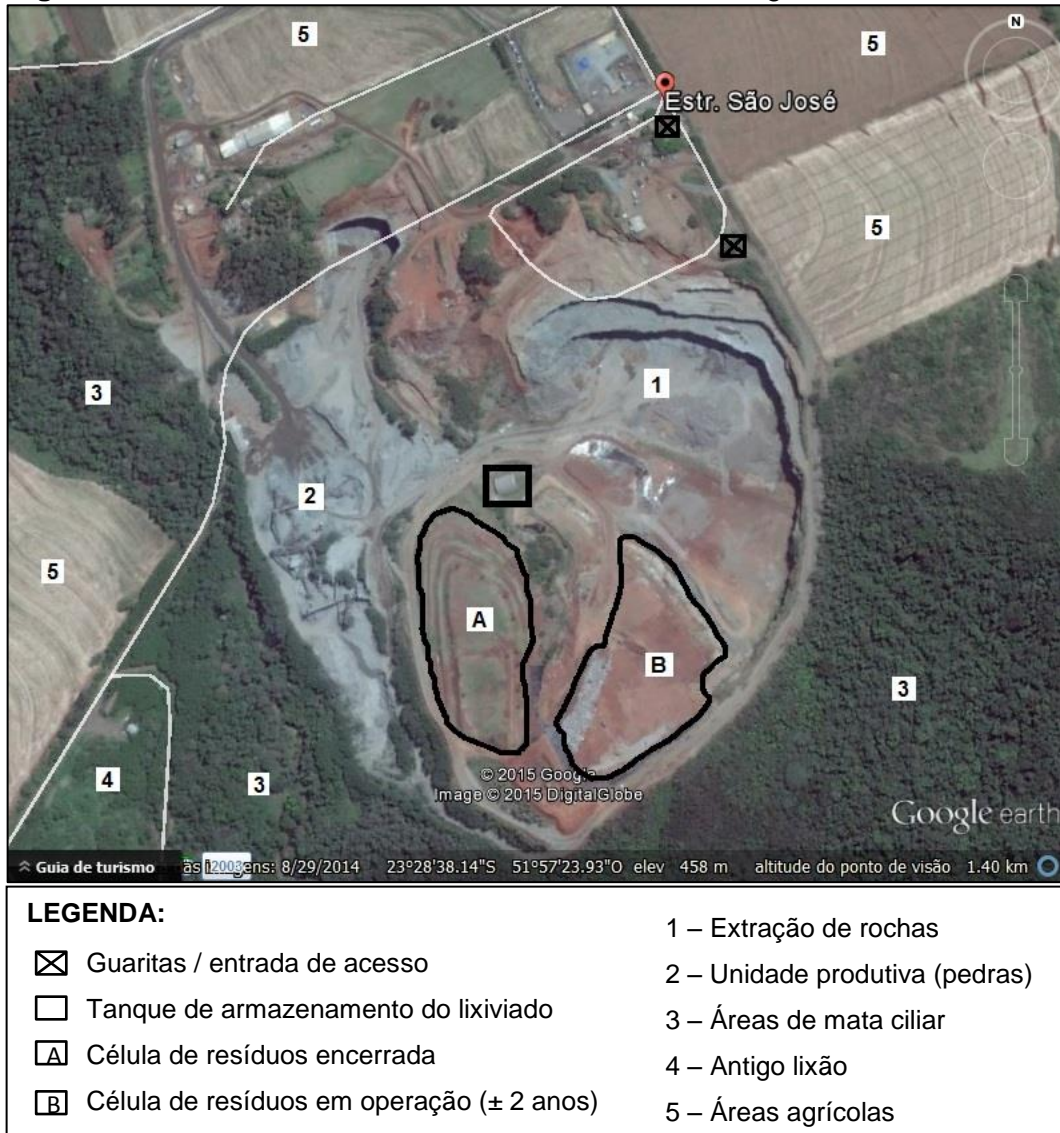


Fonte: PMSB - Prefeitura Municipal de Maringá (2011).

Instalado em área rural, o aterro sanitário distancia-se a um perímetro de 200 m de residências isoladas, a 1.500 m de núcleos populacionais e a 3 km do acesso à área urbana do município. O local possui segurança em tempo integral, para restringir o acesso e evitar a entrada de pessoas não autorizadas, como os

catadores de materiais recicláveis, e o entorno do aterro é predominado por áreas agrícolas, com culturas de grãos (milho, trigo e soja)¹ (Figura 14).

Figura 14 – Estrutura da área do aterro sanitário de Maringá.



Fonte: Google Earth (2015).

Com uma área de 29,04 hectares, o do aterro sanitário possui vida útil estimada em 35 anos, para capacidade diária de 300 toneladas de resíduos. Porém, de acordo com a empresa administradora do aterro, atualmente são recebidas aproximadamente 400 t dia⁻¹ de resíduos domésticos, de varrição, lodo de ETE e de grandes geradores (estabelecimentos que geram diariamente 50 Kg ou 100 L de resíduos). No local não há separação de recicláveis para a coleta seletiva e de

¹ Entrevista concedida pelo Administrador Carlos Alberto Berriel, gerente da Constroeste Indústria e Comércio Ltda. - Unidade Maringá (PR), à autora, em julho de 2014.

resíduos orgânicos para a compostagem, o que contribui para uma maior quantidade de resíduos aterrados¹.

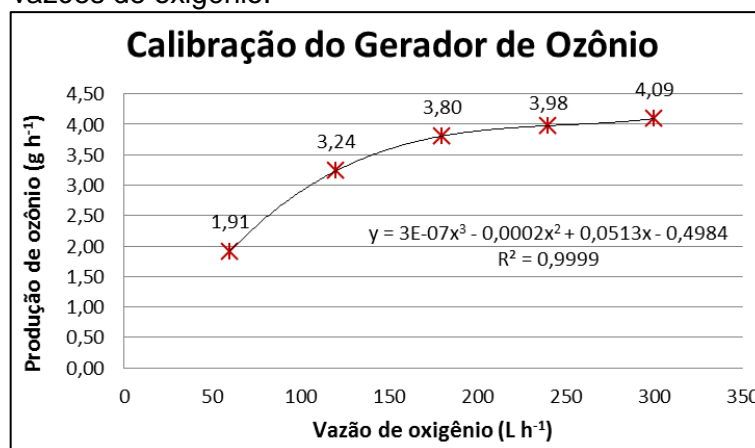
O aterro possui impermeabilização com geomembrana nos fundos e nas laterais das células; drenagem superficial dos gases (ainda não queimados ou reaproveitados, devido à sua pouca geração); recobrimento diário dos resíduos com espessura aproximada de 20 cm de solo; sistema de drenagem, remoção e armazenamento de lixiviados em tanque coberto, com capacidade para 140 metros cúbicos¹.

Como o aterro sanitário não possui sistema de tratamento do lixiviado gerado pela decomposição dos resíduos, o mesmo é recolhido por um sistema de drenagem para o tanque de armazenamento, com capacidade para 140 metros cúbicos, localizado no interior da área do aterro, onde ocorre a mistura do lixiviado gerado na célula de resíduos ativa, com aquele gerado na célula já encerrada. Posteriormente, a mistura dos dois lixiviados é transportada por caminhão tanque para a empresa responsável pelo seu tratamento. Mensalmente são gerados entre 1.500 e 1.800 m³ de lixiviado, os quais são encaminhados para tratamento externo¹.

6.2 CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO

Os resultados da produção de ozônio, para cada vazão de oxigênio fornecida, obtidos pela Equação 1, são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Produção de ozônio a partir das diferentes vazões de oxigênio.



¹ Entrevista concedida pelo Administrador Carlos Alberto Berriel, gerente da Constroeste Indústria e Comércio Ltda. - Unidade Maringá (PR), à autora, em julho de 2014.

Para a realização dos testes de ozonização do lixiviado, foi adotada a vazão de oxigênio molecular de $4,0 \text{ L O}_2 \text{ min}^{-1}$ ($240 \text{ L O}_2 \text{ h}^{-1}$), correspondente à produção de ozônio de $3,98 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$ (obtido pela Equação 1). Não se adotou a maior produção de ozônio, pois, segundo Soares (2007), vazões de oxigênio acima de $300 \text{ L O}_2 \text{ h}^{-1}$ podem provocar agitação excessiva do meio aquoso e exercer influência negativa na transferência de ozônio gasoso para a fase líquida.

As concentrações de ozônio residual nas fases líquida e gasosa (*off-gás*), que correspondem à quantidade de ozônio não absorvida pelo efluente, não foram determinadas nesta pesquisa. De acordo com Bassani (2010), essa quantidade não absorvida corresponde a aproximadamente 60% do ozônio total aplicado ao efluente e depende de diversos fatores, como vazão do oxigênio, produção de O_3 , tamanho e velocidade de ascensão das microbolhas, tempo de contato, altura da câmara de ozonização (reator), entre outros.

6.3 DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E CONDIÇÃO DE pH

6.3.1 Caracterização do lixiviado

Os parâmetros de caracterização do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR são apresentados na Tabela 10. As médias e os desvios padrões dos parâmetros físico-químicos determinados no lixiviado bruto foram calculados a partir de dados obtidos em análises durante cinco dias aleatórios - tempo necessário para a realização dos experimentos com o lixiviado coletado.

Tabela 10 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Média \pm Desvio Padrão

Parâmetro	Lixiviado Bruto
pH	7,5 – 7,7
Cor aparente (mg PtCo L ⁻¹)	3850 \pm 114
Cor verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	450 \pm 112
Turbidez (FAU)	1600 \pm 149
UV-Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	59,380 \pm 3,786
DQO (mg L ⁻¹)	1988 \pm 261

Nota: FAU = Unidade de Atenuação da Formazina.

O potencial hidrogênioônico obtido estava próximo da neutralidade. Este valor se encontra dentro da faixa de lançamento de efluentes, estabelecida pela Resolução do CONAMA nº 430/2011 (BRASIL 2011), legislação brasileira que “estabelece padrões para lançamento de efluentes”, no qual o pH deve estar na faixa entre 5,0 e 9,0. Considerando a classificação do lixiviado de acordo com a fase de decomposição dos resíduos proposta por Ehrig (1989), pode-se considerar que o aterro em estudo se encontra na fase metanogênica de degradação dos resíduos.

A elevada cor aparente média observada ($3850 \text{ mg PtCo L}^{-1}$) é característica de lixiviados de aterros sanitários. A coloração do lixiviado está associada principalmente à presença de sólidos dissolvidos, ferro, manganês e substâncias húmicas. Quando lançado em corpo receptor, a alta coloração do lixiviado pode inibir o processo de fotossíntese pelos organismos aquáticos.

A legislação que dispõe sobre padrões lançamento de efluentes - Resolução do CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) não estabelece os valores máximos permitidos para os parâmetros de cor aparente e verdadeira. Sendo assim, utilizou-se a Resolução do CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005), que “dispõe sobre a classificação de corpos d’água e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”, em função das características destes corpos d’água, para parâmetro de comparação com os valores de cor verdadeira observada no lixiviado em estudo ($450 \text{ mg PtCo L}^{-1}$), a qual está acima do limite de $75 \text{ mg PtCo L}^{-1}$ para lançamento de efluentes no corpo receptor.

A turbidez representa a interferência que um feixe de luz sofre ao atravessar um meio líquido. Os interferentes, como sólidos em suspensão, material orgânico, algas e bactérias, reduzem a transparência da amostra (BASSANI, 2010). O lixiviado apresentou elevada turbidez, provavelmente devido à presença de sólidos, que será confirmada posteriormente.

Também é possível verificar a elevada quantidade de carbono aromático dos constituintes orgânicos, por meio da absorvância em comprimento de onda de 254 nm (UV-Vis₂₅₄). A presença de compostos fenólicos no lixiviado, confirmada posteriormente pela análise de CG-EM, podem ter sido responsáveis pelo elevado valor de absorvância, pois segundo Teixeira (2002), tais compostos absorvem neste comprimento de onda.

A DQO é um dos parâmetros mais importantes para caracterização dos lixiviados e para acompanhamento da eficiência de tratamentos dos mesmos. O lixiviado apresentou elevada DQO, indicando a presença de matéria orgânica nos mesmos. Considerando a composição do lixiviado proposta por Ehrig (1989) e a DQO do lixiviado em questão, pode-se considerar que o aterro se encontra na fase metanogênica de decomposição dos resíduos. Nesta fase ocorre a decomposição dos produtos gerados na fase ácida, gerando metano, substâncias húmicas e água.

A partir da prévia caracterização do lixiviado, foi possível identificar algumas de suas características marcantes e a complexidade deste efluente, que justificam a necessidade de se realizar um tratamento avançado, combinado ou não com processos convencionais de tratamento, para a melhoria da sua qualidade antes de ser lançado em um corpo receptor.

A presença de substâncias húmicas pode ser indiretamente medida por meio de verificação de compostos que absorvem a radiação UV-Vis em 254 nm (PEDROSO, 2012). O elevado valor de UV-Vis₂₅₄ observado no lixiviado em estudo pode estar relacionado com a elevada concentração de substâncias húmicas, que conferem característica recalcitrante ao lixiviado, ou seja, são consideradas substâncias difícil degradação por processos biológicos.

A aplicação de processos físico-químicos convencionais apresenta o inconveniente da elevada produção de lodo químico, implicando em um novo tratamento que deve ser aplicado à fase sólida.

Devido a tais características, o tratamento do lixiviado pelos POA de ozonização e ozonização catalítica podem ser promissores na degradação dos constituintes orgânicos do lixiviado.

6.3.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos catalisadores TiO₂ e ZnO

Com os dados de pH obtidos antes e após a incubação das amostras de catalisadores, foi possível determinar o ponto de carga zero de cada catalisador, por meio de um gráfico da variação de pH (pH final – pH inicial) em função do pH inicial. O valor do pH_{PCZ} corresponde ao valor do pH no eixo das abcissas (eixo x), quando o valor das ordenadas (eixo y) é igual à zero.

Os resultados do ponto de carga zero dos catalisadores TiO_2 e ZnO são apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Verifica-se que o TiO_2 Anatase Cotiox KA-100 apresentou pH_{PCZ} de 7,6 e o ZnO comercial apresentou pH_{PCZ} de 7,8.

Figura 16 – Ponto de carga zero do TiO_2 .

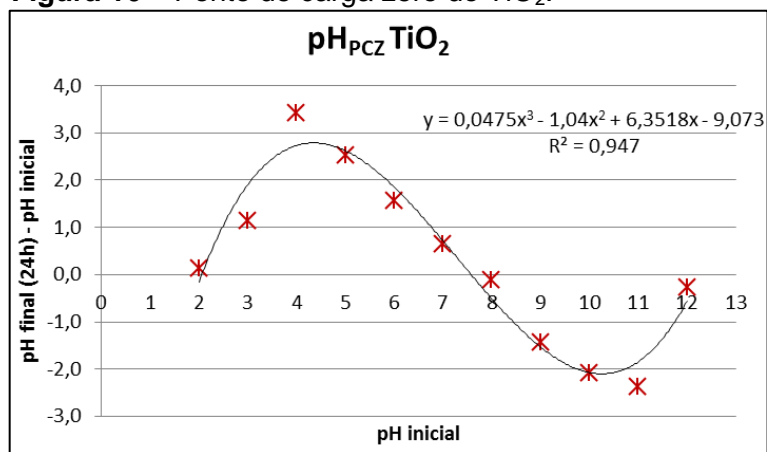
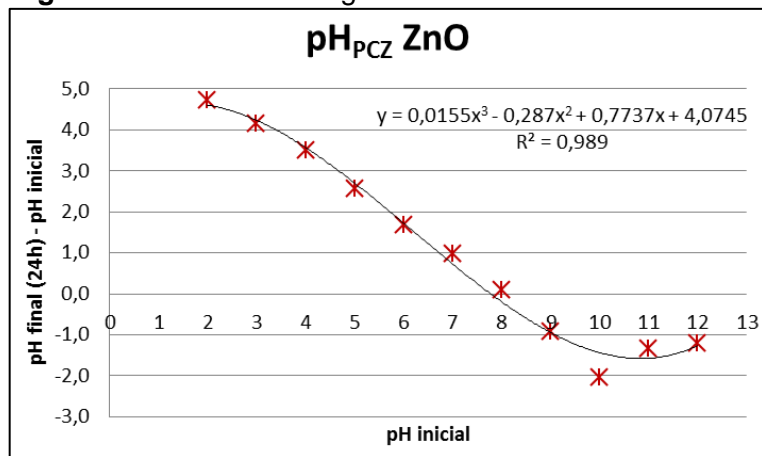


Figura 17 – Ponto de carga zero do ZnO .



A determinação do pH_{PCZ} do catalisador permite prever o comportamento da superfície de acordo com as espécies presentes na solução. Se a solução em contato com o catalisador estiver em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do catalisador estará carregada negativamente, devido aos íons OH^- , que favorecem a formação de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) na superfície do catalisador e conseqüentemente melhoraria a eficiência do processo catalítico.

6.3.3 Tratamento do lixiviado

6.3.3.1 Ozonização

O comportamento do lixiviado submetido aos processos de ozonização em pH ácido, básico e neutro, durante 30 minutos de reação, é apresentado a seguir. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos fornecidos pela ozonização e suas remoções obtidas são apresentadas na Figura 18. Os valores dos parâmetros físico-químicos se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

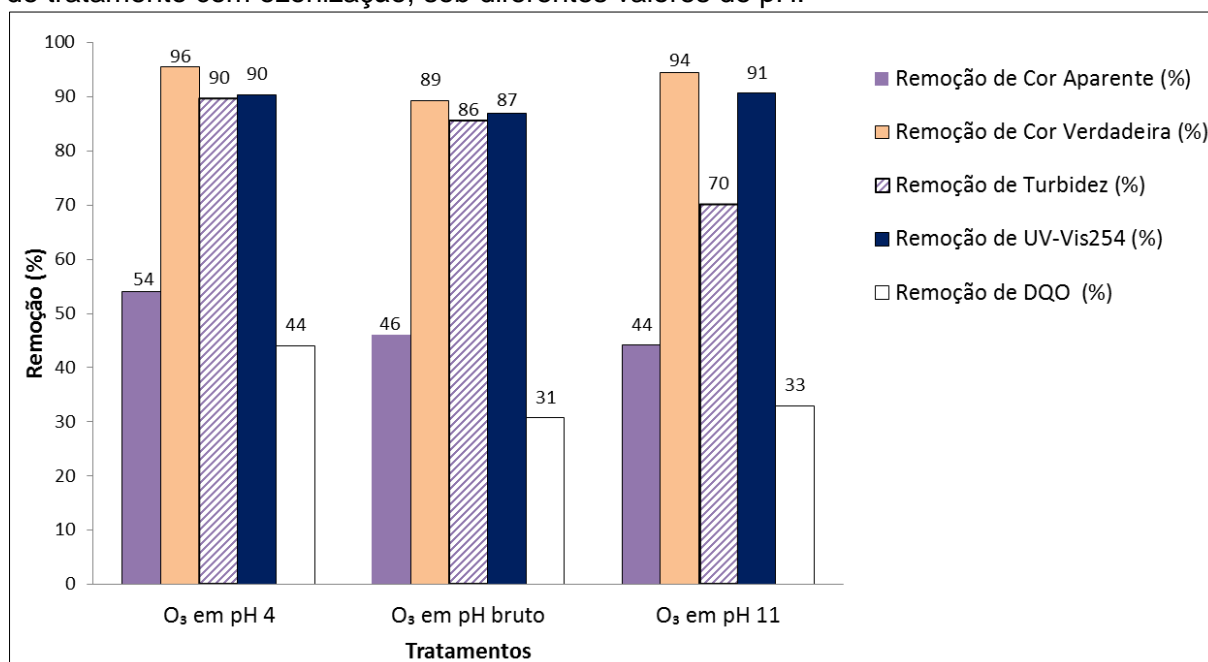
Tabela 11 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por ozonização, sob diferentes condições de pH. Média \pm Desvio Padrão

Tratamento	Parâmetros					
	pH	Cor Aparente (mg PtCo L ⁻¹)	Cor Verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	Turbidez (FAU)	UV- Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Lixiviado Bruto	7,5 – 7,7	3850 \pm 114	450 \pm 112	1600 \pm 149	59,4 \pm 3,8	1988 \pm 261
O ₃ em pH 4,0	4,2 – 4,6	1768 \pm 334	20 \pm 14	165 \pm 42	5,7 \pm 0,6	1074 \pm 100
O ₃ em pH Bruto	8,4 – 8,5	2077 \pm 19	48 \pm 17	230 \pm 19	7,7 \pm 0,6	1329 \pm 49
O ₃ em pH 11,0	11,2 – 11,8	2150 \pm 67	25 \pm 8	477 \pm 41	5,5 \pm 0,7	1286 \pm 96
Limite para lançamento	5,0 – 9,0 ^a	-	75 ^b	-	-	200 ^c

Notas: FAU = Unidade de Atenuação da Formazina; Limite máximo de lançamento permitido pelas Resoluções do CONAMA (a) n° 430/2011, Art. 16 (BRASIL, 2011), (b) n° 357/2005, Art.15 (BRASIL, 2005) e (c) Limite máximo de lançamento permitido pela Resolução CEMA n° 070/2009, anexo 07 (PARANÁ, 2009).

Observa-se que o tratamento com ozônio proporcionou elevação no pH inicial do lixiviado, como apresentado na Tabela 11. Este leve aumento pode ter ocorrido devido à remoção de ácidos graxos voláteis pelo ozônio, que proporcionam aumento no pH por redução na concentração de íons H⁺ (FERRAZ, 2010).

Figura 18 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com ozonização, sob diferentes valores de pH.



Por meio da Tabela 11 e da Figura 18, é possível verificar que a ozonização, independentemente do pH inicial do lixiviado, foi muito eficiente para a remoção de cor verdadeira, turbidez e de compostos que absorvem em 254 nm e foi satisfatória na remoção de cor aparente e DQO.

Em pH bruto e alcalino, a eficiência do processo de ozonização foi semelhante para todos os parâmetros avaliados. A menor eficiência do processo de ozonização na remoção de matéria orgânica, expressa pela DQO, foi obtida em pH bruto e pode ter ocorrido devido à maior formação de subprodutos da reação neste valor de pH, ou ainda, pela presença de compostos sequestradores do radical ($\cdot\text{OH}$), inibidores do processo, como substâncias húmicas.

As melhores remoções do processo de ozonização foram alcançadas em pH 4, em que foram obtidas remoções de 54% de cor aparente, 96% de cor verdadeira, 90% de turbidez, 90% de compostos que absorvem em 254 nm e 44% de DQO.

Uma vez que as espécies inibidoras e as soluções ácidas tendem a favorecer a reação direta do ozônio molecular com os poluentes, é possível afirmar que a degradação dos compostos ocorreu devido ao mecanismo direto e os radicais ($\cdot\text{OH}$) não foram eficientemente gerados, o que resultou em uma remoção de matéria orgânica (DQO) relativamente baixa.

A cor aparente do lixiviado está associada à presença de sólidos dissolvidos na solução e sua elevada remoção em pH ácido confirma a eficiência direta do ozônio diretamente na descoloração de lixiviados. Apesar da elevada redução obtida, este parâmetro ainda é elevado, indicando que as condições do processo precisam ser melhoradas para que maiores remoções sejam alcançadas.

A turbidez, que indica a presença de sólidos suspensos na amostra, comumente encontrados em grande quantidade em lixiviados, foi eficientemente removida pelo processo de ozonização, indicando que este processo pode também ser eficiente na remoção de sólidos.

Verifica-se que, independentemente do pH inicial, não houve remoção eficiente de matéria orgânica no processo de ozonização. Muito provavelmente a aplicação do ozônio não permitiu a quebra completa das cadeias orgânicas, levando à produção de compostos com cadeias orgânicas menores, que são detectados pela análise de DQO.

A absorvância em 254 nm indica a presença de compostos aromáticos e é uma determinação indireta das substâncias húmicas contidas no lixiviado. A alta remoção deste parâmetro indica que o ozônio reagiu rapidamente com tais substâncias, promovendo a redução de compostos aromáticos.

A análise de variância (ANOVA), realizada por meio do *software* R, utilizando a DQO como parâmetro de resposta, indicou que o pH foi significativo para a remoção de DQO ao nível de 10%. Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey para comparação de médias e verificar em que condição ocorreu a maior remoção de DQO. Este teste evidenciou que, a 10% de significância, a ozonização iniciada em pH 4,0 levou à DQO significativamente menor que a ozonização iniciada em pH bruto (7,0-7,7) e este foi semelhante à ozonização iniciada em pH 11,0, para a remoção de matéria orgânica, aqui avaliada pela análise de DQO, como pode ser verificado na Tabela 12 e na Figura 19. Portanto, o tratamento com O₃ em pH 4 apresentou-se mais eficiente que os demais para a remoção da DQO.

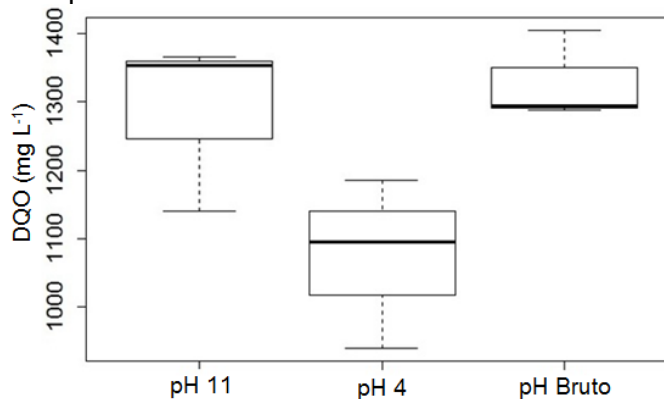
Vale ressaltar que, apesar das remoções obtidas pela ozonização, as concentrações de DQO ainda se apresentaram elevadas após o processo de tratamento com ozonização, em todas as condições de pH inicial avaliadas.

Tabela 12 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozônio

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	
pH	p-valor = 0,0584* (significativo a 10%)
TESTE DE TUKEY PARA pH A 10% DE SIGNIFICÂNCIA	
pH	Média de DQO (mg L ⁻¹)
4	1073,63 a
Bruto	1285,85 ab
11	1328,72 a

Notas: * = significativo ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0,1$). Médias seguidas de letras iguais não se diferem estatisticamente.

Figura 19 – Gráfico boxplot de concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com ozônio, sob diferentes condições de pH.



Nota: o pH bruto refere-se ao pH inicial do lixiviado, que era de 7,0 a 7,7.

6.3.3.2 O₃/TiO₂

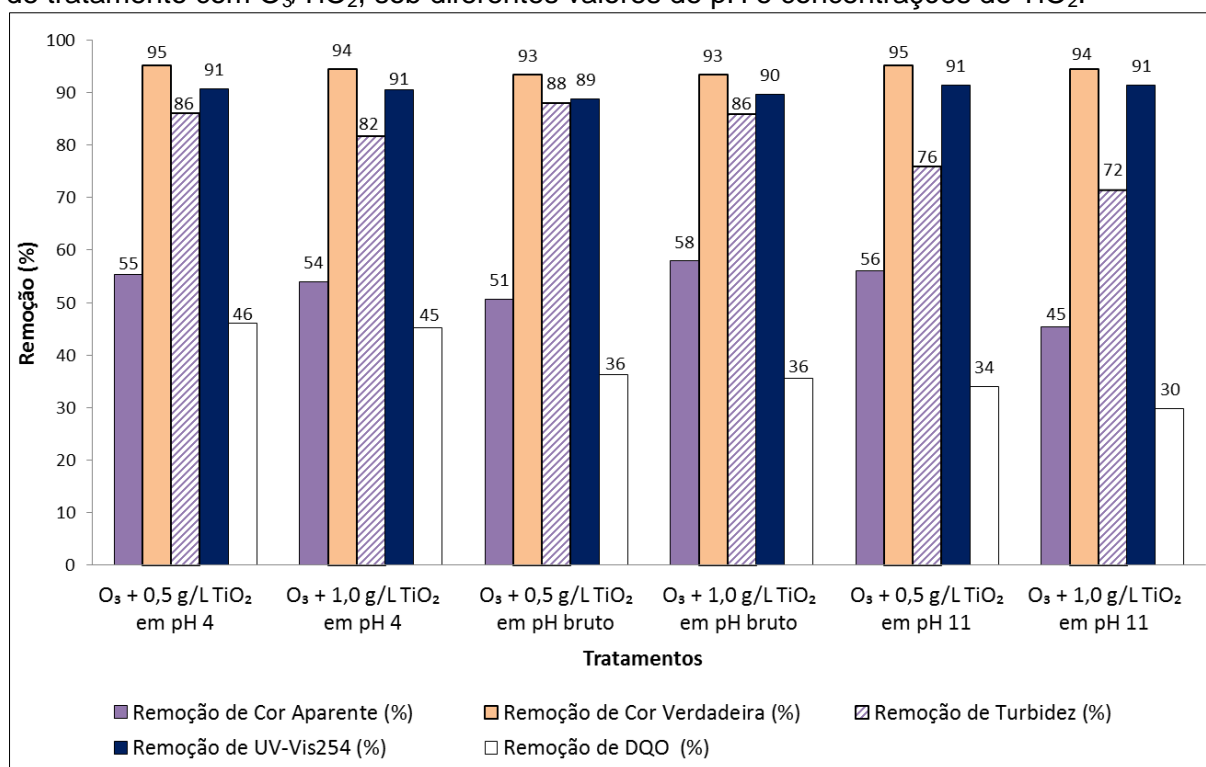
O comportamento do lixiviado durante o processo de ozonização catalítica com TiO₂, sob diferentes concentrações de catalisadores e valores de pH (ácido, básico e neutro), durante 30 minutos de reação, é apresentado a seguir. A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos fornecidos pelo sistema O₃/TiO₂ e suas remoções obtidas são apresentadas na Figura 20. Os valores dos parâmetros físico-químicos se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

Tabela 13 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por O_3/TiO_2 , sob diferentes condições de pH e concentração de catalisador. Média \pm Desvio Padrão

Tratamento	Parâmetros					
	pH	Cor Aparente (mg PtCo L ⁻¹)	Cor Verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	Turbidez (FAU)	UV- Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Lixiviado Bruto	7,5-7,7	3850 \pm 114	450 \pm 112	1600 \pm 149	59,4 \pm 3,8	1988 \pm 261
O_3 + 0,5 g TiO_2 L ⁻¹ em pH 4,0	4,0-4,1	1722 \pm 102	22 \pm 8	222 \pm 25	5,5 \pm 0,6	1035 \pm 84
O_3 + 1 g TiO_2 L ⁻¹ em pH 4,0	4,0-4,2	1773 \pm 281	25 \pm 12	292 \pm 56	5,6 \pm 0,6	1052 \pm 86
O_3 + 0,5 g TiO_2 L ⁻¹ em pH Bruto	7,9-8,6	1898 \pm 107	30 \pm 9	190 \pm 20	6,7 \pm 0,6	1221 \pm 84
O_3 + 1 g TiO_2 L ⁻¹ em pH Bruto	7,9-8,2	1621 \pm 354	30 \pm 6	223 \pm 29	6,1 \pm 0,6	1234 \pm 22
O_3 + 0,5 g TiO_2 L ⁻¹ em pH 11,0	11,0- 11,2	1690 \pm 123	22 \pm 8	385 \pm 17	5,1 \pm 0,7	1267 \pm 134
O_3 + 1 g TiO_2 L ⁻¹ em pH 11,0	11,1- 11,3	2105 \pm 238	25 \pm 5	455 \pm 76	5,1 \pm 0,7	1346 \pm 89
Limite para lançamento	5,0- 9,0 ^a	-	75 ^b	-	-	200 ^c

Notas: FAU = Unidade de Atenuação da Formazina; Limite máximo de lançamento permitido pelas Resoluções do CONAMA (a) n° 430/2011, Art. 16 (BRASIL, 2011), (b) n° 357/2005, Art.15 (BRASIL, 2005) e (c) Limite máximo de lançamento permitido pela Resolução CEMA n° 070/2009, anexo 07 (PARANÁ, 2009).

Figura 20 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com O_3/TiO_2 , sob diferentes valores de pH e concentrações de TiO_2 .



Por meio da Tabela 13, observa-se que o processo de ozonização catalítica com TiO_2 apresentou uma pequena elevação no pH inicial do lixiviado, possivelmente devido à redução na concentração de íons H^+ , ocasionada pela degradação de ácidos graxos voláteis (FERRAZ, 2010).

Verifica-se, na Figura 20, que o processo de ozonização catalítica com TiO_2 foi eficiente para remoção de cor verdadeira, turbidez e de compostos que absorvem em 254 nm, com resultados inferiores para remoção de cor aparente e de matéria orgânica, independentemente do pH inicial do lixiviado.

Observa-se ainda, que a concentração de catalisador utilizada pouco influenciou na eficiência do processo, em geral, e em particular, quando se faz a avaliação para um mesmo pH. Verifica-se também que, de um modo geral, independentemente do pH ou da concentração de catalisador, houve maiores remoções de cor verdadeira, turbidez e de compostos que absorvem em 254 nm do que remoção de cor aparente e de DQO.

O processo de ozonização catalítica com TiO_2 em pH 4,0, em ambas as concentrações de catalisador, não foi mais eficiente que o processo de ozonização em mesmo pH tanto para remoção de cor, quanto para remoção de compostos que absorvem em 254 nm e turbidez, sendo a ozonização mais eficiente para remoção de turbidez. Observa-se ainda, que o processo de ozonização catalítica, na menor concentração de catalisador, foi pouco mais eficiente que a ozonização em pH 4,0, para a remoção de DQO.

A menor eficiência do processo catalítico com TiO_2 em pH 4 possivelmente ocorreu devido à sua maior eficácia a um pH próximo do pH_{PCZ} ($\text{pH}_{\text{PCZTiO}_2} = 7,6$), devido à formação de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) na superfície do catalisador, conforme apresentado por Nawrocki e Kasprzyk-Hordern (2010). Estes resultados se divergem da afirmação de Jung e Choi (2006), os quais associam a maior reatividade do ozônio às superfícies carregadas negativamente frente àquelas de cargas nulas.

Analisando o processo de ozonização catalítica com TiO_2 em pH inicial bruto, verifica-se um comportamento mais regular com relação às concentrações de catalisador que nos demais valores iniciais de pH. No entanto, o processo catalítico em pH bruto não levou à obtenção de maiores remoções, quando comparado ao processo de ozonização em mesmo pH, sobretudo quando se analisa a remoção de turbidez e de compostos que absorvem em 254 nm. A presença do catalisador em

suspensão pode ter influenciado os valores de turbidez ao final do processo. Com relação à remoção de cor e de DQO, verifica-se que o processo catalítico foi ligeiramente mais eficiente que o processo de ozonização, quando os processos eram iniciados em pH bruto.

Quando o processo de ozonização catalítica com TiO_2 foi realizada em pH 11,0, a concentração de catalisador não influenciou na remoção da maioria dos parâmetros avaliados, com exceção da DQO e cor aparente, em que a menor concentração de catalisador levou à remoção ligeiramente superior que a dos outros parâmetros. Observa-se também que o processo catalítico alcançou remoção de cor aparente e turbidez ligeiramente superior àquela alcançada com o processo de ozonização em pH 11,0. Além disso, observa-se que, a ozonização catalítica com TiO_2 em pH 11,0 apresentou as menores remoções de turbidez e DQO, em relação ao processo iniciado em pH ácido ou bruto, permitindo afirmar que possivelmente o TiO_2 apresente maior atividade oxidativa em pH abaixo do seu pH_{PCZ} ($\text{pH}_{\text{PCZTiO}_2} = 7,6$), corroborando com a afirmação de Gaya e Abdullah (2008).

Considerando o estudo realizado por Volk et al. (1997), em que o sistema catalítico O_3/TiO_2 demandou maior consumo de ozônio, em relação à ozonização convencional, para degradação de matéria orgânica em solução de ácidos fúlvicos, muito provavelmente, maiores remoções do material orgânico do lixiviado poderiam ser alcançadas, no presente estudo, pela ozonização catalítica com TiO_2 , se o processo fosse operado com maior tempo de contato, maior dose de ozônio aplicada ou diferentes condições de pH do meio reacional.

A análise de variância (ANOVA), realizada por meio do *software* R, utilizando a DQO como parâmetro de resposta, indicou que os níveis de pH utilizados foram significativos na remoção de DQO ao nível de 0,1%. Sendo assim, foi aplicado o teste de Tukey para comparação das médias e verificar em que condição ocorreu a maior remoção de DQO. Este teste indicou que o processo operado em pH 4,0 apresentou a menor DQO final. Os níveis de concentração de catalisador não apresentaram diferença significativa entre si, ao nível de 5% (Tabela 14). Portanto, os menores valores de DQO final foram obtidos, semelhantemente, pelos processos: $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 4,0 e $\text{O}_3 + 1,0 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 4,0. Sendo assim, por motivos técnicos e econômicos, optou-se por continuar os experimentos utilizando a menor concentração de catalisador. A Figura 21 apresenta o gráfico de superfície,

que representa os valores de DQO para os níveis de pH e concentração de TiO_2 avaliados. A leve curvatura no eixo de concentração de catalisador comprova a semelhança apresentada entre eles, e a significativa curva verificada no eixo do pH confirma que a menor DQO foi obtida quando o processo catalítico era iniciado em pH 4,0.

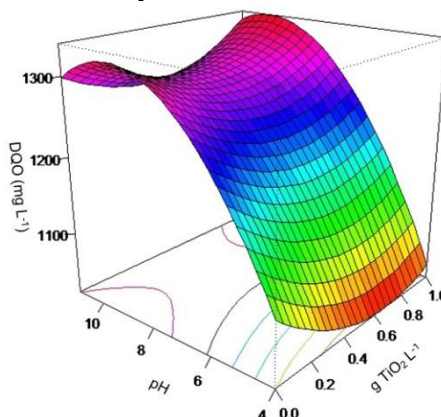
Apesar das remoções obtidas pelo processo de ozonização catalítica com TiO_2 , as concentrações de DQO após os tratamentos ainda eram elevadas, em todas as condições de pH inicial avaliadas.

Tabela 14 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozonização catalítica com TiO_2

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	
pH	p-valor = 0,0008*** (significativo a 0,1%)
Concentração de TiO_2	p-valor = 0,6323 (não significativo)
Interação pH x Concentração de TiO_2	p-valor = 0,8588 (não significativo)
TESTE DE TUKEY PARA pH A 0,1% DE SIGNIFICÂNCIA	
pH	Média de DQO (mg L^{-1})
4	1043,5 a
Bruto	1229,0 a
11	1306,5 b

Notas: *** = significativo ao nível de 0,1% de probabilidade ($p < 0,001$). Médias que apresentam letras iguais não se diferem estatisticamente.

Figura 21 – Superfície de resposta da concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com O_3/TiO_2 , em função do pH e concentração de TiO_2 .



6.3.3.3 O₃/ZnO

Na Tabela 15 e na Figura 22 é apresentado o comportamento do lixiviado submetido à ozonização catalítica com ZnO, sob diferentes concentrações de catalisadores e valores de pH do lixiviado (ácido e bruto), durante 30 minutos de reação. Os valores dos parâmetros se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

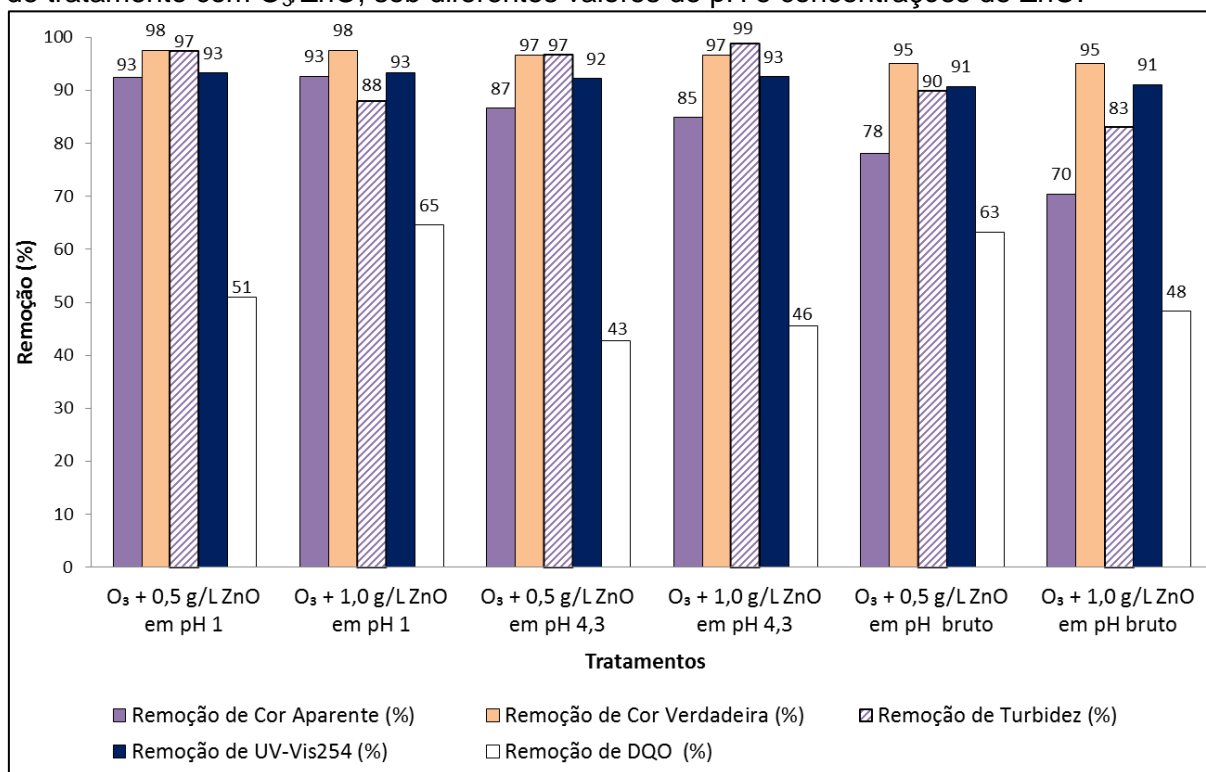
Tabela 15 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por O₃/ZnO, sob diferentes condições de pH e concentração de catalisador. Média ± Desvio Padrão

Tratamento	Parâmetros					
	pH	Cor Aparente (mg PtCo L ⁻¹)	Cor Verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	Turbidez (FAU)	UV- Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)
Lixiviado Bruto	7,5-7,7	3850±114	450±112	1600±149	59,4±3,8	1988±261
O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH 1,0	1,0	288±32	11±5	43±23	4,0±0,7	941±103
O ₃ + 1 g ZnO L ⁻¹ em pH 1,0	1,0	283±1	11±2	192±2	4,0±0,6	679±74
O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH 4,3	4,3-5,0	515±44	15±6	53±29	4,6±0,9	1099±25
O ₃ + 1 g ZnO L ⁻¹ em pH 4,3	4,4-4,7	583±37	15±5	20±3	4,4±0,6	1044±19
O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH Bruto	8,3-8,5	842±70	22±8	163±24	5,5±0,6	708±188
O ₃ + 1 g ZnO L ⁻¹ em pH Bruto	8,2-8,4	1137±96	22±12	273±21	5,3±0,6	992±54
Limite para lançamento	5,0- 9,0 ^a	-	75 ^b	-	-	200 ^c

Notas: FAU = Unidade de Atenuação da Formazina; Limite máximo de lançamento permitido pelas Resoluções do CONAMA (a) n° 430/2011, Art. 16 (BRASIL, 2011), (b) n° 357/2005, Art.15 (BRASIL, 2005) e (c) Limite máximo de lançamento permitido pela Resolução CEMA n° 070/2009, anexo 07 (PARANÁ, 2009).

Verifica-se na Tabela 15 que o processo de ozonização catalítica com ZnO elevou levemente o pH inicial do lixiviado, provavelmente devido à degradação de ácidos graxos voláteis que reduzem a concentração de íons H⁺ na massa líquida (FERRAZ, 2010).

Figura 22 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após 30 minutos de tratamento com O_3/ZnO , sob diferentes valores de pH e concentrações de ZnO.



Por meio da Figura 22, observa-se que o processo de ozonização catalítica com ZnO foi eficiente para remoção de cor aparente e verdadeira, turbidez e compostos que absorvem em 254 nm, com resultados inferiores para remoção de matéria orgânica, independentemente do pH inicial do lixiviado. Observa-se ainda, que a variação na concentração de catalisador pouco influenciou na eficiência do processo, para um mesmo valor de pH inicial.

Verifica-se ainda que, no geral, a ozonização catalítica com ZnO forneceu maiores remoções dos parâmetros avaliados, quando comparada à ozonização convencional e à ozonização catalítica com TiO_2 , sobretudo para a DQO, que alcançou maiores remoções quando o processo de ozonização com ZnO era iniciado em pH 1,0 ou pH bruto. A vantagem apresentada pelo processo operado com ZnO, em relação ao processo operado com TiO_2 , pode ser devido à sua maior área superficial e volume de poros e, portanto, sítios ativos mais disponíveis e favoráveis à decomposição do ozônio em radicais ($\bullet OH$), resultando em maior oxidação do material orgânico.

No processo de ozonização catalítica com ZnO iniciado em pH 1,0, a concentração de catalisador influenciou apenas na remoção de DQO, em que a

maior concentração de ZnO levou à maior remoção de matéria orgânica. Também foi possível verificar que a maior remoção de cor aparente ocorreu quando a ozonização catalítica com ZnO era realizada em pH 1,0. Isso provavelmente aconteceu porque quando o pH do lixiviado era corrigido, observava-se a descoloração do efluente e precipitação de material sólido, provavelmente composto por ácidos húmicos, que precipitam em $\text{pH} < 2,0$.

A ozonização catalítica com ZnO iniciada em pH 4,3 forneceu, no geral, menores remoções de todos os parâmetros, que quando iniciada em pH 1,0, independentemente da concentração de catalisador, e foi mais eficiente que a ozonização em pH 4,0 e que a ozonização catalítica com TiO_2 em pH 4,0, apenas na remoção de cor aparente e turbidez. Para os demais parâmetros observou-se remoções semelhantes.

Não se verifica, no processo de ozonização catalítica com ZnO iniciado em pH bruto, uma influência da concentração de catalisador na remoção da maioria dos parâmetros avaliados, exceção feita à remoção de DQO, que no processo operado com a menor concentração de catalisador, alcançou o valor de 15 pontos percentuais mais elevado. Ao se comparar com o processo operado com o TiO_2 em pH bruto, verifica-se que o processo com ZnO foi mais eficiente.

Esses resultados permitem afirmar que o processo catalítico O_3/ZnO se apresenta como promissor para a degradação do lixiviado.

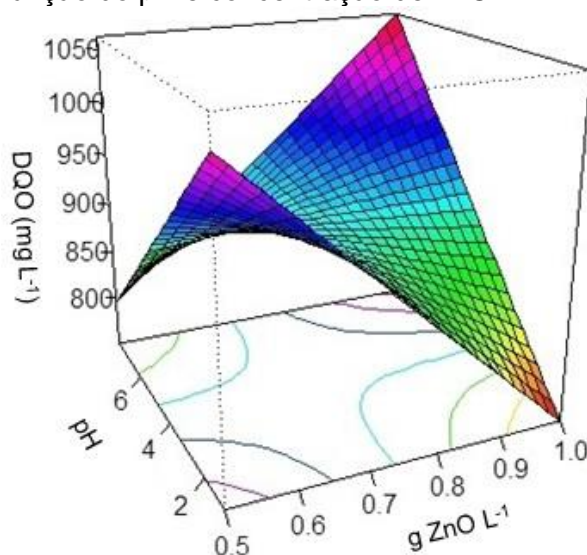
A análise de variância (ANOVA), realizada por meio do *software* R, utilizando a DQO como parâmetro de resposta, indicou que o pH foi significativo na remoção de DQO ao nível de 5% (Tabela 16). Sendo assim, foi aplicando o teste de Tukey para comparação das médias e verificar qual valor de pH forneceu menor DQO final. O teste indicou que a ozonização catalítica com ZnO em pH 4,3 não apresentou diferença significativa na remoção de DQO, independentemente da concentração de catalisador utilizada e que as menores concentrações de DQO final foram obtidas semelhantemente pelos processos: $\text{O}_3 + 1,0 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH 1,0 e $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH Bruto. Estas respostas podem ser visualizadas na Tabela 16 e na Figura 23, em que os dois extremos mais baixos ilustram o comportamento dos dois processos que apresentaram a menor concentração final de DQO. Sendo assim, por motivos técnicos e econômicos, optou-se por seguir os experimentos utilizando a menor concentração de catalisador e iniciando-os com o lixiviado em pH Bruto.

Tabela 16 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x2 para o tratamento com ozonização catalítica com ZnO

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)		
pH		p-valor = 0,0117** (significativo a 5%)
Concentração de ZnO		p-valor = 0,8774 (não significativo)
Interação pH x Concentração de ZnO		p-valor = 0,0131 (significativo a 5%)
TESTE DE TUKEY PARA pH A 5% DE SIGNIFICÂNCIA		
pH		Média de DQO (mg L ⁻¹)
1,0		810,0 a
4,3		1071,5 b
Bruto		848,5 a
TESTE DE TUKEY PARA INTERAÇÃO pH x CONCENTRAÇÃO DE ZnO A 5% DE SIGNIFICÂNCIA		
pH	Conc. ZnO (mg L ⁻¹)	Média de DQO (mg L ⁻¹)
1,0	0,5	941 a
	1,0	679 b
4,3	0,5	1099 c
	1,0	1044 c
Bruto	0,5	705 b
	1,0	992 a

Notas: ** = significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). Médias que apresentam letras iguais não se diferem estatisticamente.

Figura 23 – Superfície de resposta da concentração de matéria orgânica (DQO) no lixiviado após tratamento com O₃/ZnO, em função do pH e concentração de ZnO.



6.3.3.4 Considerações sobre os processos de tratamentos

A partir das remoções obtidas, foi possível verificar que os POA de ozonização, ozonização catalítica com TiO_2 e ozonização catalítica com ZnO foram eficientes para a remoção de turbidez, compostos que absorvem em 254 nm e cor verdadeira, independentemente do pH inicial e da concentração de catalisador, com apenas 30 minutos de reação. Em todas as condições de oxidação, a cor verdadeira se apresentou abaixo do limite permitido pela legislação ambiental (BRASIL, 2005), mostrando a eficiência do ozônio na descoloração do lixiviado.

Observou-se que o processo catalítico com ZnO mostrou-se mais eficiente que os outros processos testados, para a remoção de todos os parâmetros avaliados, com maiores remoções com o processo iniciado em pH 1,0 e em pH bruto.

Comparando-se os processos testados, verifica-se que os três processos de ozonização foram mais eficientes quando operados em pH ácido e em pH bruto. Com relação aos processos catalíticos, observou-se que os tratamentos desenvolvidos com TiO_2 não sofreram influência da concentração de catalisador e que aqueles processos desenvolvidos com ZnO foram mais eficientes com a menor concentração de catalisador.

Sendo assim, verificou-se a necessidade de realização de um novo planejamento experimental, descrito na seção 5.4.3, em que foram fixadas as concentrações dos catalisadores TiO_2 e ZnO , sendo os experimentos realizados em diferentes condições de pH e maior tempo de reação, a fim de se obter uma maior remoção de matéria orgânica, uma vez que a DQO final ainda estava elevada. Os resultados do novo planejamento são apresentados a seguir.

6.4 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS A PARTIR DE MASSA FIXA DE CATALISADOR – AVALIAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE pH E TEMPO DE REAÇÃO

6.4.1 Caracterização do lixiviado

Para a realização dessa etapa, uma nova caracterização do lixiviado foi realizada, devido à grande variabilidade desse efluente.

A Tabela 17 apresenta o resultado dessa caracterização. As médias e os desvios padrão foram determinados a partir do resultado de dados obtidos em três coletas.

Tabela 17 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Média \pm Desvio Padrão

Parâmetro	Lixiviado Bruto
pH	7,0 – 7,5
Cor aparente (mg PtCo L ⁻¹)	2500 \pm 661
Cor verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	393 \pm 74
Turbidez (FAU)	347 \pm 123
UV-Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	4,600 \pm 0,515
DQO (mg L ⁻¹)	2177 \pm 522

Nota: FAU = Unidade de Atenuação da Formazina.

A nova caracterização confirmou a grande variabilidade de composição do lixiviado. Verifica-se na Tabela 17 características do lixiviado diferentes daquelas do lixiviado coletado anteriormente, o que corrobora que, de fato, as características desse efluente variam consideravelmente, em função da época do ano e muito provavelmente, do tipo de resíduo aterrado.

Por meio da Tabela 17, é possível observar que o pH se encontrava na faixa neutra e de acordo com a faixa entre 5,0 e 9,0, estabelecida pela Resolução do CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011) para lançamento de efluentes. Considerando que em pH ácido ocorre a solubilização de metais, a faixa de pH em que o lixiviado se encontra é extremamente interessante, sob o ponto de vista dos processos de tratamento propostos.

Os compostos aromáticos foram identificados em uma concentração relativamente alta. Este pode ser um problema ao tratamento de efluentes, pois,

segundo Zhang et al. (2013), muitas das substâncias absorvidas em comprimento de onda 254 nm são refratárias ao tratamento biológico.

A coloração escura apresentada pelo lixiviado é um forte indicativo da presença de substâncias húmicas e de sólidos dissolvidos. Além disso, a elevada cor é uma preocupação ambiental e pode influenciar em processos de tratamentos, sobretudo biológicos, por dificultar a penetração de luz no meio e inibir a fotossíntese.

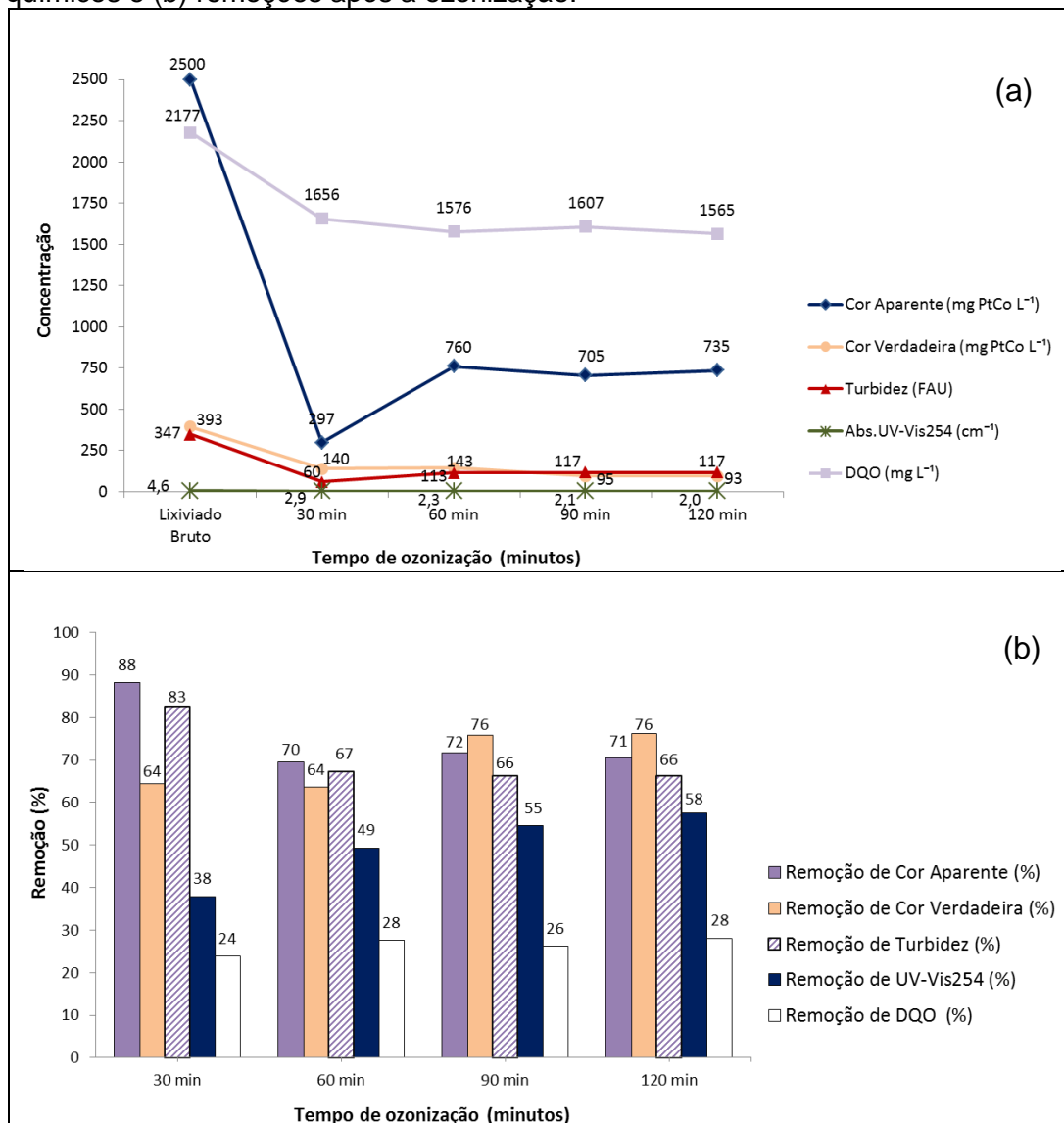
O valor de DQO detectado indica o elevado teor de matéria orgânica presente no lixiviado e, juntamente com as demais características apresentadas, demonstram a necessidade de seu tratamento por processos que se mostrem eficazes para a descoloração do lixiviado e degradação do material orgânico.

6.4.2 Tratamento do lixiviado

6.4.2.1 Ozonização

O comportamento do lixiviado submetido à 120 minutos de ozonização, sob diferentes condições de pH inicial (pH 3,0, 5,0 e bruto), é apresentado nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente. Os valores dos parâmetros físico-químicos se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

Figura 24 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.



Por meio da Figura 24, é possível verificar que, em pH 3,0, as maiores remoções ocorreram nos primeiros 30 minutos de ozonização e que, com o aumento do tempo de reação, e do contato do efluente com o ozônio, as remoções ocorreram mais lentamente. Tal fato pode ser decorrente da rápida decomposição do ozônio na fase inicial, seguida de uma segunda fase de decomposição mais lenta (ALMEIDA; ASSALIM; ROSA, 2004).

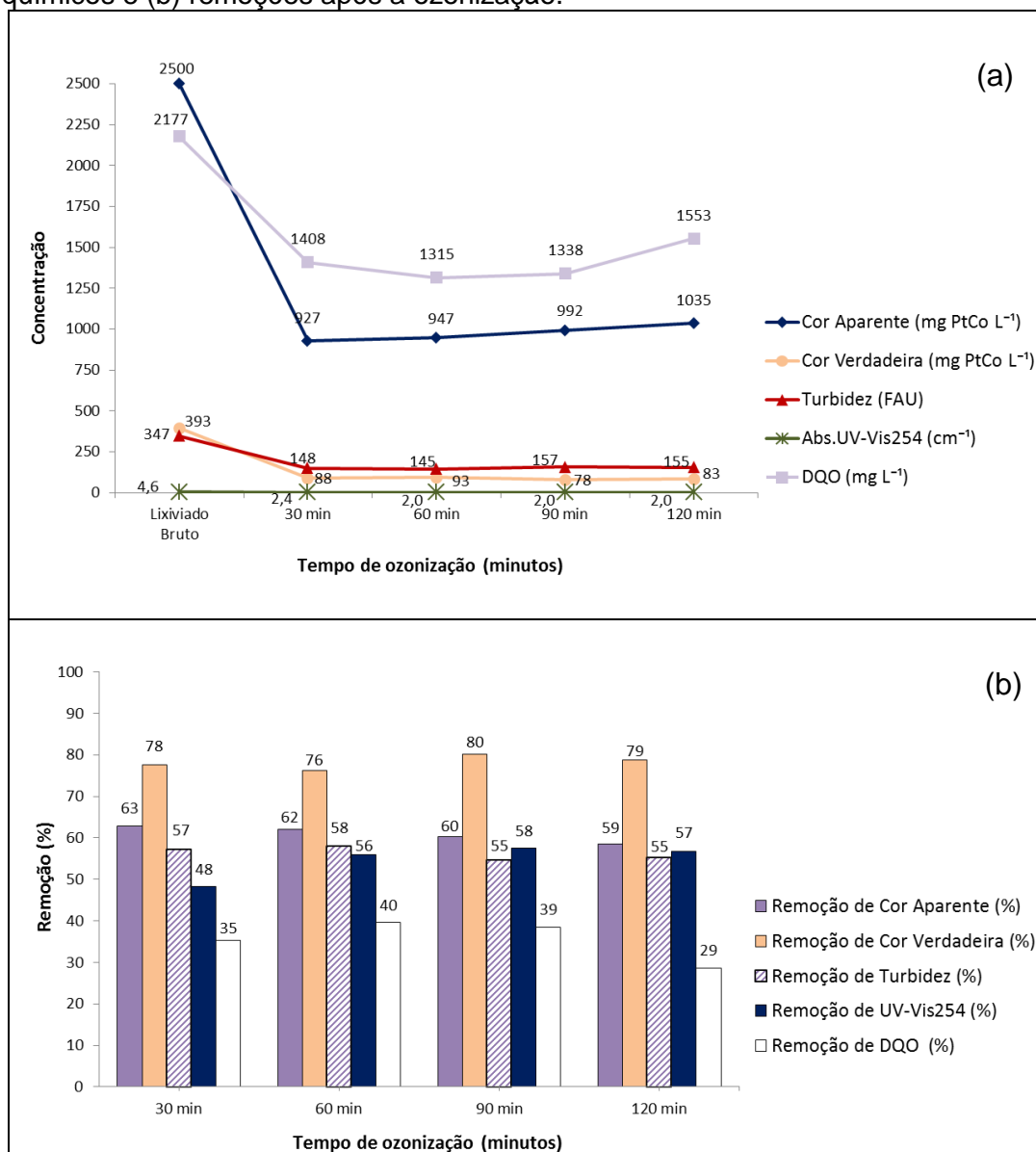
A rápida redução de cor e DQO no tempo inicial pode ter ocorrido devido à presença de compostos de fácil oxidação que, quando ozonizados produziram compostos mais lentamente oxidáveis pelo ozônio.

Verifica-se que o aumento do tempo de contato não levou a um aumento significativo das remoções dos parâmetros avaliados, muito provavelmente devido à formação de compostos mais refratários à oxidação durante o desenvolvimento do processo de ozonização.

Observa-se que, ao longo do tempo de ozonização em pH 3,0, houve um aumento na concentração de cor aparente do lixiviado, possivelmente decorrente da formação de produtos de degradação, que conferiram cor ao lixiviado.

Pode-se considerar que a ozonização em pH 3,0 não se mostrou eficiente para a remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados, sobretudo para a remoção de matéria orgânica (DQO), possivelmente devido ao processo ter ocorrido predominantemente pelo mecanismo direto e os radicais ($\bullet\text{OH}$) não terem sido eficientemente gerados durante o processo.

Figura 25 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.



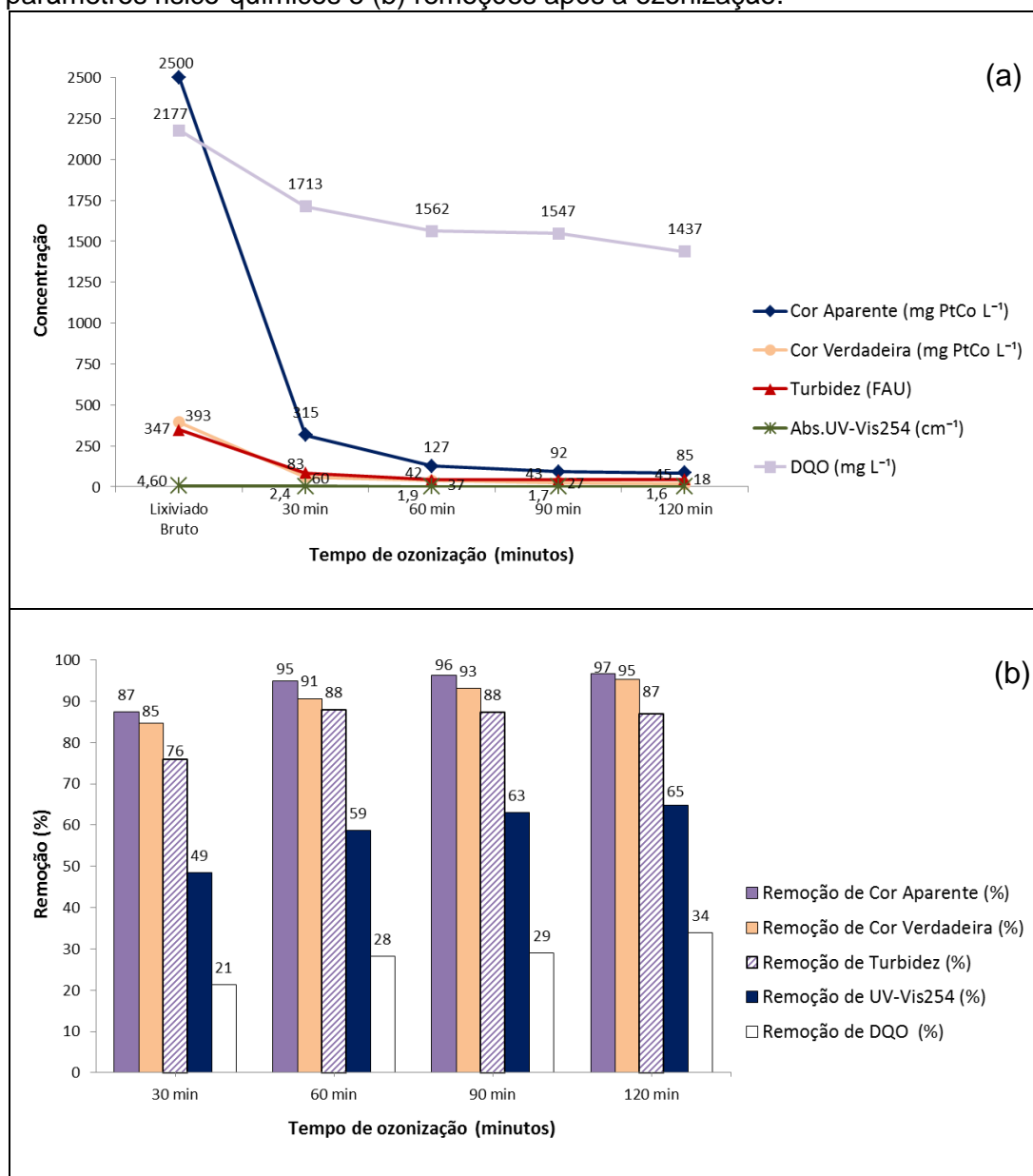
Observa-se, na Figura 25, que o aumento do tempo de reação do processo de ozonização em pH 5,0 não promoveu significativo aumento na remoção dos parâmetros avaliados, sobretudo para a DQO, visto que as maiores e mais significativas reduções ocorreram nos primeiros 30 minutos de ozonização.

Possivelmente, os compostos mais facilmente oxidáveis pelo ozônio, como os compostos aromáticos, foram degradados no início do processo, resultando em compostos de estrutura molecular menos complexa, porém mais lentamente oxidáveis pelo processo oxidativo.

Verifica-se que, no geral, a ozonização em pH 5,0 forneceu menor remoção para a maioria dos parâmetros, quando comparado ao processo iniciado em pH 3,0, independentemente do tempo de reação, com exceção à DQO, em que o processo em pH 5,0 apresentou sensível vantagem em sua remoção.

No contexto geral, pode-se considerar que a ozonização em pH 5,0 não apresentou eficiente remoção dos parâmetros físico-químicos, que viabilize a execução do processo nesta condição de pH inicial.

Figura 26 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização.



Por meio da Figura 26, é possível verificar que a ozonização iniciada em pH bruto apresentou elevada remoção para a maioria dos parâmetros analisados, exceto para a DQO, independentemente do tempo de reação, e as mais significativas reduções ocorreram no início do processo oxidativo.

Verifica-se ainda que a remoção de DQO pela ozonização em pH bruto foi baixa e semelhante àquela alcançada em pH 3,0 e que, na condição de pH bruto, a ozonização necessitou de maior tempo de reação para alcançar a mesma remoção de DQO obtida pelo processo iniciado em pH 5,0. Em pH bruto ou muito ácido (3,0), a DQO foi mais lentamente removida, possivelmente, nestas condições, a ozonização requeira maior tempo de contato para degradação da matéria orgânica do lixiviado.

A cor do lixiviado foi eficientemente removida pela ozonização em pH bruto, apresentando-se abaixo do limite estabelecido pela legislação ambiental (BRASIL, 2005), já no início do processo. Possivelmente a descoloração ocorreu devido à oxidação de compostos com caráter aromático, que são preferencialmente oxidados pelo ozônio e pelos radicais ($\bullet\text{OH}$), o que é de extrema importância, visto que tais compostos normalmente possuem cadeias longas e de difícil remoção por tratamento biológico convencional.

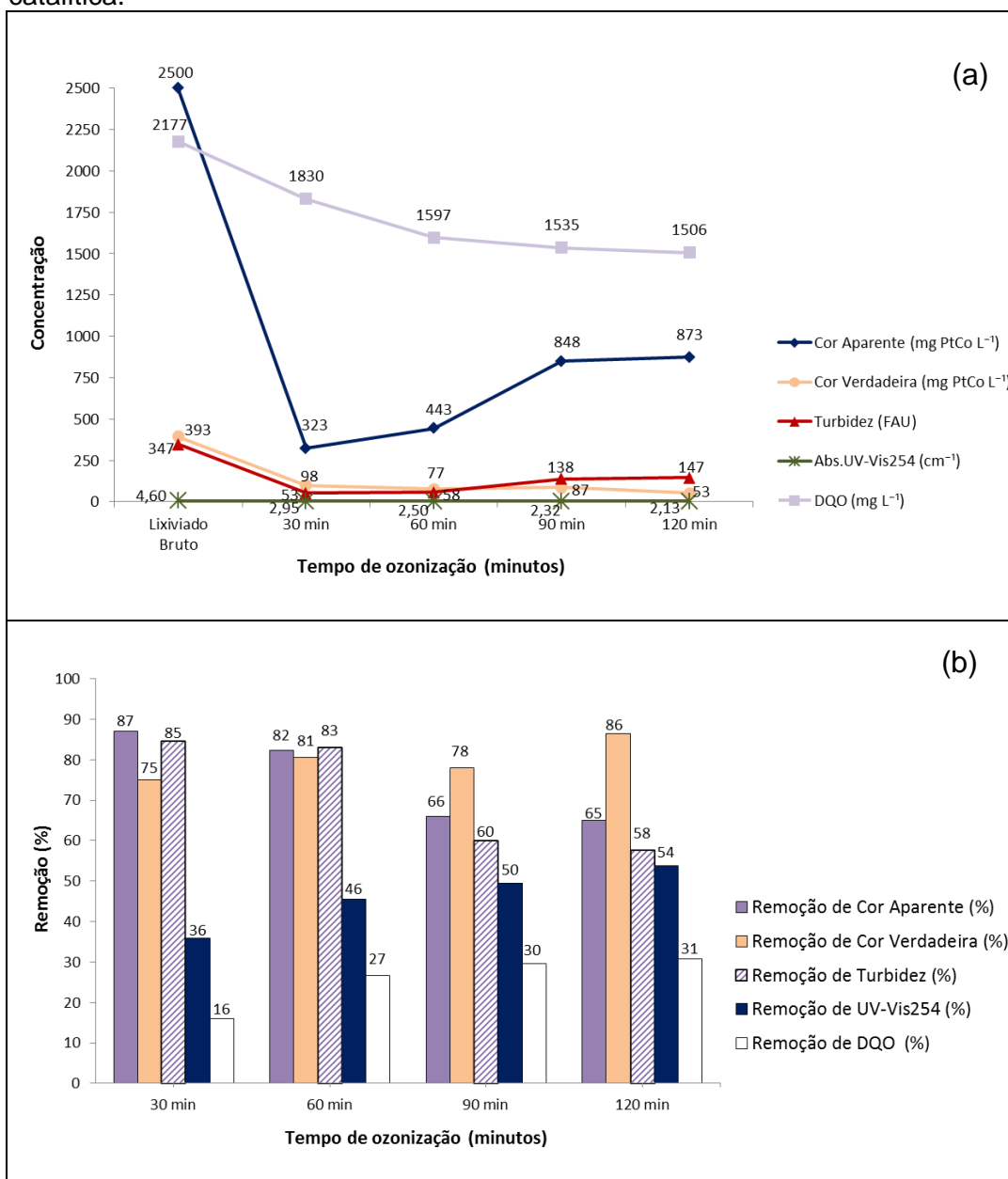
Considerando que, em condições ácidas, a degradação dos compostos se dá pelo ozônio molecular e, em condições alcalinas, pelo radical ($\bullet\text{OH}$), pode-se verificar que no processo de ozonização iniciado em pH bruto, ambos os mecanismos de reação direta e indireta contribuíram para a degradação dos poluentes.

Considera-se ainda que, no geral, o processo de ozonização em pH bruto (entre 7,0 e 7,5) foi mais eficiente que o processo iniciado em pH 3,0 e 5,0 para a remoção da maioria dos parâmetros avaliados, independentemente do tempo de reação. Esta eficiência pode ser decorrente do mecanismo de decomposição do ozônio, que ocorre mais rapidamente em solução com pH próximo da neutralidade, podendo ter favorecido a remoção dos poluentes do lixiviado (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

6.4.2.2 O₃/TiO₂

As Figuras 27, 28 e 29, a seguir, apresentam o comportamento do lixiviado submetido à ozonização catalítica com concentração de 0,5 g TiO₂ L⁻¹, ao longo de 120 minutos de reação e sob diferentes condições de pH inicial (pH 3,0, pH 5,0 e pH bruto). Os valores dos parâmetros físico-químicos se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

Figura 27 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com 0,5 g TiO₂ L⁻¹ em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



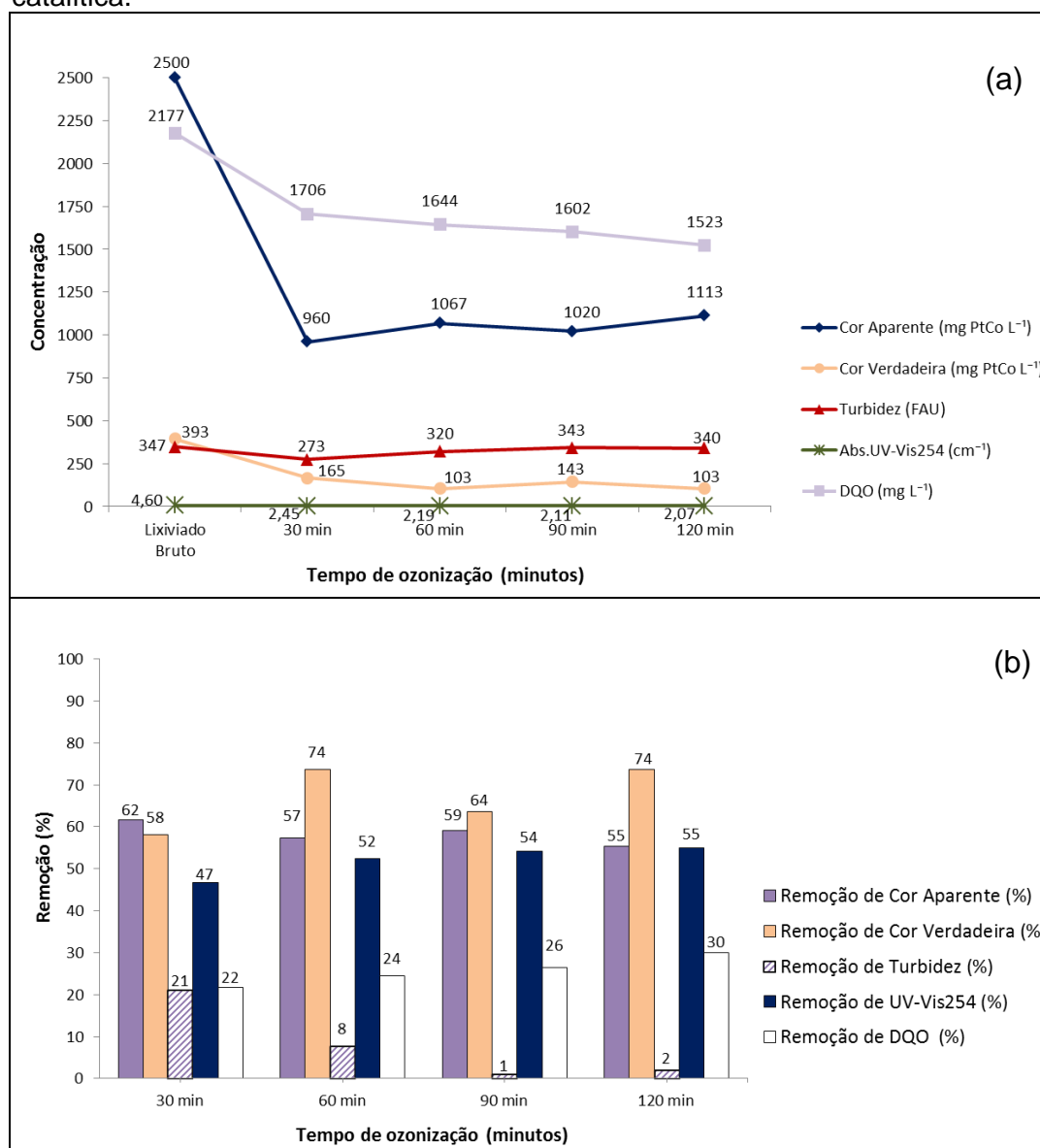
Por meio da Figura 27, verifica-se que, no geral, o aumento no tempo de reação do processo de ozonização catalítica com TiO_2 em pH 3,0 não favoreceu significativamente a remoção dos compostos presentes no lixiviado, inviabilizando o aumento do tempo de contato nestas condições operacionais.

No contexto geral, a ozonização catalítica com TiO_2 em pH 3,0 foi eficiente apenas para a descoloração do lixiviado e redução do teor de turbidez, sobretudo no início do processo, e o processo catalítico não apresentou elevada remoção para os demais parâmetros avaliados.

Ao longo do tempo de reação, observa-se um considerável aumento na cor aparente do lixiviado submetido ao processo de ozonização catalítica com TiO_2 em pH 3,0, o mesmo comportamento observado no processo de ozonização em pH 3,0. Provavelmente a oxidação do lixiviado nesta condição de pH inicial favoreceu a formação de compostos responsáveis pela sua coloração.

Observa-se ainda que, independentemente do tempo de reação, a ozonização catalítica com TiO_2 em pH 3,0 não foi mais eficiente que a ozonização em mesmo pH, indicando que, nestas condições operacionais, o processo catalítico não permitiu a mineralização dos poluentes orgânicos do lixiviado em estudo.

Figura 28 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



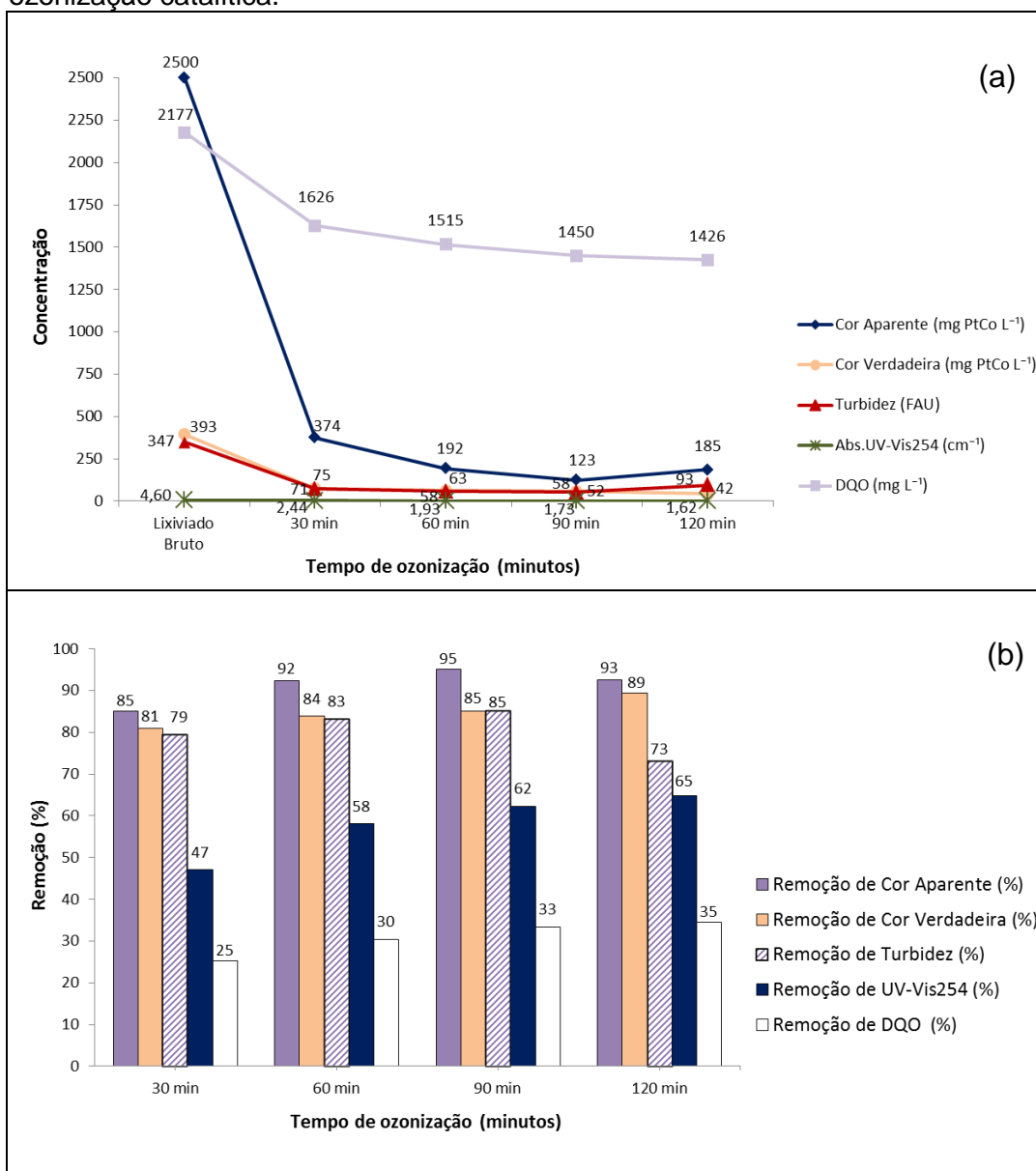
Observa-se, na Figura 28, que a ozonização catalítica com TiO_2 iniciada em pH 5,0 apresentou baixa eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados em relação aos demais tratamentos apresentados, sobretudo para a remoção de turbidez e de DQO, independentemente do tempo de reação. Possivelmente, em pH 5,0, ocorreu maior formação de compostos dificilmente oxidáveis pelo processo catalítico, resultando em uma menor eficiência deste processo.

Os aumentos de cor aparente e de turbidez verificados ao longo do tempo de reação podem ser decorrentes de materiais suspensos, formados durante o

processo catalítico, ou ainda, pela possível formação de compostos durante a oxidação, que foram responsáveis por conferir cor ao lixiviado.

Observa-se ainda que o processo de ozonização catalítica com TiO_2 em pH 5,0 forneceu remoções muito inferiores àquela iniciada em pH 3,0 e à ozonização iniciada em pH 5,0, indicando que o processo catalítico não aumentou o poder da oxidação em degradar os poluentes do lixiviado, nesta condição de pH inicial, inviabilizando sua aplicação ao lixiviado em estudo.

Figura 29 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



Por meio da Figura 29, verifica-se que a ozonização com TiO_2 em pH bruto, independentemente do tempo de reação, removeu consideravelmente a maioria dos parâmetros avaliados, exceção feita à DQO, em que foi pouco reduzida pelo processo catalítico.

A cor do lixiviado foi eficientemente removida pelo processo catalítico ainda no tempo inicial de reação, em que apresentou uma concentração de cor verdadeira abaixo do limite estabelecido pela legislação vigente (BRASIL, 2005).

Verifica-se um sensível aumento de turbidez no maior tempo de reação, que pode ser decorrente da formação de materiais suspensos durante o processo catalítico.

Observa-se que a ozonização com TiO_2 em pH bruto apresentou remoções semelhantes à ozonização em pH bruto, exceto para a DQO, que foi sensivelmente melhor removida pelo processo catalítico.

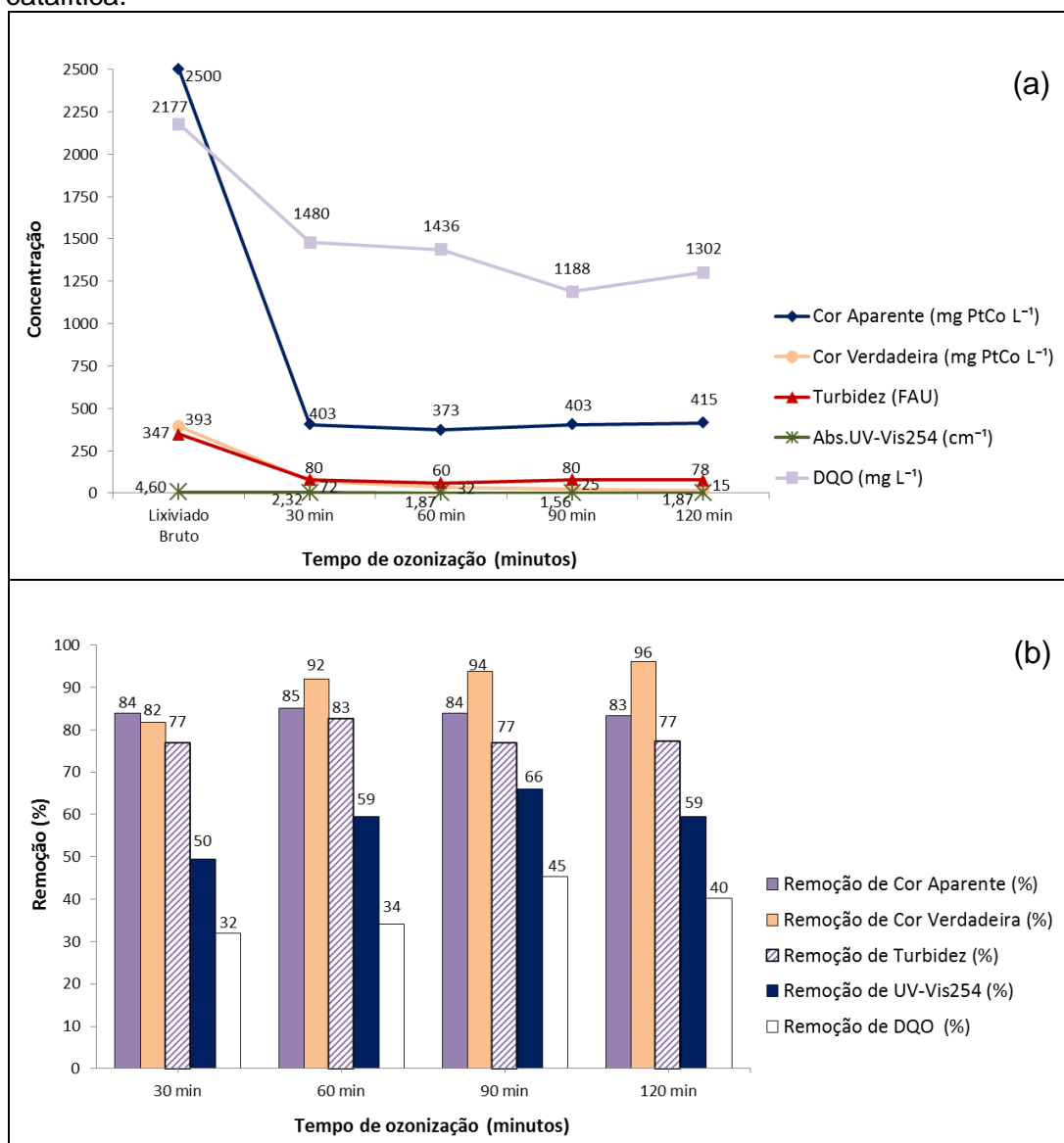
No geral, a ozonização catalítica com TiO_2 em pH bruto foi mais eficiente que o processo iniciado em pH 5,0, apresentando maior remoção para todos os parâmetros avaliados. Porém, o processo catalítico iniciado em pH bruto forneceu remoções semelhantes ao processo em pH 3,0, para a maioria dos parâmetros, exceção feita à DQO e aos compostos aromáticos (UV-Vis_{254}), nos quais resultaram em uma concentração ligeiramente menor àquela em que o lixiviado era submetido à oxidação catalítica em pH bruto. Este resultado é desejável, visto que não haveria a necessidade de correção do pH inicial do lixiviado para o seu tratamento pelo processo catalítico com TiO_2 .

Comparando o processo catalítico com TiO_2 , nas diferentes condições de pH inicial, verifica-se que as maiores remoções de todos os parâmetros foram alcançadas quando o processo era iniciado em pH bruto, permitindo observar que o sistema catalítico O_3/TiO_2 foi muito eficaz a um pH próximo do pH_{PCZ} ($\text{pH}_{\text{PCZ TiO}_2} = 7,6$). Considerando que em pH neutro a oxidação dos compostos se dá pelos mecanismos diretos e indiretos, provavelmente os radicais ($\bullet\text{OH}$), formados durante o processo, contribuíram para a remoção do material orgânico. Além disso, segundo Gaya e Abdullah (2008), o excesso de H^+ , característico de soluções com pH muito baixo, pode ter contribuído para a redução na taxa oxidativa do TiO_2 em pH 3,0 e, sobretudo, em pH 5,0.

6.4.2.3 O₃/ZnO

O comportamento do lixiviado submetido ao processo de ozonização catalítica com 0,5 g ZnO L⁻¹, durante 120 minutos de reação, sob diferentes condições de pH inicial (pH 3,0, pH 5,0 e pH bruto), é apresentado nas Figuras 30, 31 e 32, respectivamente. Os valores dos parâmetros se referem às médias obtidas a partir da realização de três réplicas dos ensaios.

Figura 30 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com 0,5 g ZnO L⁻¹ em pH 3,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



Por meio da Figura 30, verifica-se a ozonização catalítica com ZnO em pH 3,0 também apresentou remoções mais significativas dos parâmetros ainda no início do processo, assim como a ozonização e a ozonização catalítica com TiO₂. De acordo com Huang; Fang e Wang (2005) e Jung e Choi (2006), a baixa taxa de reação da segunda fase do sistema O₃/ZnO ocorre porque a maioria do O₃ é decomposto em (\bullet OH), pela ação do ZnO, e consumido rapidamente na primeira fase.

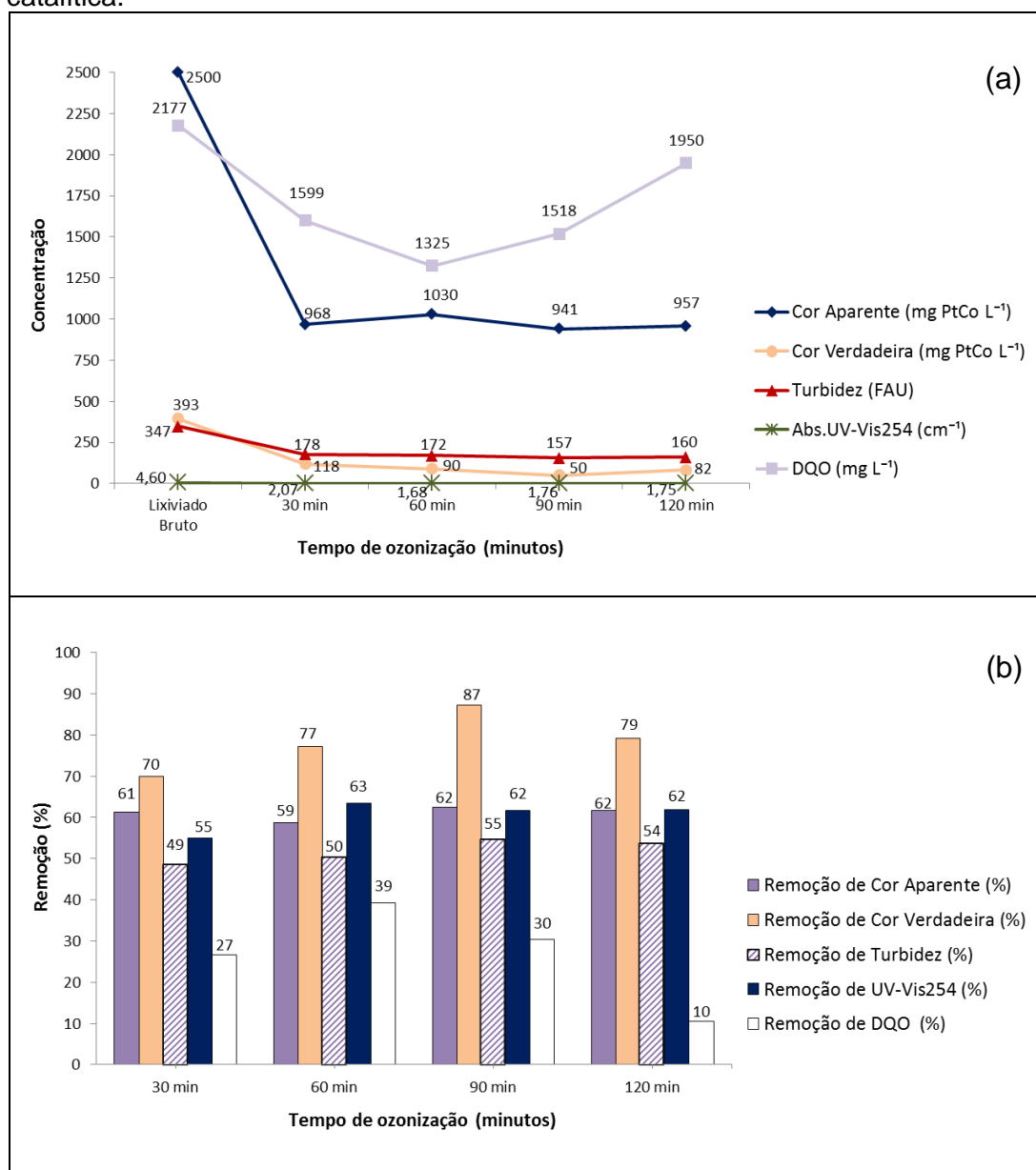
A ozonização catalítica com ZnO em pH 3,0 forneceu elevadas remoções de cor (aparente e verdadeira) e turbidez, sendo observada uma menor remoção de DQO e de compostos aromáticos.

Verifica-se uma oscilação na concentração de matéria orgânica (DQO) durante o tempo de reação. Provavelmente, ao longo do desenvolvimento do processo catalítico com ZnO em pH 3,0, compostos orgânicos complexos foram degradados em compostos de cadeias menores e mais simples, detectados pela análise de DQO.

Observa-se que o maior tempo de reação do processo catalítico torna-se dispensável, visto que o aumento do tempo não permitiu aumentos significativos nas remoções da maioria dos parâmetros avaliados, com exceção da cor verdadeira.

No geral, a ozonização catalítica com ZnO em pH 3,0 foi mais eficiente que os processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO₂, em mesmo pH, para a remoção de todos os parâmetros, sobretudo para a DQO, independentemente do tempo de reação.

Figura 31 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com 0,5 g ZnO L⁻¹ em pH 5,0: (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



A ozonização catalítica com ZnO em pH 5,0 também forneceu as maiores remoções no tempo inicial do processo oxidativo e se manteve praticamente constante ao longo do tempo de reação, não elevando significativamente as remoções dos parâmetros avaliados.

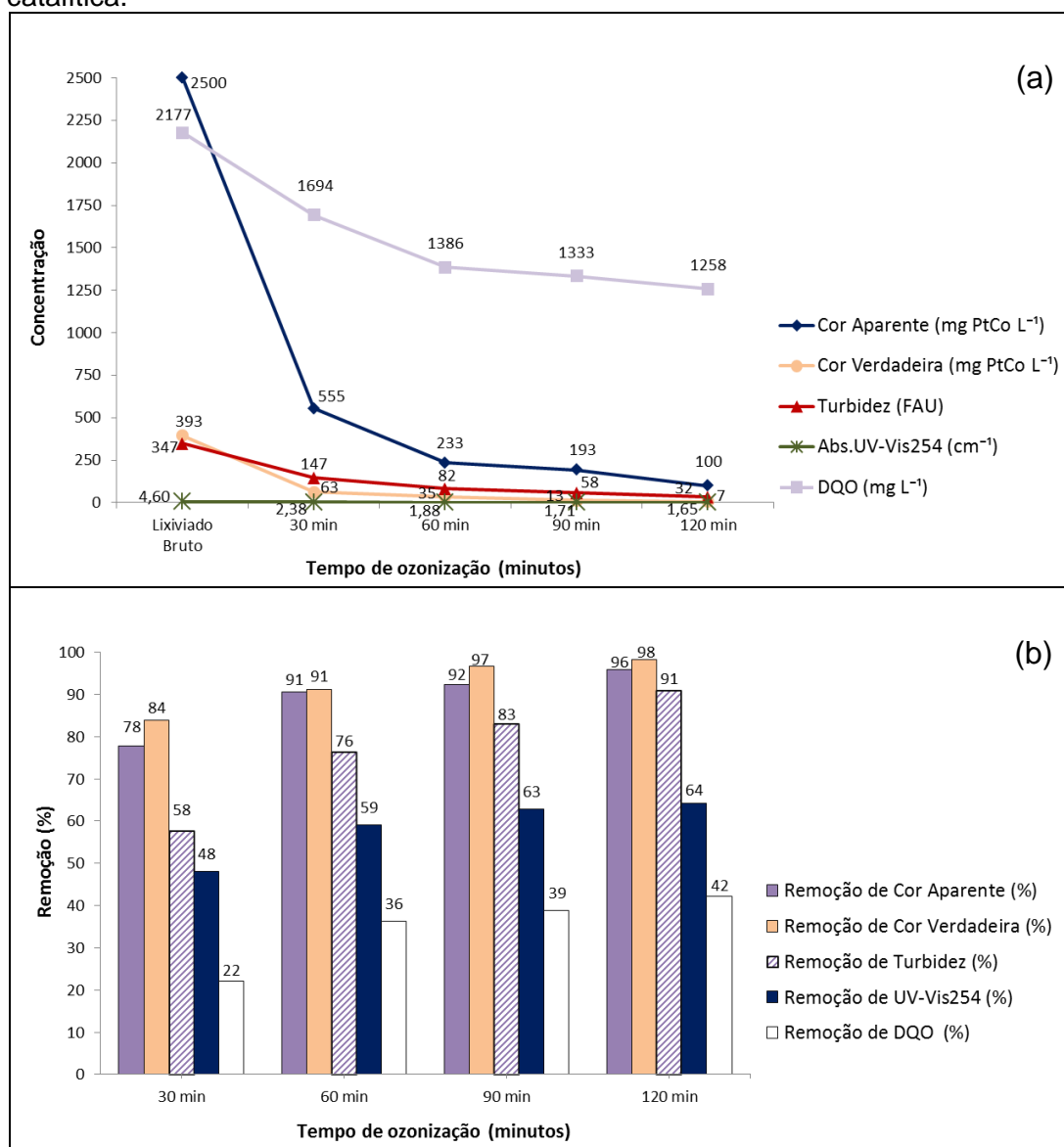
Observa-se na Figura 31 que, quando iniciada em pH 5,0, a ozonização catalítica com ZnO apresentou menores remoções de todos os parâmetros avaliados, comparadas ao mesmo processo iniciado em pH 3,0, independentemente do tempo de reação.

A ozonização catalítica com ZnO em pH 5,0, não foi mais eficiente que a ozonização em mesmo pH, evidenciando que o processo catalítico não favoreceu a remoção de cor, turbidez, compostos aromáticos e, sobretudo, matéria orgânica, nestas condições experimentais.

Em relação à ozonização catalítica com TiO₂ em pH 5,0, o processo catalítico com ZnO foi altamente mais eficiente, independentemente do tempo de reação oxidativa, sobretudo para a remoção de matéria orgânica e turbidez.

Porém, verifica-se que a ozonização catalítica com ZnO em pH 5,0 não foi eficiente para remoção de matéria orgânica, pois ao longo do tempo de reação, ocorreu um elevado aumento na DQO, que pode ser decorrente da possível formação de compostos inibidores do processo que consomem o radical (\bullet OH) gerado durante a reação, ou ainda, pela presença de compostos recalcitrantes que, provavelmente, não foram degradados ou transformados em produtos menos complexos nestas condições reacionais.

Figura 32 – Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR durante 120 minutos de ozonização catalítica com $0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto (7,0 – 7,5): (a) concentrações dos parâmetros físico-químicos e (b) remoções após a ozonização catalítica.



A ozonização catalítica com ZnO iniciada em pH bruto, forneceu elevadas remoções de cor e turbidez e consideráveis remoções de compostos aromáticos e de matéria orgânica.

Observa-se na Figura 32 que, após 30 minutos de reação, maiores remoções dos parâmetros foram obtidas pelo processo O_3/ZnO e a cor do lixiviado já se apresentou abaixo do limite para lançamento de efluentes ($75 \text{ mg PtCo L}^{-1}$), evidenciando a eficiência da ozonização catalítica com ZnO iniciada em pH bruto ao tratamento do lixiviado em estudo.

No geral, o processo de ozonização com ZnO em pH bruto foi mais eficiente que o processo iniciado em pH 5,0 e semelhante àquele iniciado em pH 3,0, independentemente do tempo de reação. Contudo, o aumento no tempo de reação do processo catalítico com ZnO em pH bruto não elevou significativamente a remoção dos parâmetros, a ponto de viabilizar o aumento no tempo de contato nas condições testadas.

Ainda é possível observar que a ozonização com ZnO em pH bruto apresentou comportamento semelhante aos processos de ozonização e de ozonização catalítica com TiO₂ em mesmo pH, para a remoção de cor e de compostos aromáticos, porém o processo catalítico com ZnO foi mais eficiente que os processos supracitados para a remoção de matéria orgânica (DQO), independentemente do tempo de reação.

Sendo assim, verifica-se que o processo catalítico com ZnO foi mais eficiente quando iniciado em pH 3,0 ou pH bruto e se mostrou mais eficiente para a remoção de DQO em relação ao processo com TiO₂, independentemente do pH inicial e do tempo de reação. As melhores remoções alcançadas pela ozonização catalítica com ZnO podem ter ocorrido devido ao ZnO apresentar maior área específica, volume e diâmetro de poros que o TiO₂, resultando em maior disponibilidade de sítios ativos, que podem ter favorecido a geração de radicais (\bullet OH), levando à maior degradação de matéria orgânica do lixiviado.

6.4.2.4 Análise estatística

Os resultados obtidos pelos processos de ozonização, ozonização catalítica com TiO₂ e ozonização catalítica com ZnO, nas condições de pH 3,0, 5,0 e bruto, durante os tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos de reação, foram submetidos à análise de variância. Devido à variação de tempo de reação, foi necessário realizar a comparação conjunta entre todos os tratamentos e não separadamente, conforme apresentado nos processos anteriores (seção 6.3.3).

A análise de variância (ANOVA) indicou que as condições utilizadas não foram significativas para a remoção de DQO. Sendo assim, a remoção (%) de cor verdadeira foi utilizada como parâmetro resposta, uma vez que esta forneceu

informações mais significativas sobre as melhores condições de pH e tempo de reação. A Tabela 18 apresenta o resumo da análise ANOVA realizada.

Tabela 18 – Análise de variância referente ao planejamento fatorial 3x3 para o tratamento com ozonização, ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)							
Tempo (min)	pH	Tratamentos (O_3 , O_3/TiO_2 , O_3/ZnO)		Interação pH x Tratamento			
30	p-valor = 0,0982* (significativo a 10%)	p-valor = 0,3935 (não significativo)		p-valor = 0,3291 (não significativo)			
60	p-valor = 0,0987* (significativo a 10%)	p-valor = 0,1537 (não significativo)		p-valor = 0,2401 (não significativo)			
90	p-valor = 0,0574* (significativo a 10%)	p-valor = 0,0183** (significativo a 5%)		p-valor = 0,6846 (não significativo)			
120	p-valor = 0,0643* (significativo a 10%)	p-valor = 0,2999 (não significativo)		p-valor = 0,8095 (não significativo)			
TESTE LSD PARA pH A 10% DE SIGNIFICÂNCIA							
Tempo (min)	pH	O_3		$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$		$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$	
			Remoção (%)	pH	Remoção (%)	pH	Remoção (%)
30	3		64,41 b	3	75,00 ab	3	81,78 a
	5		77,54 ab	5	58,05 b	5	69,92 a
	Bruto		84,75 a	Bruto	80,93 a	Bruto	83,90 a
60	3		63,56 b	3	80,51 a	3	91,95 a
	5		76,27 ab	5	73,73 a	5	77,12 a
	Bruto		90,68 a	Bruto	83,90 a	Bruto	91,10 a
90	3		75,85 a	3	77,97 ab	3	93,64 a
	5		80,08 a	5	63,56 b	5	87,29 a
	Bruto		93,22 a	Bruto	85,17 a	Bruto	96,61 a
TESTE LSD PARA TRATAMENTO A 5% DE SIGNIFICÂNCIA							
90				pH 3	pH 5	pH bruto	
		O_3		77,64 a	65,35 b	92,63 a	
		$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$		96,96 a	80,55 ab	85,48 a	
		$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$		93,96 a	88,12 a	96,04 a	
TESTE LSD PARA pH A 10% DE SIGNIFICÂNCIA							
120		pH	Remoção (%)				
		3	86,41 ab				
		5	78,24 b				
		Bruto	94,05 a				

Notas: * = significativo ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0,1$); ** = significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$). Médias que apresentam letras iguais não se diferem estatisticamente.

A avaliação da análise ANOVA indicou que houve interação entre tratamento e tempo a 5% de significância. Sendo assim, a comparação das médias e verificação da maior remoção de cor verdadeira, dentro de cada tempo de reação, foi realizada por meio do teste de LSD (diferença mínima significativa), uma vez que o teste de Tukey não apresentou significância. Este teste indicou que, a partir de 90

minutos de tratamento, não há ganho de remoção que compense o aumento do tempo de ozonização para 120 minutos (Figura 33), e que o processo desenvolvido em pH bruto apresentou maiores remoções de cor verdadeira, comportamento semelhante ao processo desenvolvido em pH 3,0 (Figura 34).

Figura 33 – Gráfico de interação de médias entre tratamento e tempo.

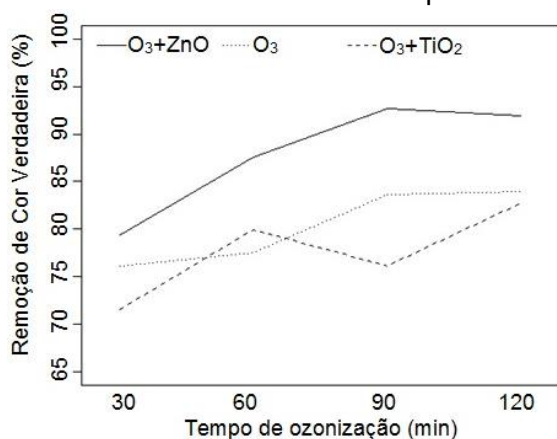
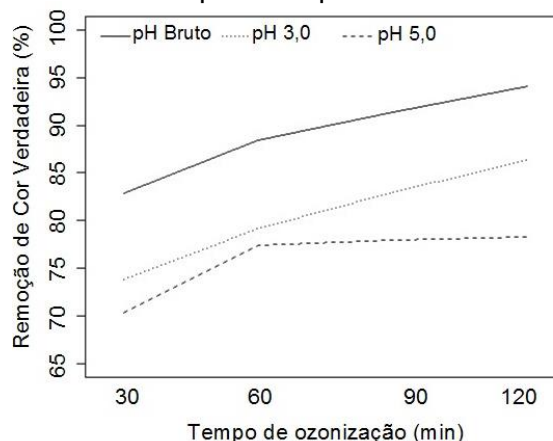
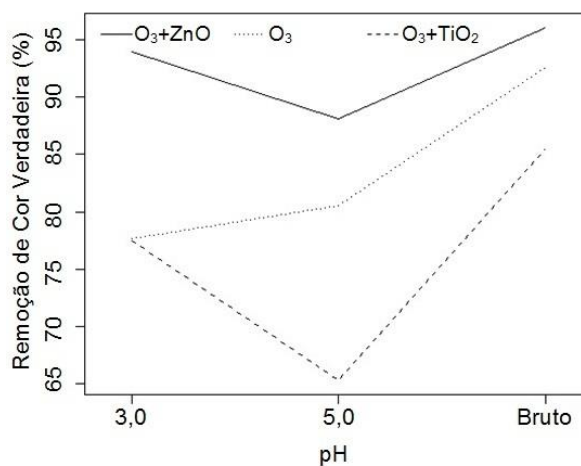


Figura 34 – Gráfico de interação de médias entre pH e tempo.



Após a obtenção das melhores condições de tempo de reação e de pH inicial, quais sejam, tempo de reação de 90 minutos e de pH bruto, foi realizado o teste LSD para comparação de médias a fim de se verificar o comportamento dos processos de ozonização, ozonização catalítica com TiO₂ e ozonização catalítica com ZnO, em relação ao pH inicial, no tempo de 90 minutos (Figura 35).

Figura 35 – Gráfico de interação de médias entre tratamento e pH, no tempo de 90 minutos.



A análise das médias pelo teste LSD a 10% de significância indicou que, para 90 minutos, o processo catalítico $O_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ apresentou maior remoção de cor verdadeira quando iniciada com o lixiviado em pH bruto, e que esse comportamento foi semelhante estatisticamente ao processo desenvolvido em pH inicial 3,0. Já para a ozonização convencional e para o processo catalítico $O_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$, os valores de pH inicial não influenciaram no processo, ou seja, as remoções alcançadas não mostraram diferença significativa com a variação do pH inicial.

Sendo assim, decidiu-se pela continuação dos experimentos com o pH do lixiviado bruto (sem correção) e realização dos testes com 90 minutos de tempo de reação, tanto para o processo de ozonização convencional como para os processos de ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO .

6.4.1.1. Considerações sobre os processos de tratamentos

Foi possível verificar que, no geral, os processos de ozonização, ozonização catalítica com TiO_2 e ozonização catalítica com ZnO se mostraram mais eficientes para a remoção dos parâmetros avaliados, quando iniciados em pH 3,0 ou pH bruto, independentemente do tempo de reação, e que as menores eficiências foram obtidas pelos processos com pH inicial 5,0.

Observou-se ainda que, independentemente do pH inicial do lixiviado, o processo catalítico com ZnO apresentou maior remoção dos parâmetros avaliados, em relação à ozonização e à ozonização catalítica com TiO_2 .

Em função dos resultados obtidos nessa etapa, decidiu-se para a continuidade dos experimentos, pelo desenvolvimento dos tratamentos: processo de ozonização em pH bruto, processo de ozonização catalítica com $0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH bruto e processo de ozonização catalítica com $0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto, cujos resultados estão apresentados na seção 6.4.2.

Para melhor avaliação da eficiência apresentada pelos POA foi realizada uma caracterização mais completa do lixiviado bruto, apresentada a seguir.

6.4.3 Caracterização adicional do lixiviado bruto

Para se obter uma avaliação mais completa sobre as características do lixiviado, bem como dos processos de tratamento testados, procedeu-se uma análise a respeito da presença de substâncias húmicas (por meio da determinação do COD) e de compostos orgânicos (por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas), presentes na composição do lixiviado objeto do presente trabalho, de acordo com as metodologias apresentadas nos itens 5.4.2.1 e 5.4.2.2, respectivamente.

6.4.3.1 Quantificação de substâncias húmicas

Na Tabela 19 são mostrados os resultados referentes à quantificação de substâncias húmicas (SH), apresentados em termos de concentração e de percentual de SH, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos presentes no lixiviado bruto.

Tabela 19 – Concentração e percentual de substâncias húmicas presentes no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR

	COD (mg L ⁻¹)	Percentual de COD
Lixiviado Bruto	11360	
Substâncias húmicas (SH)	6424	57%
Ácidos húmicos (AH)	206	4%
Ácidos fúlvicos (AF)	6218	96%

Nota: COD = carbono orgânico dissolvido.

O percentual de SH no lixiviado bruto foi consideravelmente elevado, representando 57% da concentração total de carbono orgânico dissolvido (COD), podendo ser responsáveis, de forma significativa, pela recalcitrância do lixiviado.

Dentre as espécies de SH, quase a sua totalidade se deu pela fração de AF (96%), o que pode ser um indício de que o lixiviado é originário de aterro sanitário ainda não estabilizado, pois, segundo Artiola-Fortuny e Fuller (1982), os AF são predominantes em aterros sanitários jovens e sua concentração tende a ser reduzida com a idade do aterro.

As SH podem ser originárias dos resíduos orgânicos depositados no aterro, dentre os quais os praguicidas, e apresentam grande importância para a avaliação de implantação dos sistemas de tratamentos, devido às suas características

recalcitrantes, que dificultam a remoção da matéria orgânica de lixiviados por processos biológicos e por serem consideradas substâncias capturadoras dos radicais ($\bullet\text{OH}$) em processos oxidativos, reduzindo a eficiência do tratamento.

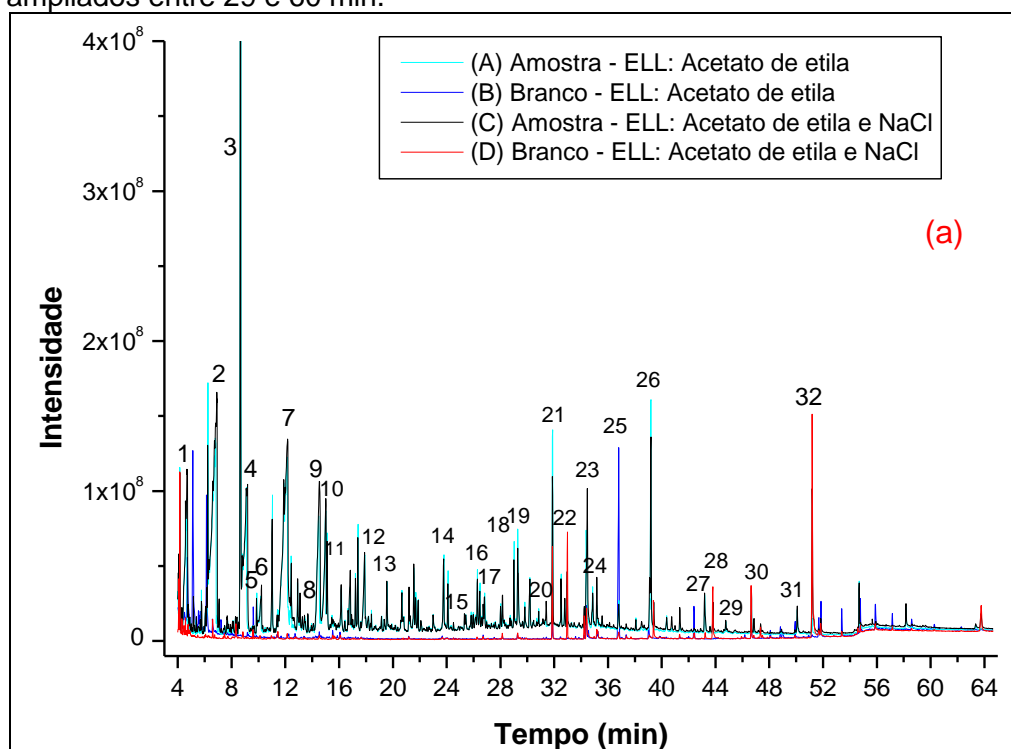
6.4.3.2 Identificação de compostos orgânicos

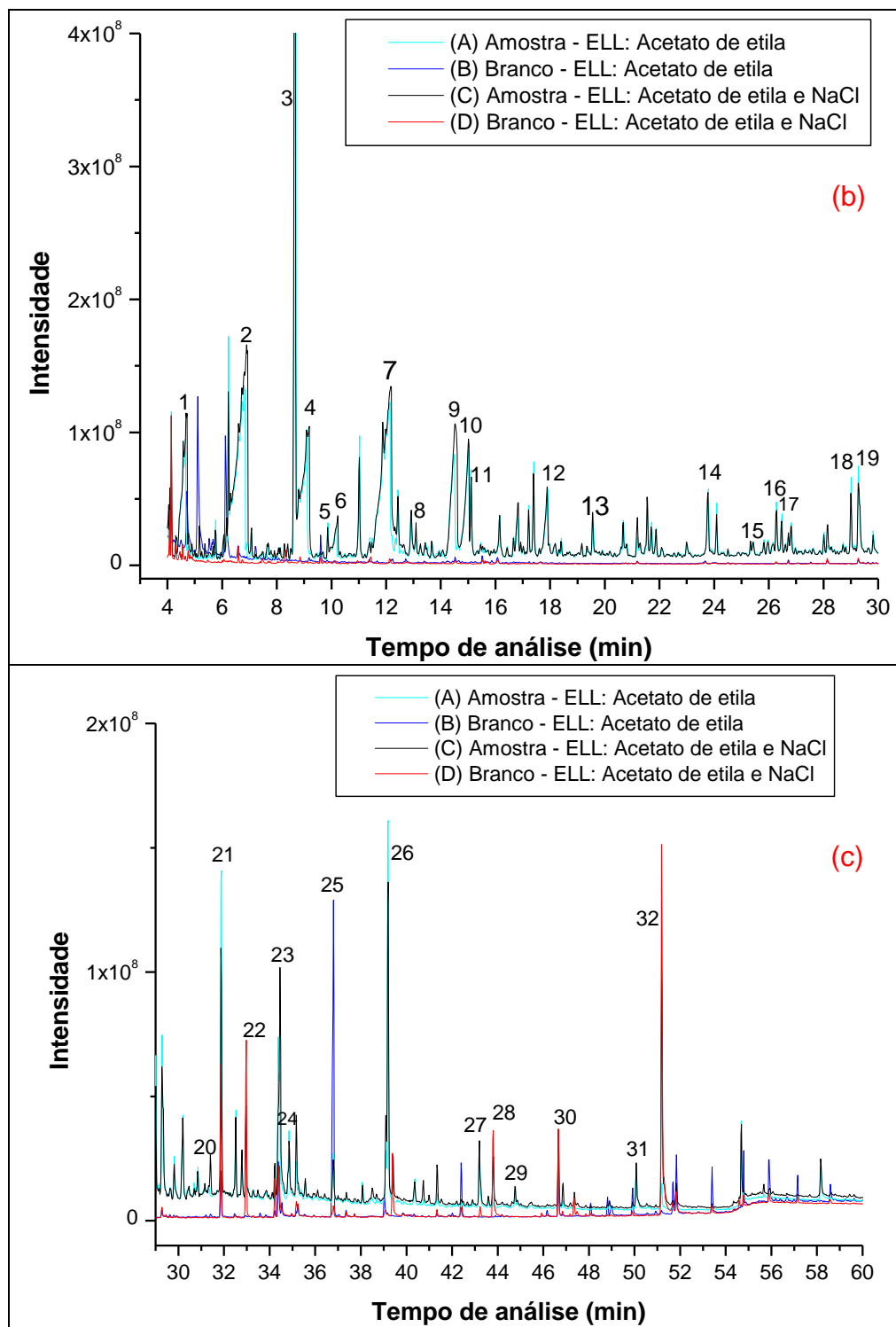
A realização da análise de CG-EM permitiu verificar a diversidade de compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário.

Em relação aos métodos de extração, foi observado que o método de extração líquido-líquido (ELL) foi eficiente na extração de um número relativamente grande de compostos orgânicos das amostras de lixiviado de aterro sanitário.

A ELL utilizando o solvente acetato de etila permitiu identificar 32 compostos, sendo que 06 deles também estavam presentes no branco, como pode ser verificado na Figura 36. Como o CG-EM é sensível a compostos voláteis, os compostos orgânicos identificados no branco podem ser originários dos processos de extração, bem como ser originários do ar ambiente.

Figura 36 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 4 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 4 e 30 min e (c) cromatogramas ampliados entre 29 e 60 min.



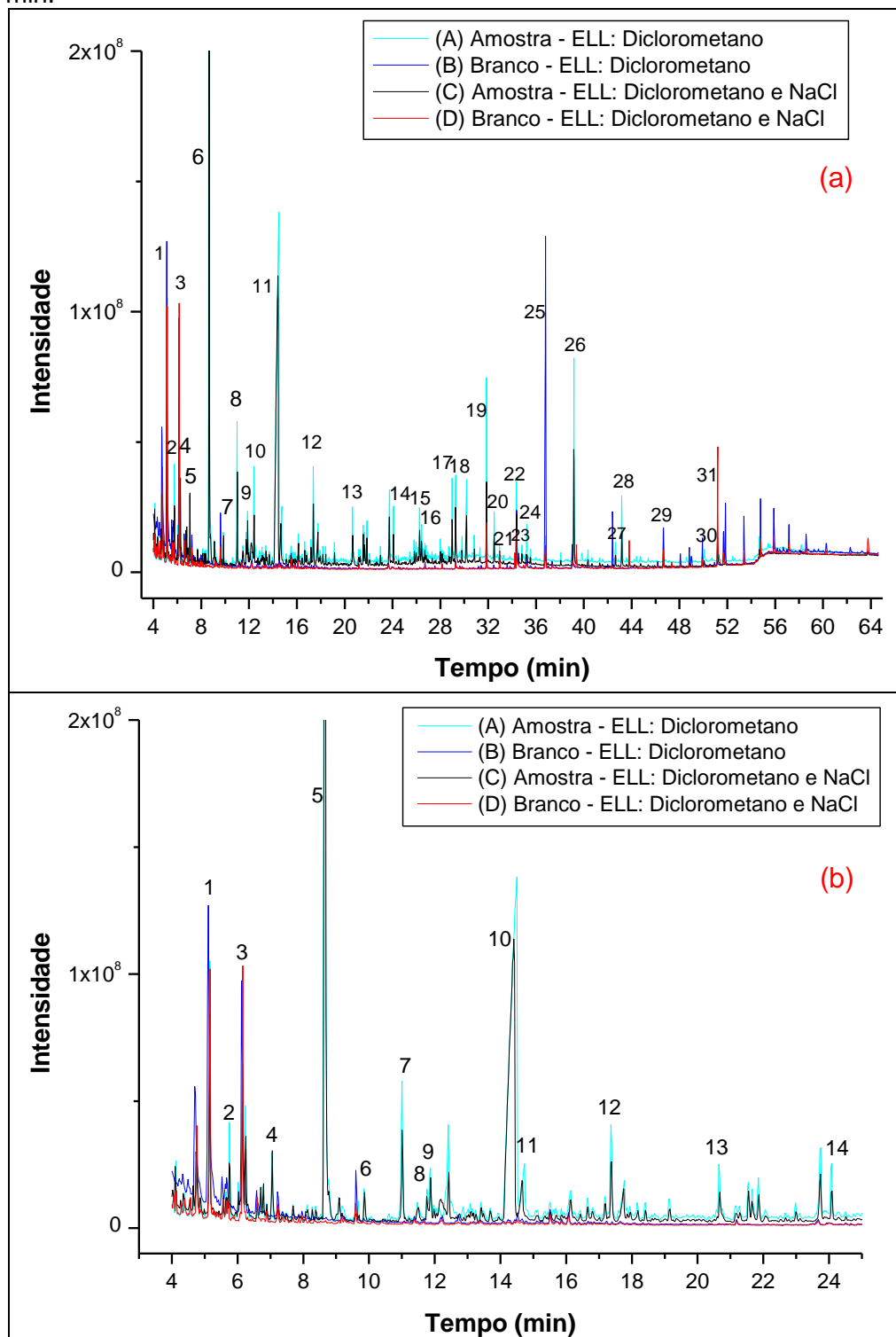


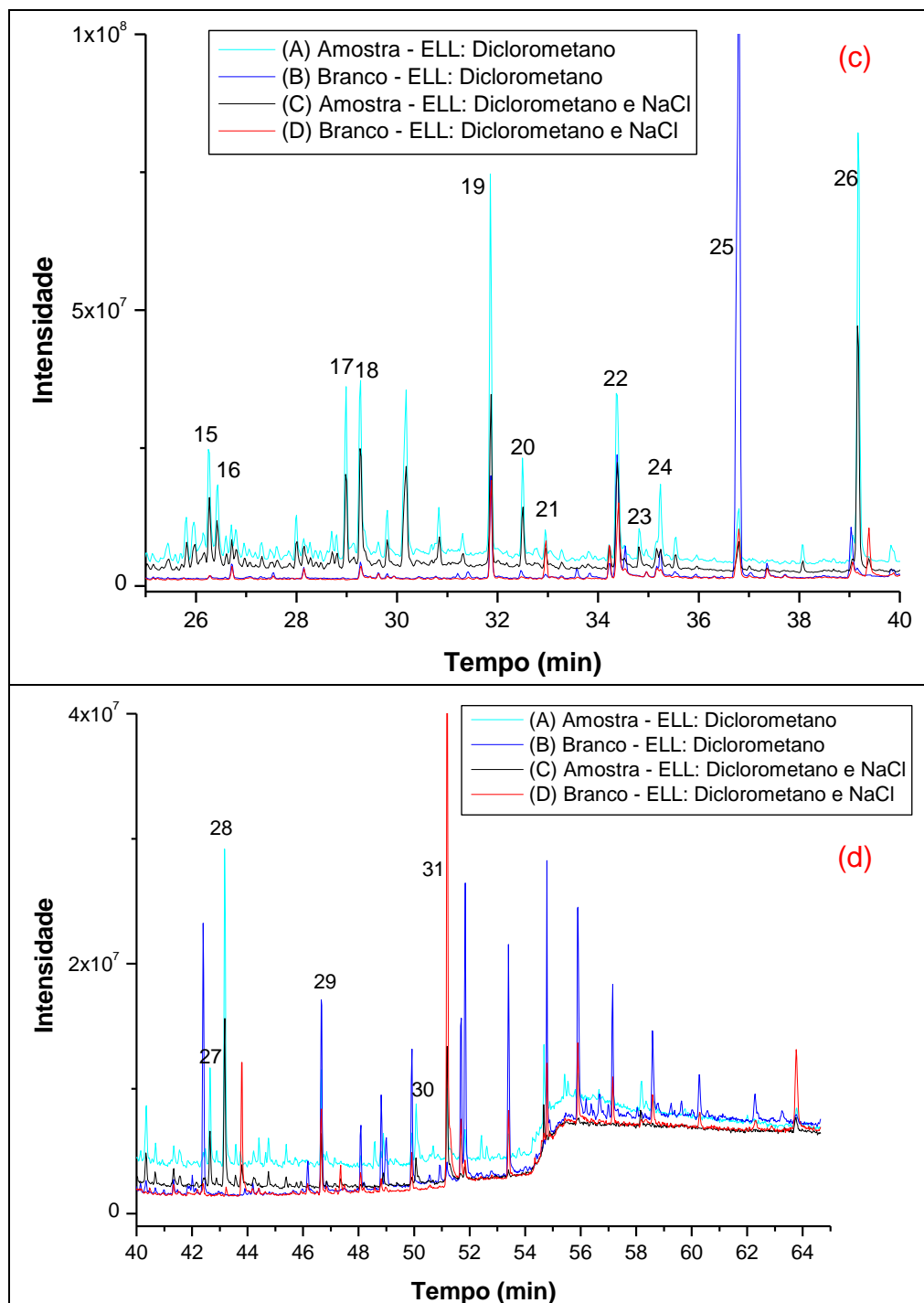
Notas: (A) e (C) amostra do lixiviado bruto com pH = 7,0. Os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela A.1 (Apêndice A).

A ELL com diclorometano permitiu identificar 31 compostos, sendo que 07 deles também apareceram no branco, como pode ser verificado na Figura 37. Portanto, observa-se que ambos os solventes utilizados foram similares na extração dos compostos orgânicos, identificando alguns compostos em comum, como pode

ser verificado por meio das Figuras 36 e 37. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$, encontrados pela biblioteca de espectros de massas NIST.

Figura 37 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com diclorometano: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 4 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 40 min e (d) cromatogramas ampliados entre 40 e 65 min.

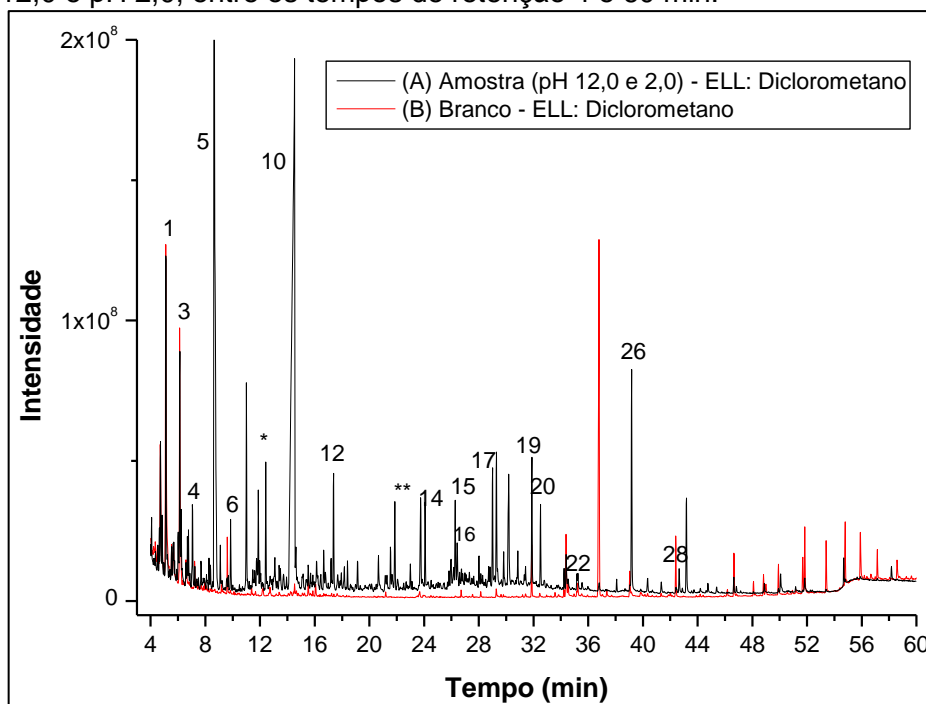




Notas: (A) e (C) amostra do lixiviado bruto com pH = 7,0. Os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela A.2 (Apêndice A).

A adição de NaCl não apresentou melhora significativa na extração. A ELL com pH do lixiviado alcalino (pH = 12,0) e posteriormente ácido (pH = 2,0) foi menos eficiente que com pH neutro (pH = 7,0), como apresentado na Figura 38.

Figura 38 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com diclorometano do (A) lixiviado bruto e (B) do branco, ambos a pH 12,0 e pH 2,0, entre os tempos de retenção 4 e 60 min.



Nota: os nomes dos compostos numerados se encontram na Tabela A.2 (Apêndice A).

A técnica CG-EM permitiu identificar diversos compostos orgânicos, pertencentes a variados grupamentos químicos, como ácidos carboxílicos, álcoois, amidas, aminas, cetonas, éter, fenóis, ftalatos, além dos herbicidas atrazina e hexazinona. Com isto, verifica-se a semelhança de tais classes de compostos em lixiviados de aterros sanitários, identificados e apresentados na literatura.

Os ácidos carboxílicos podem ser oriundos de conservantes de alimentos e fabricação de desinfetantes e, assim como álcoois e cetonas, são comumente identificados em lixiviados, formados pela degradação da matéria orgânica nos aterros e podem contribuir com a lixiviação de metais pesados dos resíduos e do solo para o lixiviado (NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001).

Os compostos alcoólicos podem ser provenientes de bebidas, perfumes e fermentação de açúcares. Já os ácidos graxos voláteis, como o ácido pentanoico (pico 1 da Figura 36) e o ácido hexanoico (pico 2 da Figura 36), são naturais de gorduras e óleos animais, comumente presentes em aterros sanitários (STRELAU, 2006; RIGOBELLO et al., 2015).

A atrazina (pico 18 da Figura 36 e pico 17 das Figuras 37 e 38) e o hexazinona (pico 27 da Figura 36 e pico 28 das Figuras 37 e 38) são herbicidas

utilizados em culturas de milho e cana-de-açúcar (RIGOBELLO et al., 2015). Ambas as culturas estão presentes em áreas do entorno do aterro sanitário de Maringá-PR que, juntamente com o descarte de embalagens e alimentos contaminados, podem ter contribuído para a sua presença no lixiviado. Yasuhara et al. (1997) e Baun et al. (2004) também identificaram atrazina e hexazinona em lixiviados de aterro sanitário.

Os fenóis identificados, como o bisfenol A (pico 26 das Figuras 36, 37 e 38) e o p-cresol (pico 3 da Figura 36, pico 6 da Figuras 37 e pico 5 da Figura 38), apresentaram elevada intensidade de picos. Tais compostos são utilizados para preservação da madeira e oriundos da produção de plásticos, resinas, corantes, praguicidas, detergentes, entre outros (YAMAMOTO et al., 2001; STRELAU, 2006; VIECELI et al., 2011). Os compostos fenólicos, assim como os praguicidas identificados, são persistentes no ambiente, possuem potencial tóxico e desregulador endócrino (BAUER; HERRMANN, 1997; VIECELI et al., 2011; TURKI et al., 2013; REIS, 2014; RIGOBELLO et al., 2015).

Os ftalatos podem ser provenientes de materiais plásticos diversos, resinas, tintas, praguicidas, entre outros. Apresentam difícil degradação microbiológica e podem lixiviar na presença de ácidos ou de altas temperaturas (ÖMAN; HYNNING, 1993; YASUHARA et al., 1997; NASCIMENTO FILHO et al., 2003; HE et al., 2009; TURKI et al., 2013). A maioria dos ftalatos identificados no lixiviado também estava presente no branco, podendo ser originários dos processos de extração. Porém o composto diisobutil éster ácido ftálico (pico 21 da Figura 36 e pico 19 da Figura 37) apresentou picos cromatográficos mais intensos no lixiviado, podendo ser um indicativo da sua presença neste efluente.

6.5 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO COM A MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR, VALOR DE pH E TEMPO DE REAÇÃO

6.5.1 Caracterização do lixiviado

Além das análises apresentadas na seção anterior, o lixiviado utilizado nessa etapa do processo foi também caracterizado em função das características descritas na seção 5.5.2 e o seu resultado está apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 – Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Limite para Lançamento
pH	6,9	5,0 – 9,0 ^a
Cor aparente (mg PtCo L ⁻¹)	4340	
Cor verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	460	75 ^b
Turbidez (NTU)	390	100 ^b
UV-Vis ₂₅₄ (cm ⁻¹)	4,94	-
DQO (mg L ⁻¹)	1629	200 ^c
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	534	50 ^c
Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (mg L ⁻¹)	6285	-
Nitrogênio amoniacal total (NAT) (mg L ⁻¹)	1824	20 ^a
Nitrito (NO ₂ ⁻) (mg L ⁻¹)	140	10 ^b
Nitrato (NO ₃ ⁻) (mg L ⁻¹)	44	1,0 ^b
Fósforo total (mg PO ₄ ⁻³ L ⁻¹)	0,06	0,05 ^b
DBO ₅ /P	8900/1	-
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	1520	-
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	125,5	-
SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	0,08	-
Substâncias húmicas (SH) (%COD)	74	-
Ácidos fúlvicos (AF) (%)	88	-
Ácidos húmicos (AH) (%)	12	-
Sólidos Totais (ST) (mg L ⁻¹)	6948	-
Sólidos Totais Fixos (STF) (mg L ⁻¹)	5646	-
Sólidos Totais Voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	1302	-
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg L ⁻¹)	214	-
Sólidos Suspensos Fixos (SSF) (mg L ⁻¹)	102	-
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (mg L ⁻¹)	112	-
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (mg L ⁻¹)	6734	500 ^b
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) (mg L ⁻¹)	5544	-
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) (mg L ⁻¹)	1190	-
Cádmio (Cd) (mg L ⁻¹)	ND	0,2 ^a
Chumbo (Pb) (mg L ⁻¹)	0,072	0,5 ^a
Manganês (Mn) (mg L ⁻¹)	3,342	1,0 ^a
Mercúrio (Hg) (mg L ⁻¹)	1,989	0,01 ^a
Níquel (Ni) (mg L ⁻¹)	0,071	2,0 ^a
Prata (Ag) (mg L ⁻¹)	0,007	0,1 ^a
Titânio (Ti) (mg L ⁻¹)	0,410	-
Zinco (Zn) (mg L ⁻¹)	0,081	5,0 ^a

Notas: NTU = Unidade Nefelométrica de Turbidez; ND = não detectado pelo limite do equipamento; Limite máximo de lançamento permitido pelas Resoluções do CONAMA (a) n° 430/2011, Art. 16 (BRASIL, 2011), (b) n° 357/2005, Art.15 (BRASIL, 2005) e (c) Limite máximo de lançamento permitido pela Resolução CEMA n° 070/2009, anexo 07 (PARANÁ, 2009).

É possível observar que o lixiviado utilizado nessa etapa do trabalho apresentava elevada coloração e concentração de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal total e substâncias húmicas, que indicam a necessidade de se realizar um tratamento avançado, combinado ou não com processos convencionais de tratamento, para a melhoria da sua qualidade antes de ser lançado em um corpo

receptor. Observa-se ainda que a maioria dos parâmetros físico-químicos do lixiviado encontra-se acima do limite estabelecido pelas legislações ambientais.

O pH (6,9) se manteve próximo da neutralidade e dentro da faixa estabelecida pela legislação ambiental. Este pH é considerado desejável, sob o ponto de vista dos processos de tratamentos testados, visto que elevados valores de pH permitem a incrustação de tubulações de tratamentos e pH ácidos são corrosivos e podem ser precursores de concentrações mais elevadas de alguns metais.

Observa-se que o lixiviado apresentou elevadas concentrações de cor aparente ($4340 \text{ mg PtCo L}^{-1}$) e verdadeira ($460 \text{ mg PtCo L}^{-1}$), estando bem acima da concentração máxima permitida pela Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005). A coloração escura do lixiviado é uma das características mais marcantes e importantes para avaliação do lixiviado, pois está associada à elevada presença de sólidos dissolvidos, manganês e substâncias húmicas.

Verifica-se ainda, que o lixiviado apresentava elevada turbidez (390 NTU), acima do limite estabelecido pela legislação, provavelmente devido à presença de sólidos suspensos, orgânicos ou não.

Como indicado pela análise de absorvância em 254 nm, o lixiviado não apresentou um elevado teor de compostos aromáticos. Sendo assim, a $SUVA_{254}$ também não foi elevada. O valor da $SUVA_{254}$ obtido indica a presença de compostos aromáticos e outros compostos orgânicos com estrutura muito mais complexa, os quais conferem alto teor de matéria orgânica ao lixiviado.

As substâncias húmicas são um dos responsáveis pela coloração escura de lixiviados. Foi observado um elevado percentual destas substâncias (74%) em relação à concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), indicando a presença de matéria orgânica recalcitrante no lixiviado. A predominância de ácidos fúlvicos (88%), em relação aos ácidos húmicos (12%), corrobora com a afirmação anterior de que o lixiviado seja originário de aterro sanitário jovem, segundo Artiola-Fortuny e Fuller (1982). Os AF possuem cadeias menores às do AH, predominantemente compostas por estruturas alifáticas e com maior teor de grupos hidroxila e carboxila (PACHECO, 2004; SLOBODA et al., 2009).

As concentrações de matéria orgânica, expressa pelos parâmetros DQO (1629 mg L^{-1}), DBO_5 (534 mg L^{-1}) e COD (6285 mg L^{-1}), foram consideravelmente elevadas. O maior valor de DQO em relação à DBO_5 indica a predominância de

matéria orgânica não biodegradável sobre a biodegradável, que pode levar à não indicação de um processo de tratamento único por meio da ação de microrganismos. A alta concentração de COD está também relacionada com a presença de substâncias húmicas (ARTIOLA-FORTUNY; FULLER, 1982; TONG et al., 2015).

Observa-se que o nitrogênio amoniacal (NAT) foi predominante em relação às outras formas de nitrogênio (nitrito e nitrato). Determinou-se concentração de nitrogênio amoniacal de 1824 mg L^{-1} , enquanto que as concentrações de nitrito e nitrato, determinadas no lixiviado foram 140 mg L^{-1} e 44 mg L^{-1} , respectivamente. A predominância do NAT, dentre as formas de nitrogênio, pode conferir toxicidade ao lixiviado, influenciar no desenvolvimento de espécies e levar à eutrofização de corpos receptores e torna o tratamento do lixiviado mais complexo, exigindo sua remoção antes de um possível pós-tratamento biológico. Segundo dados da literatura (CHU; CHEUNG; WONG, 1994), em lixiviados com idades entre 3 e 8 anos, a concentração média de NAT varia de 500 a 1500 mg L^{-1} e permanecem assim pelos próximos 50 anos.

A concentração de fósforo total ($0,06 \text{ mg PO}_4^{-3} \text{ L}^{-1}$) presente no lixiviado pode ser considerada relativamente baixa, porém apresentou-se levemente acima do limite para lançamento de efluentes. A razão DBO_5/P pode indicar a fase de decomposição dos resíduos no aterro. De acordo com Iwai (2005), razões maiores que 7000/1 em lixiviados, podem indicar que as deposições dos resíduos são recentes. Além disto, esta razão pode sugerir que o lixiviado em estudo possivelmente não seria eficientemente tratado se submetido aos processos biológicos, considerando a razão DBO_5/P proposta por Ehrig (1983), que sugere que valores acima de 100/1 inibem o tratamento biológico.

Com exceção do mercúrio e do manganês, os demais metais se apresentaram em concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente, provavelmente devido ao pH neutro que dificulta a sua solubilização, ou ainda, devido ao aterro não se encontrar mais na fase acidogênica de decomposição dos resíduos, fase em que ocorre maior concentração dos metais em lixiviados. O manganês, assim como o ferro, podem ser contribuintes da DQO do lixiviado.

Diversos estudos identificaram metais em lixiviados dentro do limite da legislação (BAUN; CHRISTENSEN, 2004; STRELAU, 2006; FERREIRA, 2010;

KALCIKOVÁ et al., 2012), porém, mesmo em baixas concentrações, eles podem ser bioacumulados e altamente tóxicos ao ambiente e aos seres vivos (LIMA; MERÇON, 2011). O mercúrio e o manganês são originários de resíduos comumente depositados incorretamente em aterros, como pilhas, lâmpadas e produtos farmacêuticos, e também podem estar presentes em praguicidas, que no presente trabalho foram identificados no lixiviado por CG-EM. O titânio e o fósforo são constituintes naturais de rochas e, como o aterro em estudo se encontra em área de uma pedreira, estes compostos podem ter sido lixiviados das rochas, vindo a fazer parte da composição do efluente.

As frações de sólidos encontradas foram predominantemente de sólidos dissolvidos, o que era esperado, visto que estão relacionados com a elevada coloração do lixiviado. Os sólidos fixos predominaram na fração dissolvida, enquanto que os sólidos voláteis predominaram na fração suspensa.

A alta concentração de sólidos totais fixos (STF), presente no lixiviado em estudo, pode ser um indicativo de sua elevada salinidade e pode apresentar efeito inibitório aos microrganismos, se o mesmo for tratado por meio de processo biológico, ou se lançado em corpo hídrico sem tratamento. A menor concentração de sólidos totais voláteis (STV) observada pode indicar que o lixiviado possui material orgânico de difícil tratamento biológico (CONTRERA, 2008; PASQUALINI, 2010). Além disso, a baixa relação SSV/SSF observada (1,09) pode indicar, segundo Moravia (2007), um baixo potencial de biodegradação do lixiviado, visto que os SSV representam a fração orgânica e podem estar associados à biomassa presente no lixiviado.

A condutividade elétrica está relacionada à concentração de substâncias iônicas dissolvidas em meio aquoso. O lixiviado apresentou uma condutividade de $125,5 \mu\text{S cm}^{-1}$, consideravelmente baixa quando comparada a dados da literatura (FLECK, 2003; LÔBO, 2006), possivelmente devido à presença de materiais orgânicos dissolvidos, como óleos, graxas, álcool e fenóis, que não apresentam capacidade de condução elétrica.

As características apresentadas pelo lixiviado coletado para o desenvolvimento dessa fase do trabalho, mesmo apresentando valores relativamente diferentes daqueles lixiviados coletados nas outras etapas, levam à mesma conclusão apresentada anteriormente, tanto em relação às características e

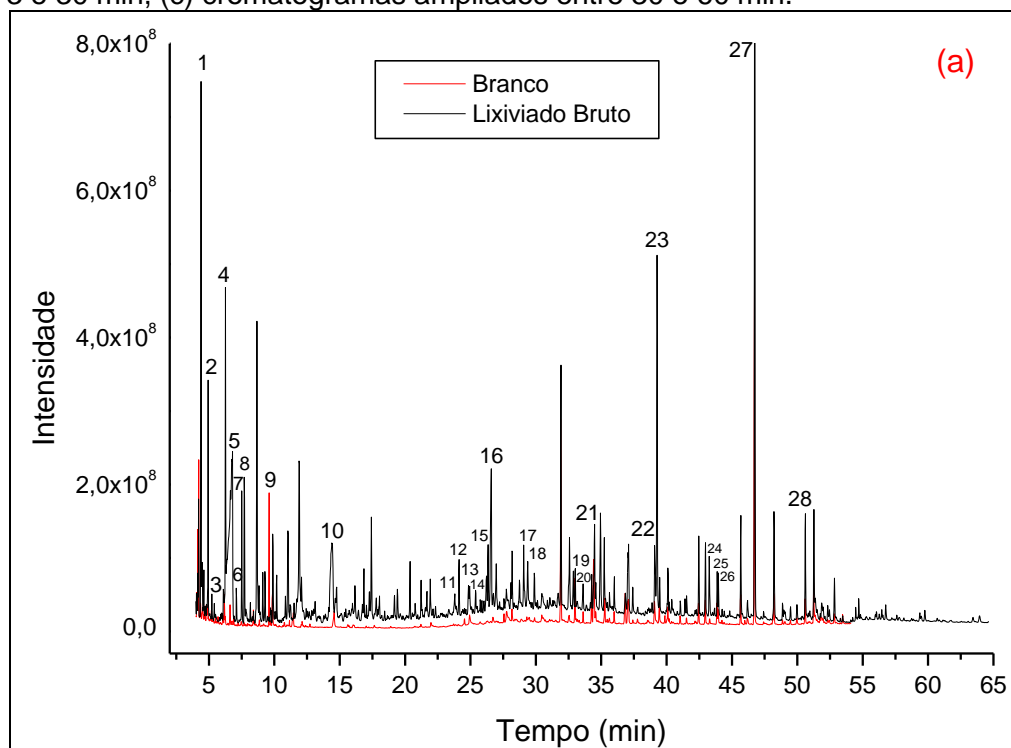
fase da degradação dos resíduos depositados, quanto às características do lixiviado que são determinantes para avaliação da necessidade e do tipo de tratamento a ser empregado.

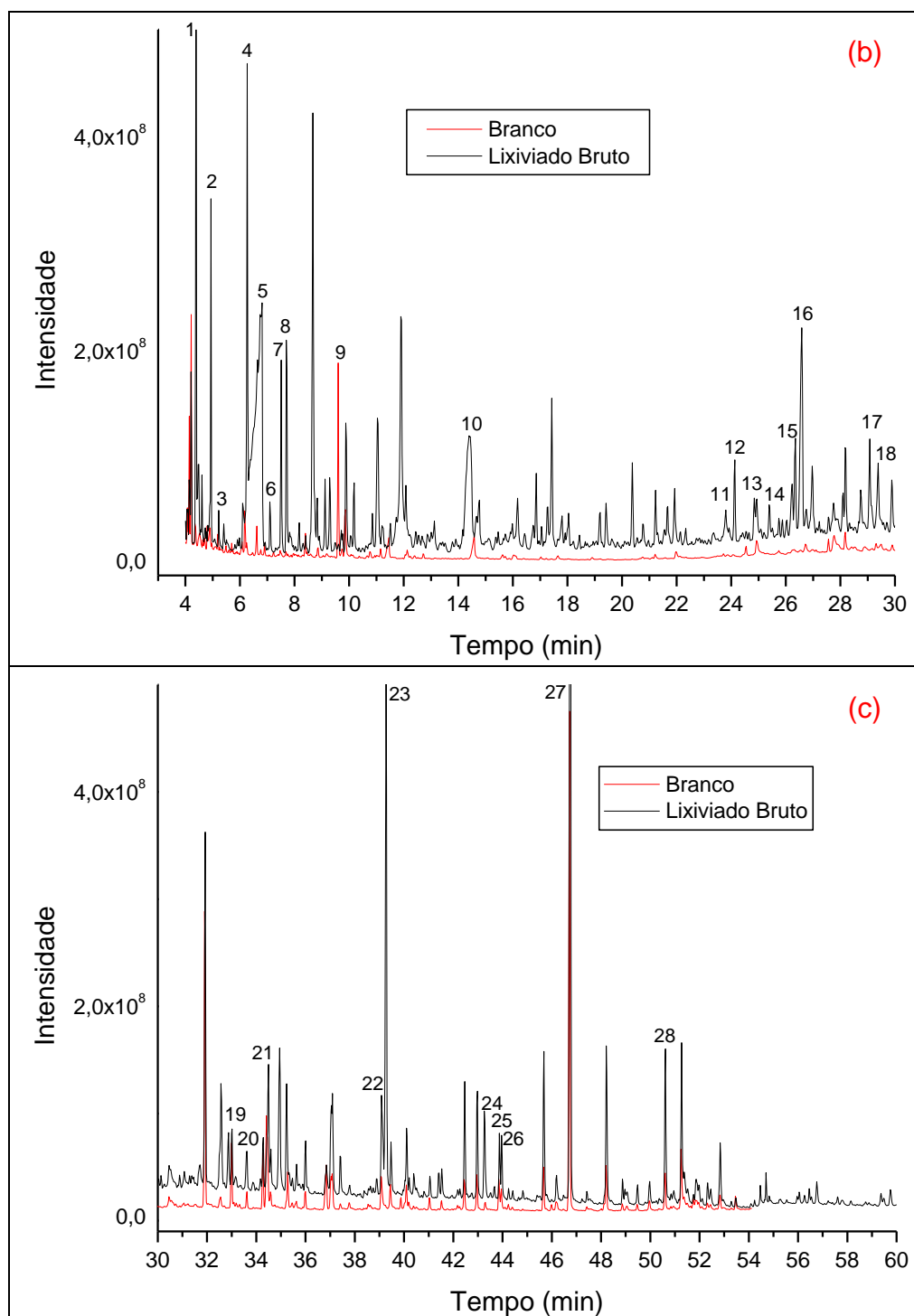
Este lixiviado oriundo de aterro com tempo de operação intermediário pode apresentar grande dificuldade de tratamento devido, principalmente, à predominância de matéria orgânica refratária sobre a biodegradável, dificilmente degradada por processos convencionais de tratamento.

✓ Identificação de compostos orgânicos por CG-EM

Os compostos orgânicos do lixiviado bruto extraídos pela técnica de extração líquido-líquido (ELL) e identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) são apresentados na Figura 39. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$, encontrados pela biblioteca de espectros de massas NIST.

Figura 39 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do lixiviado bruto (pH 6,9) e do branco: (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 2 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 30 min, (c) cromatogramas ampliados entre 30 e 60 min.





Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela B.1 (Apêndice B).

Por meio da Figura 39, observa-se a diversidade de compostos presentes no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR, pela quantidade de picos obtidos. Foram identificados 28 compostos pertencentes a variados grupamentos químicos, dentre os quais, álcoois, cetonas, fenóis, amidas, aminas, ácidos carboxílicos, éster e ftalatos e os herbicidas atrazina (picos 15 e 17) e hexazinona (pico 24), os quais

também foram identificados no lixiviado da etapa anterior. A lista dos compostos orgânicos identificados e seus respectivos espectros de massas são apresentados no Apêndice B.

A identificação dos compostos foi realizada de forma qualitativa, porém a intensidade apresentada no cromatograma (altura dos picos) permite ter uma ideia das suas concentrações.

Alguns compostos, como os de grupos químicos cetona (pico 19), ácido carboxílico (pico 22), amida (pico 25), éster (pico 26), ftalato (pico 27) e amida (pico 28), também foram identificados no branco, porém apresentaram maiores picos no lixiviado bruto, evidenciando sua presença na amostra.

Dentre os compostos identificados com maior intensidade, destacam-se, cetonas (pico 1 e 16), álcoois (pico 2 e 5), ftalato (pico 27) e compostos fenólicos, como fenol (pico 4), p-cresol (pico 8) e bisfenol A (pico 23).

Os grupos carboxílicos (compostos alifáticos) e fenólicos (compostos aromáticos) são constituintes de grande parte das substâncias húmicas e podem ser contribuintes à coloração do lixiviado. Além disso, os fenóis podem contribuir para a toxicidade do lixiviado.

Os compostos fenólicos, ftalatos e praguicidas são compostos orgânicos xenobióticos (XOC), considerados de alta periculosidade no ambiente (CHRISTENSEN et al., 2001).

O bisfenol A (BPA), amplamente utilizado como aditivo industrial, pode ser cancerígeno e mutagênico e, juntamente com os ftalatos, são considerados estrógenos ambientais (CASTILLO; BARCELÓ, 2001; NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO, 2001; HE et al., 2009).

O composto fenólico p-cresol (pico 8) possui potencial tóxico (TURKI et al., 2015) é considerado como um dos poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, assim como o fenol (pico 4) e o mono(2-etilhexil)ftalato (pico 27) (USEPA, 2015).

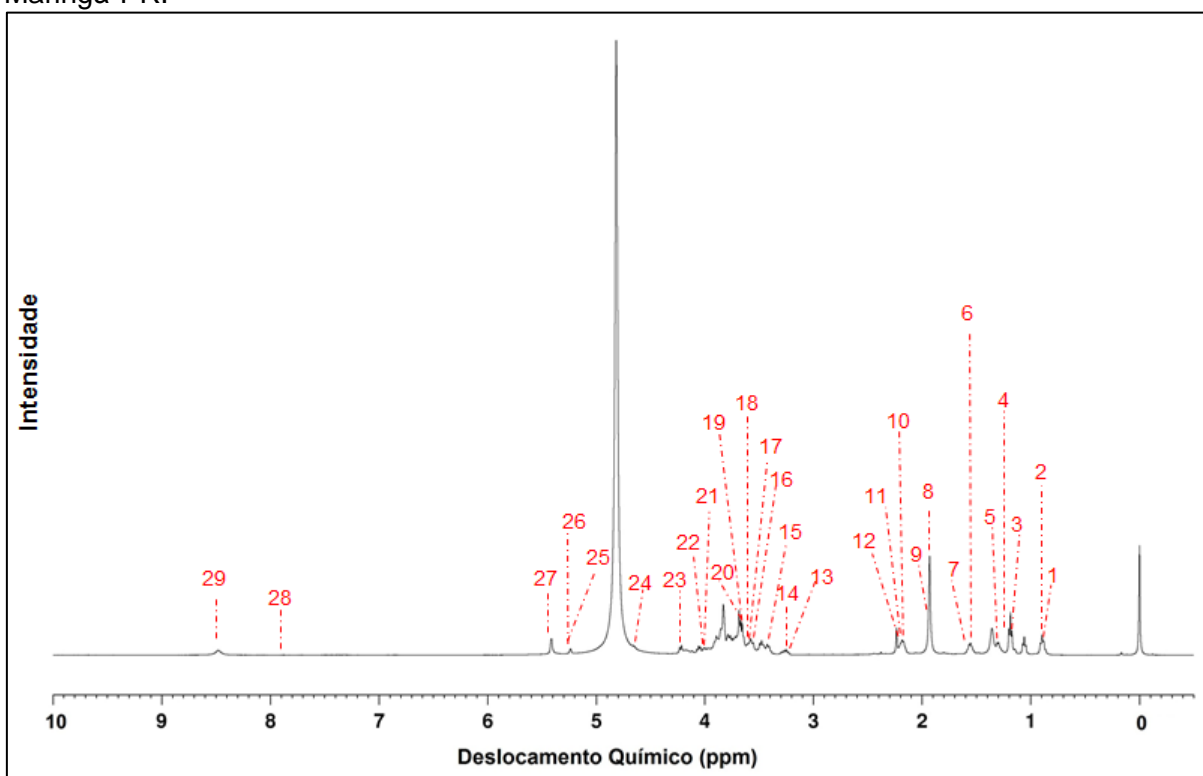
Apesar de alguns compostos orgânicos contendo grupos oxigenados, como os ácidos carboxílicos, não serem considerados tóxicos, eles podem influenciar no comportamento dos metais, como na sua mobilidade no solo e na água (HARMSSEN, 1983).

Além dos compostos identificados, outros compostos orgânicos podem compor o lixiviado, porém em concentrações inferiores ao limite de detecção do método utilizado neste estudo. Portanto, métodos de extração e de análise diferentes dos utilizados poderiam permitir identificação de maior número de compostos.

✓ Identificação de compostos orgânicos por RMN

A análise de ressonância magnética nuclear de prótons de hidrogênio (RMN ^1H) apresentou informações sobre a abundância relativa de grupos funcionais, fornecendo informações sobre a composição da matéria orgânica presente no lixiviado, em relação aos seus componentes aromáticos e alifáticos. A Figura 40 apresenta os compostos orgânicos identificados no lixiviado pela técnica de RMN ^1H . Os nomes dos compostos se apresentam na Tabela C.1 (Apêndice C).

Figura 40 – Espectro obtido por RMN ^1H a 500 MHz do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR.



Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela C.1 (Apêndice C).

Observa-se que a análise de RMN ^1H permitiu a identificação de diversos compostos no lixiviado, pertencentes a variados grupamentos químicos, como ácidos carboxílicos, álcoois, éster, cetonas, aminas, amidas, além dos carboidratos, que não foram identificados pela técnica de CG-EM, devido ao seu princípio de funcionamento.

Verifica-se também picos característicos de prótons aromáticos na região entre 6 e 9 ppm. Os picos entre 3 e 5,4 ppm representam os prótons de carbono ligados ao oxigênio e à carboidratos, como glucose, celobiose, maltose e sacarose. O pico intenso na região 4,8 ppm corresponde ao solvente óxido de deutério (D_2O) utilizado na análise. A região 1,7 a 3 ppm representa os prótons de CH_3 , CH_2 e CH ligados a grupos aromáticos e/ou carboxílicos, como butirato e ácido sebácico. O composto acetaldeído (pico 9) possui características tóxicas e é considerado um carcinógeno suspeito (RICHARDSON et al., 2007). Os picos entre 0,8 e 1,7 ppm são característicos de CH_3 , CH_2 e CH de cadeias alifáticas, lineares e ramificadas.

Portanto, por meio da análise de RMN ^1H , verifica-se que o lixiviado em estudo apresentou diversos compostos alifáticos, compostos com carbonos ligados aos carboidratos e uma menor quantidade de carbonos ligados aos grupos aromáticos.

6.5.2 Tratamento do lixiviado por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO

As concentrações dos parâmetros obtidas após 90 minutos de tratamento do lixiviado bruto pelos POA de ozonização em pH bruto, ozonização catalítica com 0,5 g $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH bruto e ozonização catalítica com 0,5 g ZnO L^{-1} em pH bruto, bem como as remoções percentuais obtidas por estes tratamentos, são apresentadas a seguir.

6.5.2.1 Comportamento do pH durante os ensaios

A Tabela 21 apresenta os valores de pH observados nas amostras de lixiviado bruto e do lixiviado tratado pelos processos de ozonização e ozonização catalítica.

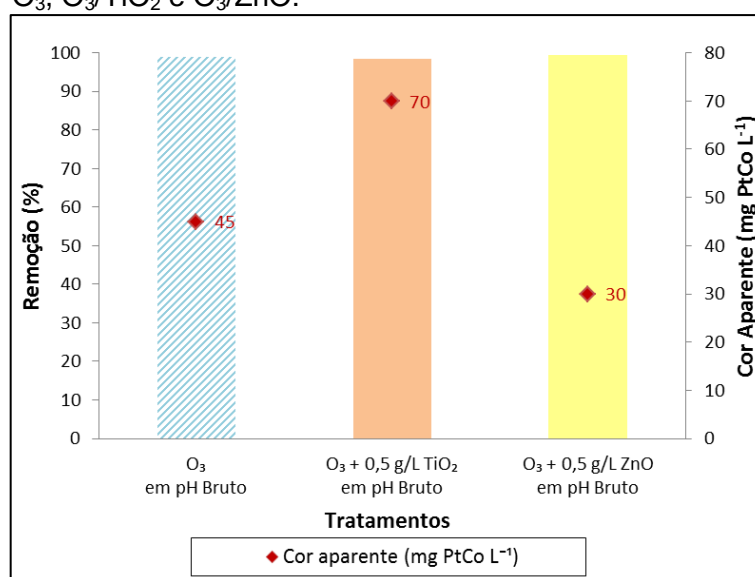
Tabela 21 – Valores de pH do lixiviado bruto e após os tratamentos

	pH após tratamento
Lixiviado Bruto	6,9
O ₃ em pH Bruto	8,4
O ₃ + 0,5 g TiO ₂ L ⁻¹ em pH Bruto	8,3
O ₃ + 0,5 g ZnO L ⁻¹ em pH Bruto	8,4

Observa-se que os POA elevaram o pH natural do lixiviado, possivelmente devido à remoção de ácidos graxos voláteis pelo O₃ e ao arraste de CO₂ volátil durante o seu borbulhamento (WU et al., 1998). Neste mecanismo, o consumo de carbonatos (CO₃²⁻), que podem estar presentes no lixiviado, formam ácidos carboxílicos (H₂CO₃) e estes entram em equilíbrio com o CO₂ (arrastado durante a ozonização), proporcionando aumento no pH por redução na concentração de íons H⁺, levando também à redução da alcalinidade do efluente (FERRAZ, 2010).

6.5.2.2 Remoção de cor

As concentrações de cor aparente e verdadeira determinadas nos lixiviados, após tratamentos por ozonização convencional e catalítica com TiO₂ e ZnO, bem como as remoções percentuais alcançadas, são apresentadas nas Figuras 41 e 42. A Figura 43 apresenta uma foto na qual é possível observar o aspecto do lixiviado bruto e após tratamento pelo processo de ozonização e ozonização catalítica.

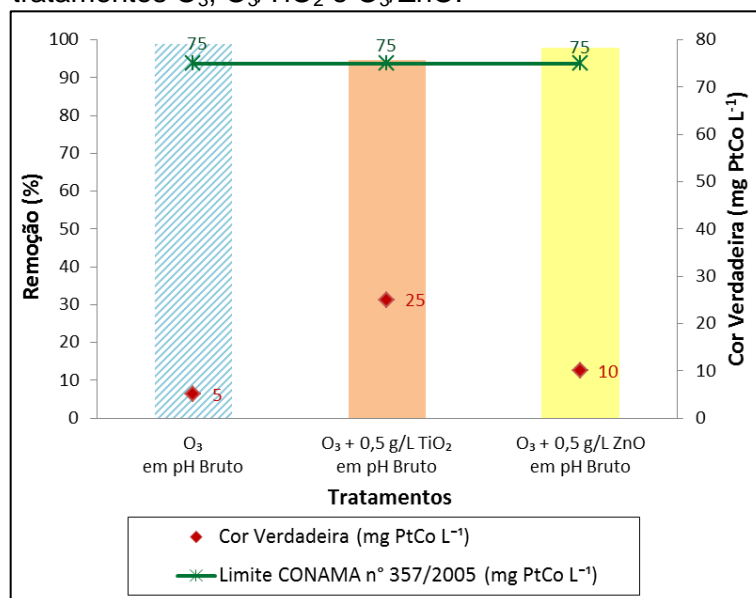
Figura 41 – Remoção de cor aparente pelos tratamentos O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO.

Nota: a concentração de cor aparente do lixiviado era de 4340 mg PtCo L⁻¹.

A remoção de cor ocorre pelo mecanismo de ataque do ozônio, tanto via molecular (O_3) quanto radicalar ($\bullet OH$), às ligações insaturadas e grupos funcionais cromóforos, que conferem cor ao lixiviado.

Por meio das Figuras 41 e 42, verifica-se que os três tratamentos oxidativos propostos foram altamente eficientes e semelhantes, tanto para a remoção de cor aparente, como de cor verdadeira inicial, resultando em um efluente com concentração de cor verdadeira abaixo do limite estabelecido pela legislação ambiental (BRASIL, 2005). O tratamento do lixiviado pelos processos catalíticos não levaram a um aumento significativo da remoção de cor aparente e verdadeira do lixiviado.

Figura 42 – Remoção de cor verdadeira pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a concentração de cor verdadeira do lixiviado bruto era de $460 \text{ mg PtCo L}^{-1}$.

Figura 43 – Cor aparente do lixiviado bruto e após tratamento por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .

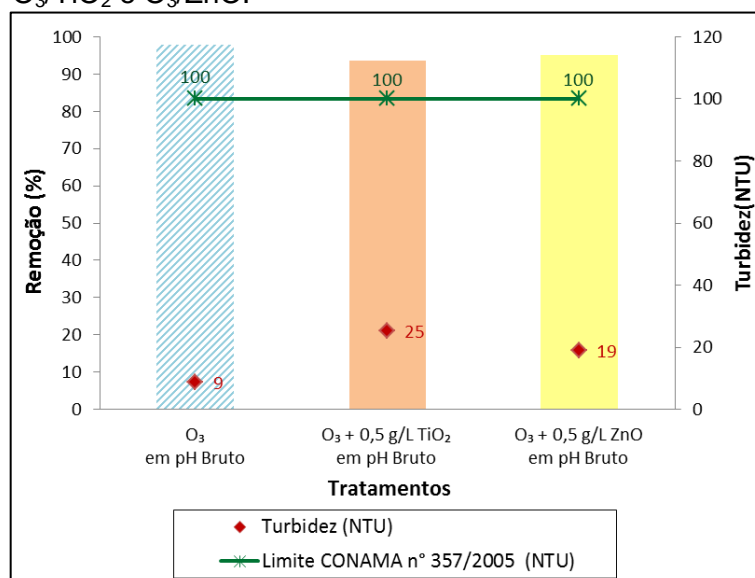


Observa-se ainda que os processos oxidativos levaram à redução mínima de 95% para a cor verdadeira e 98% para a cor aparente, permitindo verificar o alto potencial do ozônio na descoloração de lixiviados.

6.5.2.3 Remoção de turbidez

A concentração de turbidez do lixiviado após tratamento por ozonização convencional e catalítica com TiO_2 e ZnO , bem como suas remoções percentuais, são apresentadas na Figura 44.

Figura 44 – Remoção de turbidez pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a turbidez do lixiviado bruto era de 390 NTU.

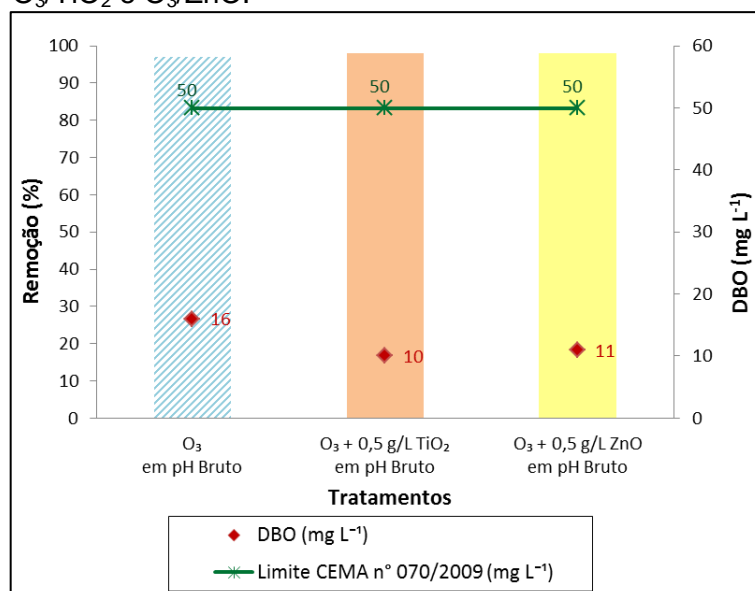
A turbidez, que indica a presença de sólidos suspensos na amostra, comumente, encontrados em grande quantidade em lixiviados, foi eficientemente removida pelos processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO , como pode ser verificado na Figura 44. Porém, observa-se que os processos catalíticos não elevaram a remoção de turbidez do lixiviado.

6.5.2.4 Remoção de matéria orgânica (DBO₅, DQO e COD)

A matéria orgânica é responsável pelo consumo indireto de oxigênio dissolvido pelos microrganismos. Sendo assim, sua determinação é de extrema importância para verificar o potencial de poluição de um efluente.

A concentração de matéria orgânica do lixiviado submetido aos tratamentos oxidativos avançados, expressa em DBO₅, DQO e COD, bem como as remoções percentuais fornecidas pelos processos, são apresentadas nas Figuras 45, 46 e 47, respectivamente.

Figura 45 – Remoção de DBO₅ pelos tratamentos O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO.

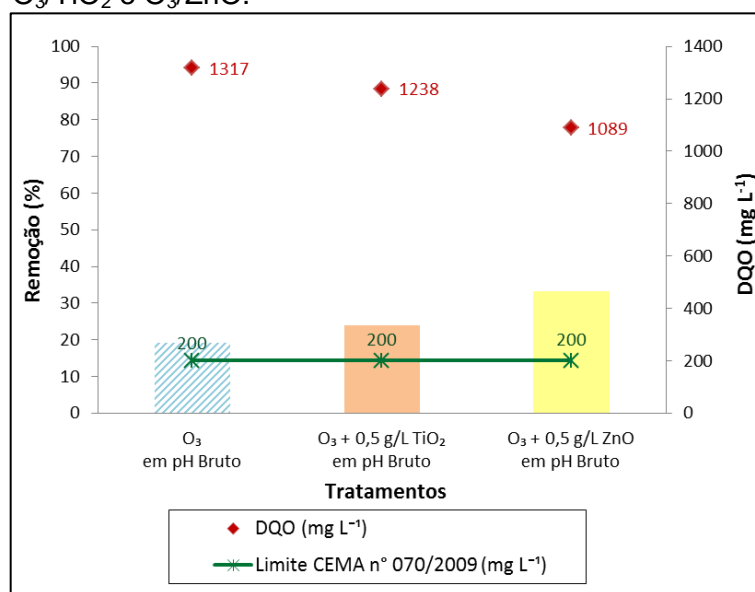


Nota: a concentração de DBO₅ do lixiviado bruto era de 534 mg L⁻¹.

Como é possível observar na Figura 45, os POA de ozonização e ozonização catalítica com TiO₂ e ZnO foram altamente eficientes para a remoção de matéria orgânica biodegradável, expressa pela DBO₅, apresentando remoções acima de 97% em relação à sua concentração inicial no lixiviado bruto. Os processos catalíticos não levaram a um aumento significativo na remoção de DBO₅, em relação ao processo de ozonização.

Observa-se ainda que o lixiviado resultante do tratamento pelos processos oxidativos apresentou concentração de DBO₅ abaixo do limite estabelecido pela legislação estadual (PARANÁ, 2009).

Figura 46 – Remoção de DQO pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a DQO do lixiviado bruto era de 1629 mg L⁻¹.

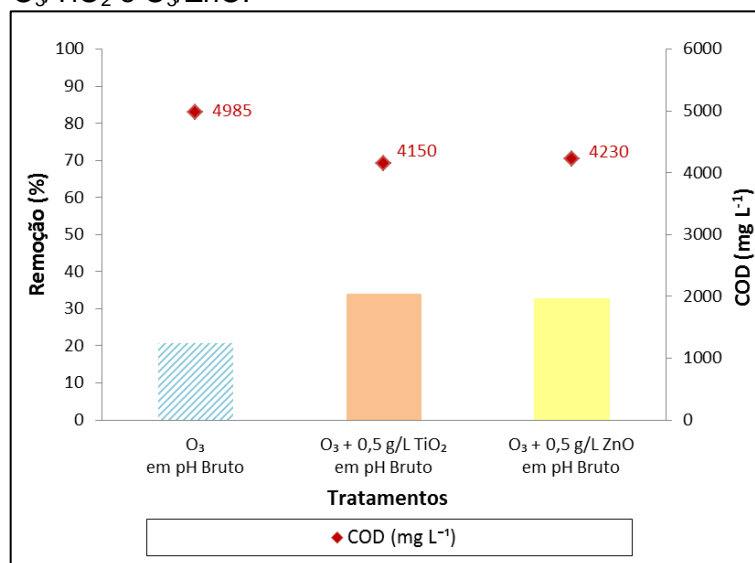
Por meio da Figura 46, é possível verificar que os POA de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO forneceram baixa redução de DQO, resultando em remoções de 19%, 24% e 33%, respectivamente.

Observa-se ainda que a ozonização catalítica com ZnO apresentou um leve aumento na remoção de DQO, alcançando valor 14 pontos percentuais mais elevado que os demais processos, se mostrando mais eficiente que o sistema O_3/TiO_2 para a redução de DQO do lixiviado.

As remoções de DQO pelos processos com ozônio podem ter sido prejudicadas devido a interferências causadas pela alcalinidade, sólidos fixos e pela elevada presença de nitrogênio amoniacal total (NAT), presentes no lixiviado bruto. O NAT reage com o ozônio para ser oxidado a nitrato, sendo, portanto, considerado um consumidor de O_3 , podendo ter contribuído para a baixa eficiência do processo.

A menor remoção de DQO em relação à DBO_5 pode ser decorrente do consumo de ácidos voláteis, possivelmente presentes no lixiviado, os quais são responsáveis pela elevação do pH e redução da concentração de DBO_5 mais rapidamente que a concentração da DQO. Sendo assim, a razão DBO_5/DQO se torna mais baixa, devido ao acúmulo de substâncias mais dificilmente oxidáveis pelo ozônio, resultando em um lixiviado com característica mais recalcitrante.

Figura 47 – Remoção de COD pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a concentração de COD do lixiviado bruto era de 6285 mg L^{-1} .

Por meio da Figura 47, é possível observar que os processos catalíticos alcançaram uma remoção de COD sensivelmente mais elevada que a ozonização, porém, os três processos oxidativos não se mostraram eficientes para a remoção de COD do lixiviado em estudo.

A baixa remoção de COD pode ser devido à ocorrência da oxidação incompleta dos compostos pelos POA, permitindo que os mesmos não fossem totalmente degradados e, portanto, a maioria dos produtos finais resultantes não foram CO_2 e água.

As reduções de DQO e de COD foram semelhantes aos apresentados por alguns autores na literatura (BILA et al., 2005; WU et al., 2010), em que os lixiviados tratados por ozonização não apresentaram elevadas remoções de DQO e COD, em condições semelhantes às aqui utilizadas, possivelmente devido à presença de compostos orgânicos de difícil degradação pelo ozônio, que podem ser originários do próprio lixiviado, ou ainda, terem sido formados durante o processo de degradação.

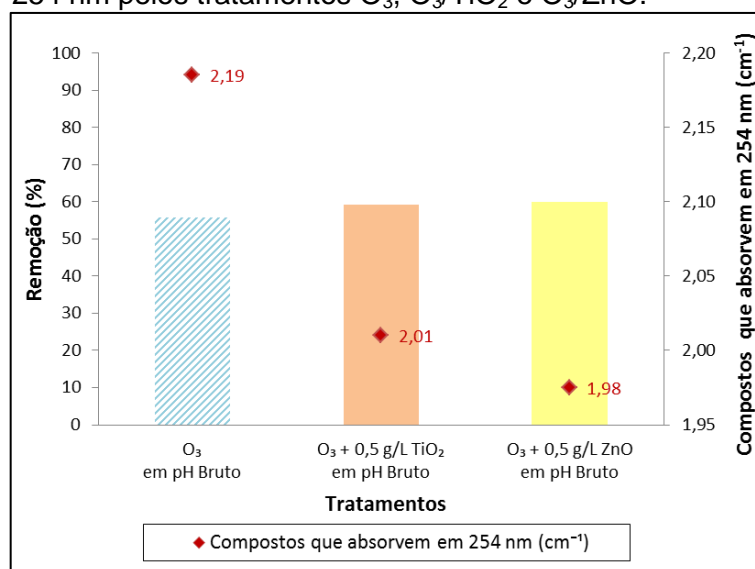
As baixas remoções de carga orgânica do lixiviado submetido aos processos de ozonização podem, ainda, ter sofrido interferência dos compostos aromáticos presentes no lixiviado bruto, os quais, segundo Monje-Ramirez e Orta de Velásquez (2004), formam subprodutos (ácido oxálico e glicoxálico) refratários quando ozonizados, resultando numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica.

6.5.2.5 Remoção de compostos que absorvem em UV-Vis₂₅₄

Os compostos que absorvem em 254 nm, comprimento de onda característico de compostos aromáticos, são indicadores indiretos de matéria orgânica de difícil biodegradabilidade, como as substâncias húmicas.

A Figura 48 apresenta os valores de absorbância em 254 nm do lixiviado submetido aos tratamentos de ozonização e ozonização catalítica com TiO₂ e ZnO, bem como as remoções percentuais alcançadas pelos processos.

Figura 48 – Remoção de compostos que absorvem em 254 nm pelos tratamentos O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO.



Nota: a concentração de UV-Vis₂₅₄ do lixiviado bruto era de 4,94 cm⁻¹.

É possível observar que o processo de ozonização forneceu satisfatória redução dos compostos aromáticos e que os processos catalíticos com TiO₂ e com ZnO não elevaram, de forma significativa, a sua remoção.

Considerando que a absorbância em 254 nm é uma medida indireta de matéria orgânica não biodegradável, sua redução indica a capacidade que o ozônio possui em oxidar estes materiais presentes no lixiviado.

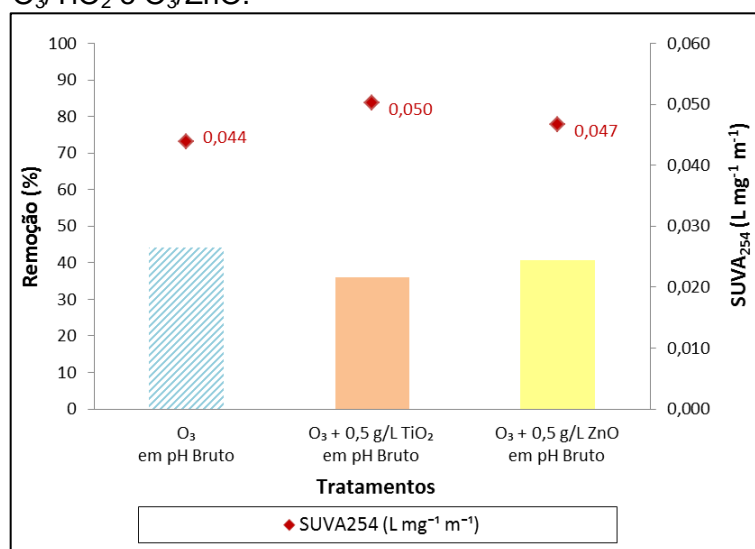
Verifica-se ainda que as remoções dos compostos que absorvem em 254 nm foram mais elevadas que as remoções de DQO e COD. Segundo Cortez et al. (2010), este fato pode estar associado aos possíveis produtos gerados na degradação de compostos aromáticos, como ácidos carboxílicos e aldeídos, em vez de CO₂, os quais são mais lentamente oxidáveis pelo O₃ e pelos radicais (•OH).

✓ *Absorbância UV Específica (SUVA₂₅₄)*

A absorvância ultravioleta específica no comprimento de onda de 254 nm (SUVA₂₅₄) é um indicador do caráter aromático da matéria orgânica e fornece a quantidade de conteúdo aromático por unidade de concentração de carbono orgânico.

A Figura 49 apresenta os valores de SUVA₂₅₄ obtidos após tratamento do lixiviado pelos processos de ozonização e ozonização catalítica.

Figura 49 – Remoção de SUVA₂₅₄ pelos tratamentos O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO.



Nota: a concentração de SUVA₂₅₄ do lixiviado bruto era de 0,08 L.mg⁻¹.m⁻¹.

Observa-se que a ozonização apresentou satisfatória redução no valor da SUVA₂₅₄, indicando a remoção de compostos aromáticos presentes no lixiviado.

Verifica-se ainda que, ambos os processos catalíticos não se mostraram mais eficientes que a ozonização para a redução deste parâmetro.

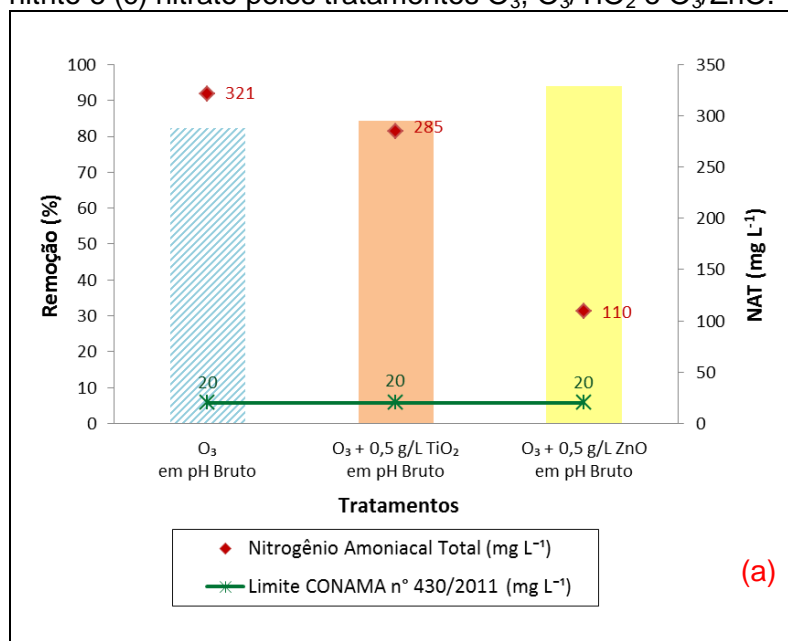
A redução no valor de SUVA₂₅₄ permite considerar que o ozônio apresentou capacidade de remoção dos compostos aromáticos e de estrutura química complexa, por concentração de COD, inicialmente presentes na matéria orgânica do lixiviado.

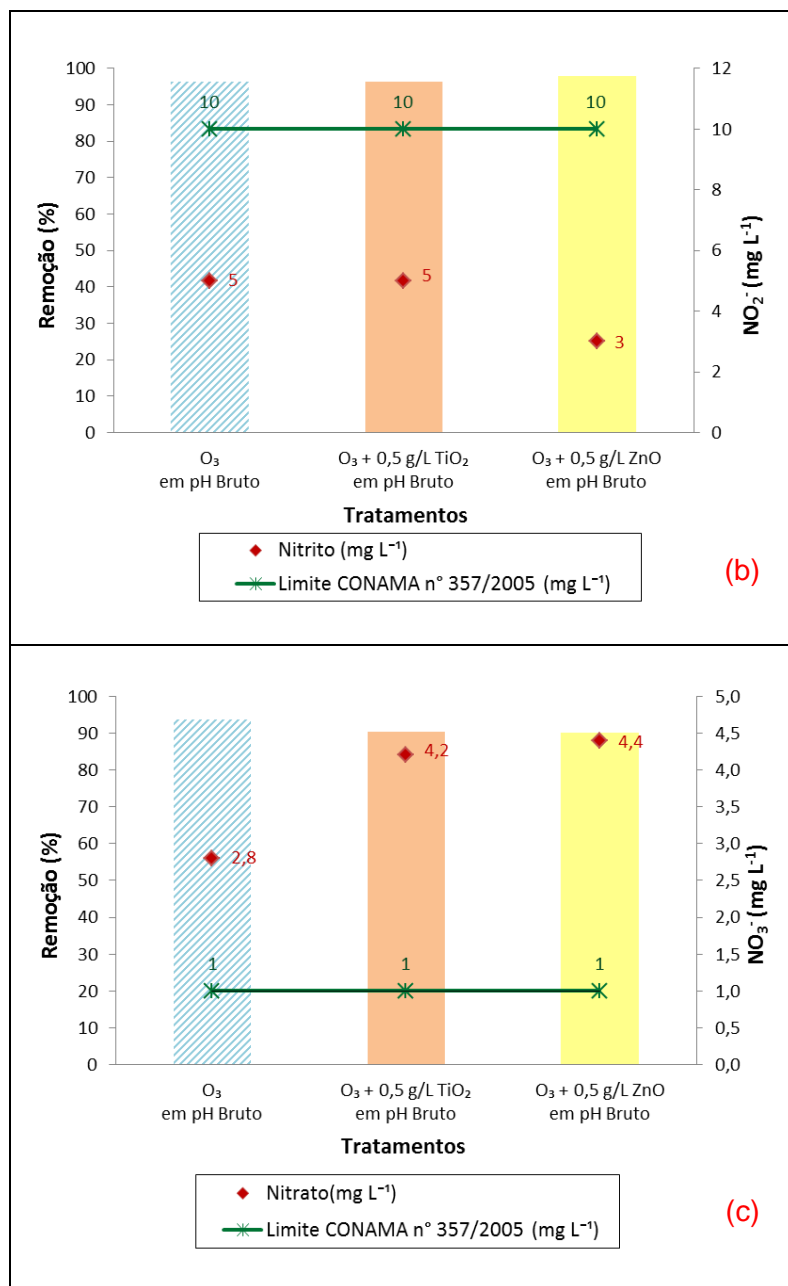
6.5.2.6 Remoção de compostos nitrogenados

Dentre as fontes nitrogenadas, o nitrogênio amoniacal total (NAT) é a principal fonte encontrada no lixiviado de aterro sanitário e é formado pela soma do nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH_3) e de íon amônio (N-NH_4^+). A amônia livre é uma das fontes contribuição da toxicidade em lixiviados, o que exige a aplicação de um tratamento eficaz para sua remoção.

As concentrações de nitrogênio amoniacal total (NAT), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) identificadas no lixiviado após tratamentos por ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO , bem como as remoções apresentadas pelos processos, são apresentadas na Figura 50.

Figura 50 – Remoção de (a) nitrogênio amoniacal total, (b) nitrito e (c) nitrato pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .





Nota: as concentrações de NAT, NO₂⁻ e NO₃⁻ do lixiviado bruto eram de 1824 mg L⁻¹, 140 mg L⁻¹ e 44 mg L⁻¹, respectivamente.

Por meio da Figura 50(a), observa-se que a ozonização removeu elevada concentração de NAT, e os processos catalíticos elevaram sensivelmente este percentual de remoção, sobretudo a ozonização catalítica com ZnO, que permitiu 94% de redução na concentração de NAT presente no lixiviado. Apesar das elevadas remoções pelos POA, a concentração de NAT ainda estava elevada no lixiviado tratado.

As altas remoções de NAT pelos processos testados pode ter sido influenciadas pela elevação do pH do meio reacional durante a oxidação, conforme apresentado na Tabela 21, em que pode ter favorecido a transformação do íon amônio em amônia livre, posteriormente volatizada. Além disto, a remoção de NAT pode indicar potencial de redução da toxicidade do lixiviado pelos POA propostos.

Pode-se verificar, na Figura 50(b), que elevadas remoções de nitrito também foram alcançadas pelos processos oxidativos, no qual o lixiviado tratado apresentou concentração deste parâmetro abaixo do limite permitido. Observa-se ainda que os processos catalíticos não permitiram aumento significativo nas remoções de nitrito, em relação à ozonização.

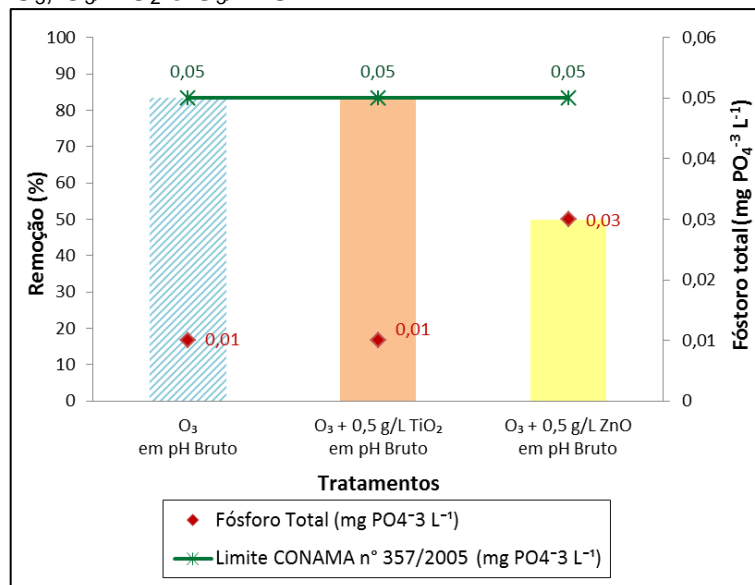
Na Figura 50(c), observa-se que os processos de ozonização e ozonização catalítica removeram grande concentração de nitrato do lixiviado bruto, porém sua concentração ainda era elevada, em relação ao limite permitido. Observa-se ainda que os processos catalíticos não elevaram significativamente a remoção de nitrato.

6.5.2.7 Remoção de fósforo total

Em corpos d'água, a presença de fósforo em elevadas concentrações pode atuar como fator limitante ao crescimento de espécies aquáticas ou levar ao processo de eutrofização. Sendo assim, é interessante a aplicação de um processo de tratamento que reduza efetivamente suas concentrações em efluentes.

A concentração de fósforo total presente no lixiviado tratado por ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO , bem como suas remoções percentuais, são apresentadas na Figura 51.

Figura 51 – Remoção de fósforo total pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a concentração de PO_4^{3-} do lixiviado bruto era de $0,06 mg L^{-1}$.

É possível observar que o processo de ozonização apresentou elevada redução da concentração de fósforo do lixiviado em estudo, indicando a eficiência do ozônio na remoção deste nutriente. Verifica-se ainda que os processos catalíticos, sobretudo com ZnO , não elevaram significativamente a remoção de fósforo.

Contudo, os três POA, nas condições propostas, resultaram em um lixiviado com concentração de fósforo total abaixo do limite estabelecido pela legislação ambiental.

✓ Relação DBO_5/P

A Tabela 22 apresenta o valor da relação DBO_5/P do lixiviado submetido aos processos de ozonização e ozonização catalítica.

Tabela 22 – Relação DBO_5/P do lixiviado bruto e após tratamento por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO

	DBO_5/P
Lixiviado Bruto	8900
O_3 em pH Bruto	1600
$O_3 + 0,5 g TiO_2 L^{-1}$ em pH Bruto	1000
$O_3 + 0,5 g ZnO L^{-1}$ em pH Bruto	367

Observa-se que os tratamentos oxidativos permitiram considerável redução no valor da razão DBO/P, sobretudo o processo catalítico com ZnO.

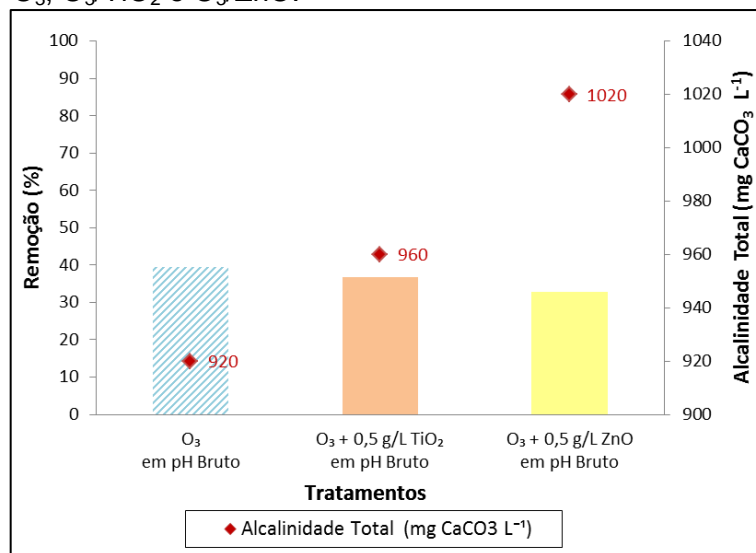
Apesar de a razão DBO_5/P estar associada à aplicação de tratamento biológico, segundo Ehrig (1983), somente este parâmetro não é o suficiente para permitir avaliar a possibilidade de pós-tratamento biológico deste lixiviado.

6.5.2.8 Remoção da alcalinidade

A alcalinidade é considerada uma provável interferente na oxidação da matéria orgânica por POA, pois pode agir como sequestradora de radicais ($\bullet OH$), e reduzir a eficiência dos POA (PASQUALINI, 2010). Além disso, a alcalinidade, a condutividade e o NAT são fatores que podem contribuir para a toxicidade do lixiviado.

A concentração da alcalinidade do lixiviado após os processos de tratamento por ozonização e ozonização catalítica, bem como as remoções percentuais apresentadas pelos processos oxidativos, podem ser visualizados na Figura 52.

Figura 52 – Remoção de alcalinidade pelos tratamentos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: a alcalinidade do lixiviado bruto era de $1520 mg CaCO_3 L^{-1}$.

O processo de ozonização forneceu um significativo decréscimo da alcalinidade do lixiviado e que os processos catalíticos não influenciaram em sua redução.

A redução da alcalinidade pode ser a mesma causa que elevou o pH do lixiviado durante os tratamentos, em que o arraste de CO_2 durante o borbulhamento do ozônio pode ter permitido a remoção da alcalinidade referente aos íons carbonatos (CO_3^{-2}) e fosfatos (PO_4^{-3}), os quais podem estar presente no lixiviado em estudo, e terem reagido com os radicais ($\bullet\text{OH}$) (WU et al., 1998; MORAVIA, 2007).

Considerando seu poder de inibição na ação dos radicais ($\bullet\text{OH}$) (PASQUALINI, 2010), a alcalinidade pode ter contribuído para a baixa redução de matéria orgânica pelos processos oxidativos, em termos de DQO e COD.

6.5.2.9 Variação na condutividade elétrica

A condutividade elétrica mede a capacidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica e depende da presença e concentração de íons na solução (PINTO, 2007).

Este parâmetro está fortemente relacionado com a concentração de nitrogênio amoniacal total (NAT), pois a amônia livre ou não ionizada (N-NH_3) dissolvida em solução pode se ionizar, recebendo um íon H^+ e se convertendo no íon amônio (N-NH_4^+), forma ionizada da amônia. Este íon contribui para a condutividade da solução, devido à sua carga (SOUTO, 2009; FERRAZ, 2010).

A condutividade elétrica apresentada pelo lixiviado submetido aos processos de tratamentos de ozonização e ozonização catalítica é apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 – Variação da condutividade elétrica durante os processos de tratamento por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO

	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Remoção (%)
Lixiviado Bruto	125,5	-
O_3 em pH Bruto	118,8	5,1
$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto	119,1	5,3
$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH Bruto	118,8	5,1

Observa-se que os POA permitiram semelhante redução na condutividade elétrica do lixiviado bruto, possivelmente devido à concentração de NAT no lixiviado que ainda era elevada.

A sensível queda da condutividade do lixiviado após os processos de tratamento também pode estar relacionada com a elevação do pH durante os processos, conforme apresentado na Tabela 21, visto que o aumento do pH pode

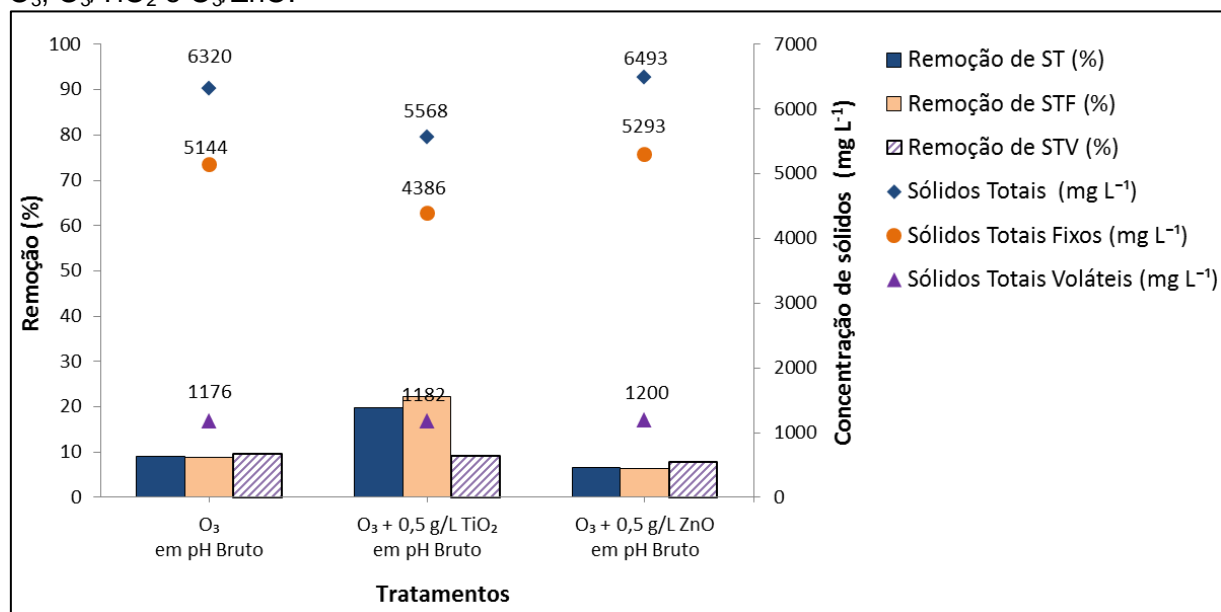
permitir a redução na solubilidade dos compostos inorgânicos e, conseqüentemente, da condutividade.

6.5.2.10 Remoção de sólidos

A elevada concentração de sólidos em efluentes pode ocasionar danos, como conferir cor e turbidez ao meio aquático, prejudicar a fotossíntese, pela diminuição da incidência de luz, e causar problemas em instalações de estações de tratamentos.

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam, respectivamente, as frações de sólidos totais, dissolvidos e suspensos, do lixiviado após seu tratamento por ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO , bem como as remoções apresentadas pelos processos.

Figura 53 – Remoção de sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV), pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .

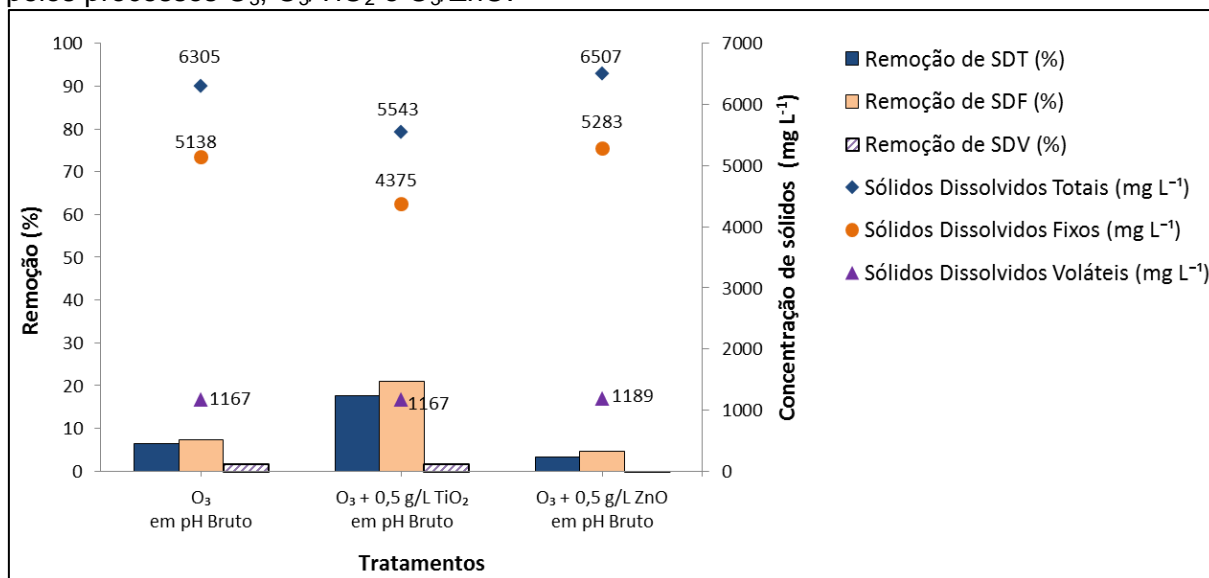


Nota: as concentrações de ST, STF e STV no lixiviado bruto eram de 6948 mg L^{-1} , 5646 mg L^{-1} e 1302 mg L^{-1} , respectivamente.

Por meio da Figura 53, é possível verificar que os processos oxidativos, nas condições testadas, não se mostraram eficientes para a remoção da concentração de sólidos totais do lixiviado em estudo. Observa-se que os processos de ozonização e ozonização catalítica com ZnO se mostraram menos eficientes, apresentando as menores remoções de STF e STV.

A baixa eficiência mostrada pelos três processos na remoção de STF pode estar relacionada com a possível presença de sais no lixiviado, como íons cloreto, os quais são considerados consumidores de O_3 e $(\bullet OH)$, resultando em menor eficiência do processo.

Figura 54 – Remoção de sólidos dissolvidos totais (SDT), fixos (SDF) e voláteis (SDV), pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



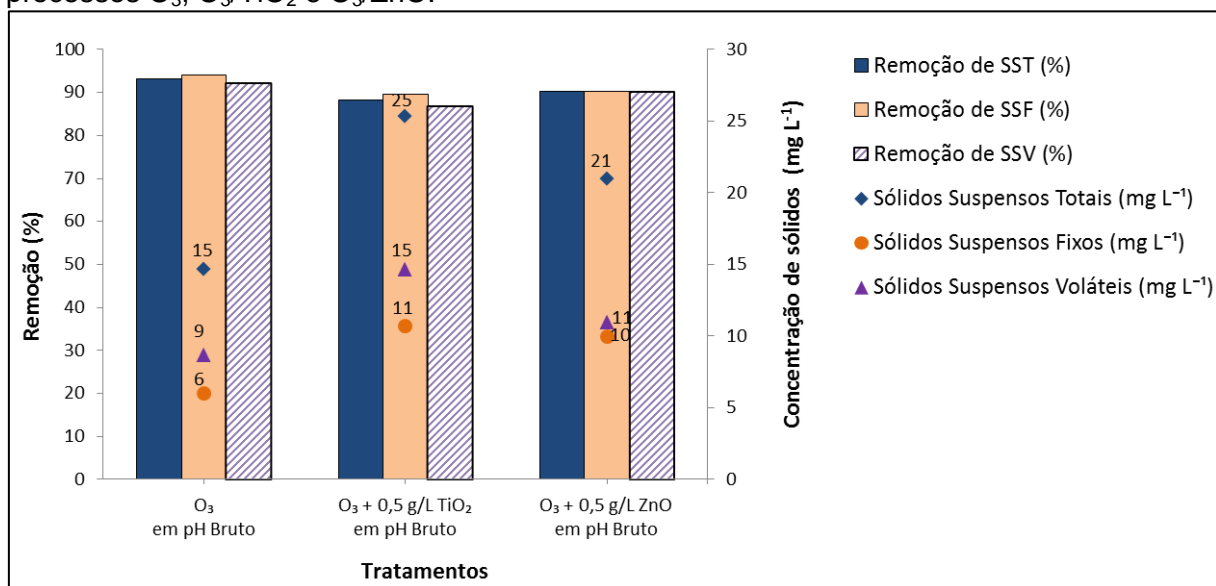
Nota: as concentrações de SDT, SDF e SDV no lixiviado bruto eram de 6734 mg L^{-1} , 5544 mg L^{-1} e 1190 mg L^{-1} , respectivamente.

Observa-se, na Figura 54, que os processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO também não se mostraram eficientes para a remoção da concentração dos SDT, sobretudo para a fração volátil.

A concentração de SDV no lixiviado submetido aos POA ainda continuou elevada e pode ter contribuído para a baixa remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e COD, apresentada pelos processos de tratamento.

De acordo com a Resolução do CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005), a concentração máxima de sólidos dissolvidos totais (SDT) para lançamento deste efluente, é de 500 mg L^{-1} . Portanto, a aplicação isolada dos processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO não foram suficientes para atingir o limite permitido pela legislação supracitada.

Figura 55 – Remoção de sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Nota: as concentrações de SST, SSF e SSV no lixiviado bruto eram de 214 mg L^{-1} , 102 mg L^{-1} , 112 mg L^{-1} , respectivamente.

Por meio da Figura 55, é possível observar que os sólidos suspensos (totais, fixos e voláteis) foram eficientemente removidos pelos processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e ZnO .

Verifica-se ainda que os processos catalíticos não elevaram significativamente as remoções de SST, sendo as menores concentrações de sólidos suspensos (SST, SSF, SSV) fornecidas pelo processo de ozonização.

Considerando que a relação SSV/SSF pode indicar o potencial de biodegradação do lixiviado (MORAVIA, 2007), observa-se que os três POA permitiram um sensível aumento no valor desta razão, sobretudo a ozonização.

6.5.2.11 Remoção de metais totais

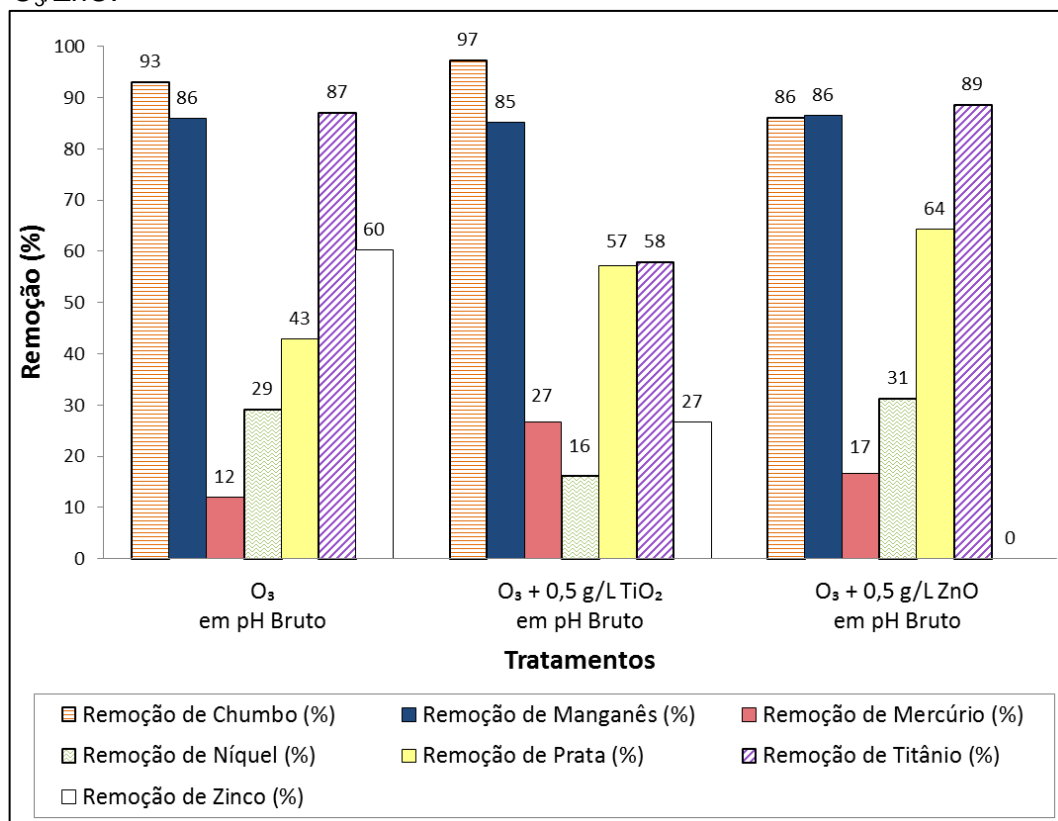
Na Tabela 24 são apresentadas as concentrações de alguns metais presentes no lixiviado submetido aos processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO e a Figura 56 apresenta as remoções dos metais avaliados apresentadas por estes processos.

Tabela 24 – Concentração de metais no lixiviado, após seu tratamento pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO

	Concentração de Metais Totais ($mg L^{-1}$)				Limite (CONAMA n° 430/2011) ^a
	Lixiviado Bruto	O_3 em pH Bruto	$O_3 + 0,5 g TiO_2 L^{-1}$ em pH Bruto	$O_3 + 0,5 g ZnO L^{-1}$ em pH Bruto	
Cádmio	ND	ND	ND	ND	0,2
Chumbo	0,072	0,005	0,002	0,010	0,5
Manganês	3,342	0,470	0,496	0,452	1,0
Mercúrio	1,989	1,750	1,458	1,658	0,01
Níquel	0,071	0,050	0,059	0,049	2,0
Prata	0,007	0,004	0,003	0,003	0,1
Titânio	0,410	0,053	0,172	0,047	-
Zinco	0,081	0,032	0,063	29,030	5,0

Nota: ND = não detectado pelo limite do equipamento e (a) BRASIL (2011).

Figura 56 – Remoção de metais do lixiviado, pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO .



Por meio da Figura 56, é possível observar que, com exceção do mercúrio e do níquel, os processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO apresentaram consideráveis remoções dos metais totais presentes inicialmente no lixiviado bruto, sendo verificadas remoções mais elevadas nas concentrações de chumbo e manganês, possivelmente devido aos seus potenciais de oxirredução.

No geral, os processos de ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO não elevaram significativamente a remoção dos metais totais, com exceção feita à remoção de prata, em relação à ozonização.

Verifica-se uma menor remoção de titânio no lixiviado submetido ao processo catalítico com TiO_2 e um aumento na concentração de zinco naquele submetido ao processo catalítico com ZnO que, possivelmente, ocorreram devido à presença dos catalisadores suspensos na amostra de lixiviado.

Observa-se ainda que a concentração de titânio no lixiviado submetido ao processo catalítico com TiO_2 foi reduzida, o que não era esperado, devido à adição de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 no processo catalítico. Possivelmente isto ocorreu devido à retenção do catalisador no filtro utilizado na metodologia analítica de metais totais e pela sua sedimentação na amostra, indicando que o catalisador TiO_2 não foi solúvel no lixiviado em seu pH natural (6,9).

Após o tratamento do lixiviado pelos POA, a concentração da maioria dos metais se apresentou abaixo dos limites máximos permitidos pela Resolução CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011), com exceção feita ao mercúrio, o qual continuou com elevada concentração mesmo após o tratamento do lixiviado, e ao zinco, o qual apresentou aumento em sua concentração após ser submetido ao processo de ozonização catalítica com ZnO .

6.5.2.12 Remoção de substâncias húmicas

Na Tabela 25 são mostrados os resultados referentes à quantificação de substâncias húmicas (SH), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), apresentados em termos de concentração e de percentual de COD, presentes no lixiviado tratado por O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO , bem como suas remoções.

Tabela 25 – Concentração e percentual de substâncias húmicas presentes no lixiviado tratado pelos processos O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO

		Lixiviado Bruto	O_3 em pH Bruto	$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH Bruto	$\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH Bruto
	mg COD L^{-1}	4650	3091	2241	2115
SH	% de COD	74	52	54	50
	Remoção (%)	-	22	20	24
	% de AH	12	5	5	4
	% de AF	88	95	95	96

As substâncias húmicas possuem difícil degradação e elevado peso molecular. Por meio da Tabela 25, é possível verificar que os processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO forneceram baixa remoção das substâncias húmicas do lixiviado, representando 52%, 54% e 50% do COD do lixiviado respectivamente, indicando a característica recalcitrante das SH e a dificuldade de sua remoção, mesmo por processos altamente oxidantes.

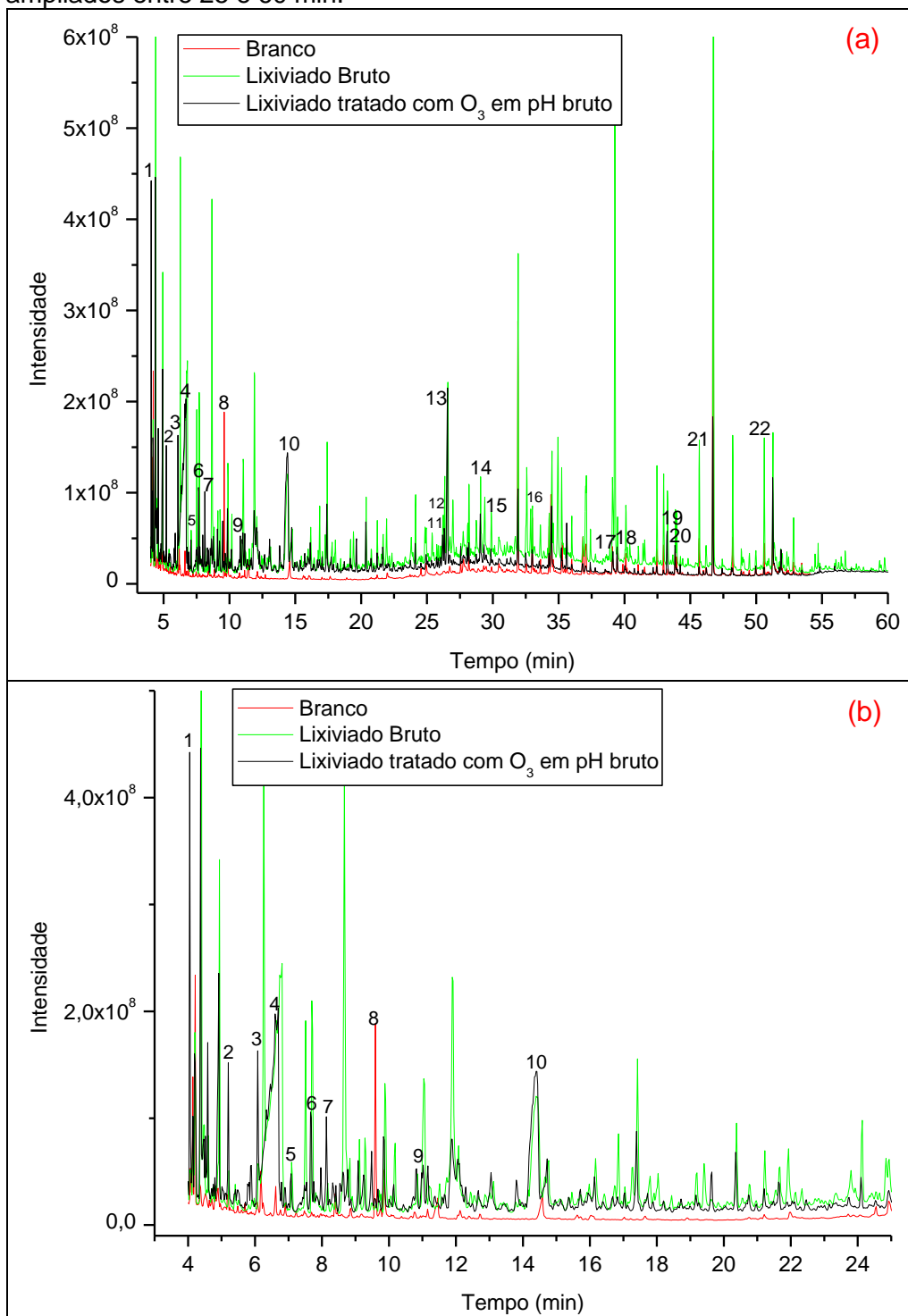
Considerando que as SH possuem potencial tóxico, possivelmente os POA testados permitiram uma sensível redução na toxicidade do lixiviado.

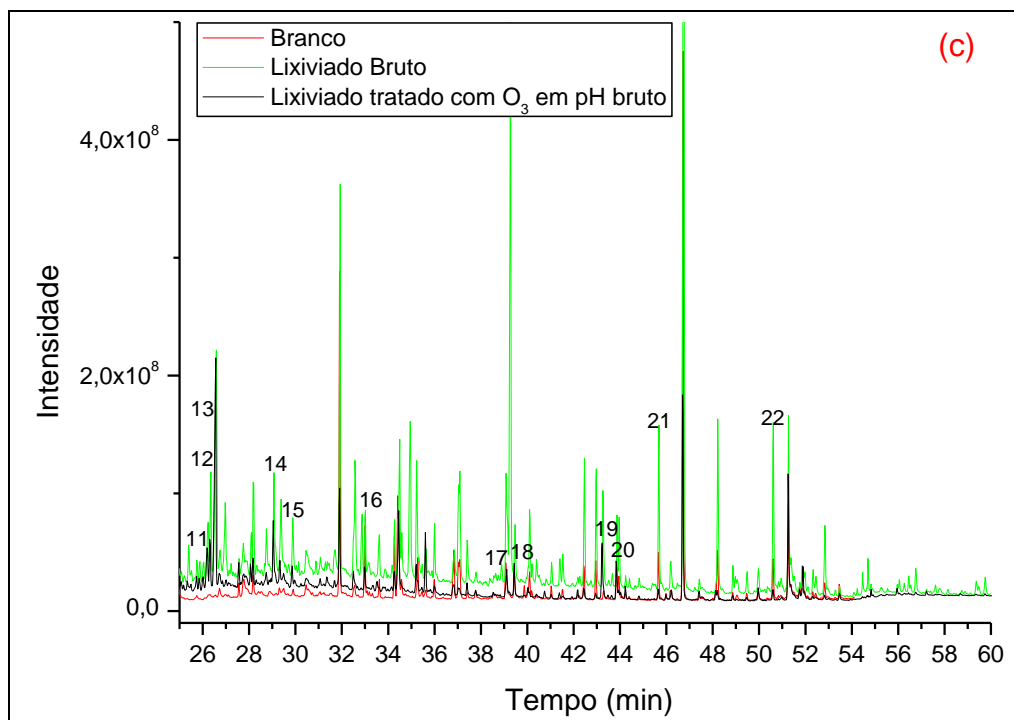
O percentual de SH compreende a soma dos percentuais de AH e AF. É possível observar que os processos de ozonização e ozonização catalítica reduziram o percentual de AH do lixiviado, consideradas substâncias mais complexas e de maior peso molecular que os AF. O aumento na fração de AF pode ser indício de que os processos oxidativos testados permitiram a quebra de cadeias orgânicas maiores e mais complexas em compostos de cadeias menores (AF).

6.5.2.13 Remoção de compostos orgânicos

Os compostos orgânicos identificados, por CG-EM, no lixiviado submetido ao tratamento ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO , são apresentados nas Figuras 57, 58 e 59, respectivamente. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$, encontrados pela biblioteca de espectros de massas NIST. Os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram no Apêndice B.

Figura 57 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 60 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 60 min.





Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela B.2 (Apêndice B).

Por meio da Figura 57 e da Tabela B.2 (Apêndice B), verifica-se que o processo de ozonização em pH bruto permitiu a completa mineralização de 14 dos 28 compostos orgânicos identificados no lixiviado bruto, pertencentes aos grupos químicos cetonas, álcoois, aminas, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos, como o bisfenol A, p-cresol e fenol.

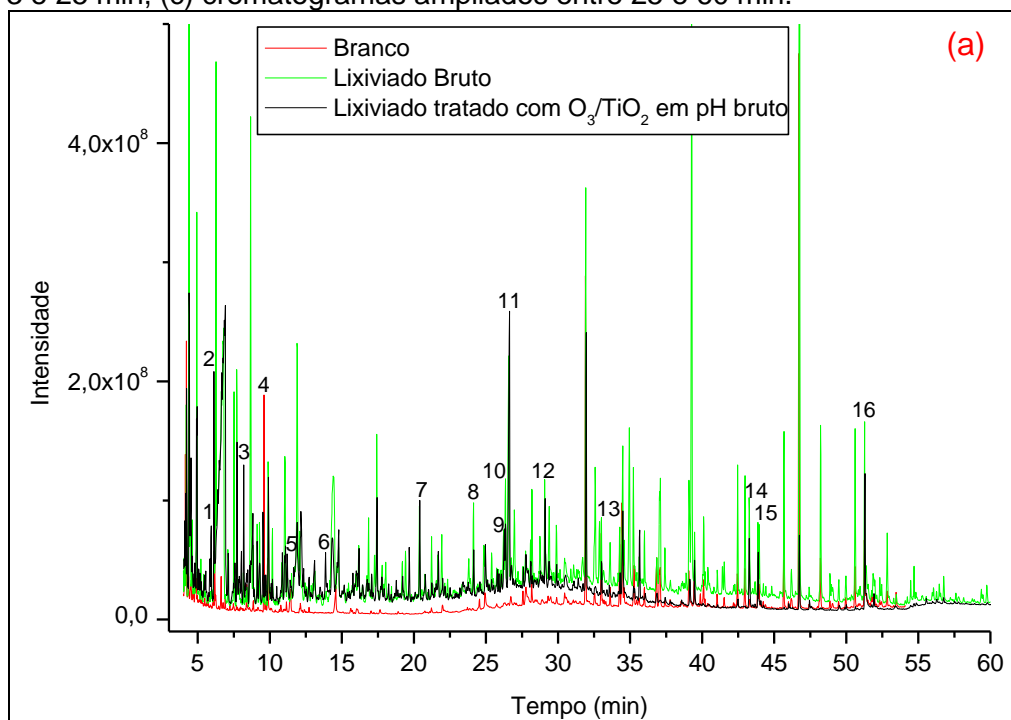
Devido à sua complexidade, alguns compostos não foram totalmente degradados, porém apresentaram picos menos intensos após a ozonização, como os herbicidas atrazina (picos 13 e 14) e hexazinona (pico 19), o ácido caprício (pico 4), amidas (picos 12, 15, 20 e 22) e ftalato (pico 21). A redução na intensidade dos picos das amidas benzênicas (picos 12 e 15) é um indicativo da eficiência do ozônio na quebra de cadeias aromáticas.

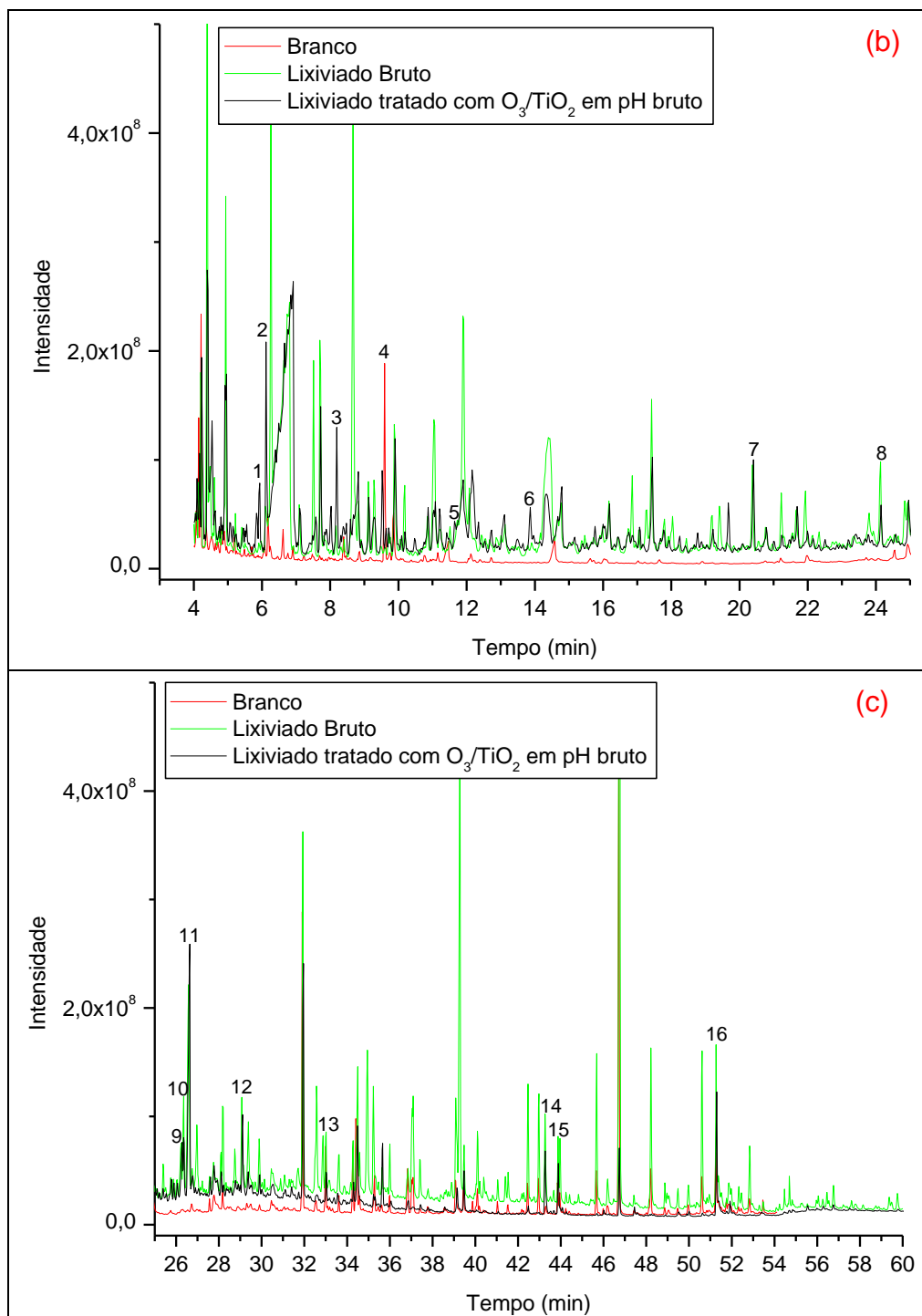
Como reportado na literatura (MONJE-RAMIREZ; ORTA DE VELÁSQUEZ, 2004; ASSALIN; DURÁN, 2007), o ozônio possui capacidade para formação de subprodutos. Observa-se que o processo de ozonização gerou subprodutos dos grupos cetona (pico 1), aldeído (pico 3), ácidos carboxílicos (picos 7 e 17) e álcoois (picos 2 e 9). Também foi identificado um subproduto da atrazina (2-amino-4-cloro-6-etilamina-s-triazina, pico 11), que é um composto clorado e de menor peso molecular que a atrazina, originalmente presente no lixiviado.

Aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são comumente formados pelo processo de ozonização da matéria orgânica (MILTNER; SHUKAIRY; SUMMERS, 1992). A formação de aldeídos e ácidos carboxílicos está, ainda, relacionada com a ozonização de substâncias húmicas, segundo Silva (2008), as quais podem atuar como iniciadoras de radicais intermediários não seletivos durante a ozonização, resultando na formação de subprodutos diferentes de CO_2 e água. Tais subprodutos podem envolver reações com o radical ($\bullet\text{OH}$), como hidroxilização de anéis benzenos, os quais não são reativos frente ao ozônio, resultando na formação de ácidos e aldeídos.

Apesar da formação de subprodutos e da degradação de metade dos compostos orgânicos presentes no lixiviado, observa-se que, no geral, a intensidade dos picos dos compostos diminuiu consideravelmente após o processo de ozonização, sendo considerado um indicativo qualitativo da remoção de compostos orgânicos pelo ozônio.

Figura 58 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização catalítica com $0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 60 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 25 min, (c) cromatogramas ampliados entre 25 e 60 min.





Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela B.3 (Apêndice B).

Por meio da Figura 58 e da Tabela B.3 (Apêndice B), observa-se que a ozonização catalítica com TiO_2 em pH bruto removeu 16 compostos orgânicos do lixiviado, dos quais pertencem aos grupamentos químicos cetonas, álcoois, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, ftalatos e fenóis.

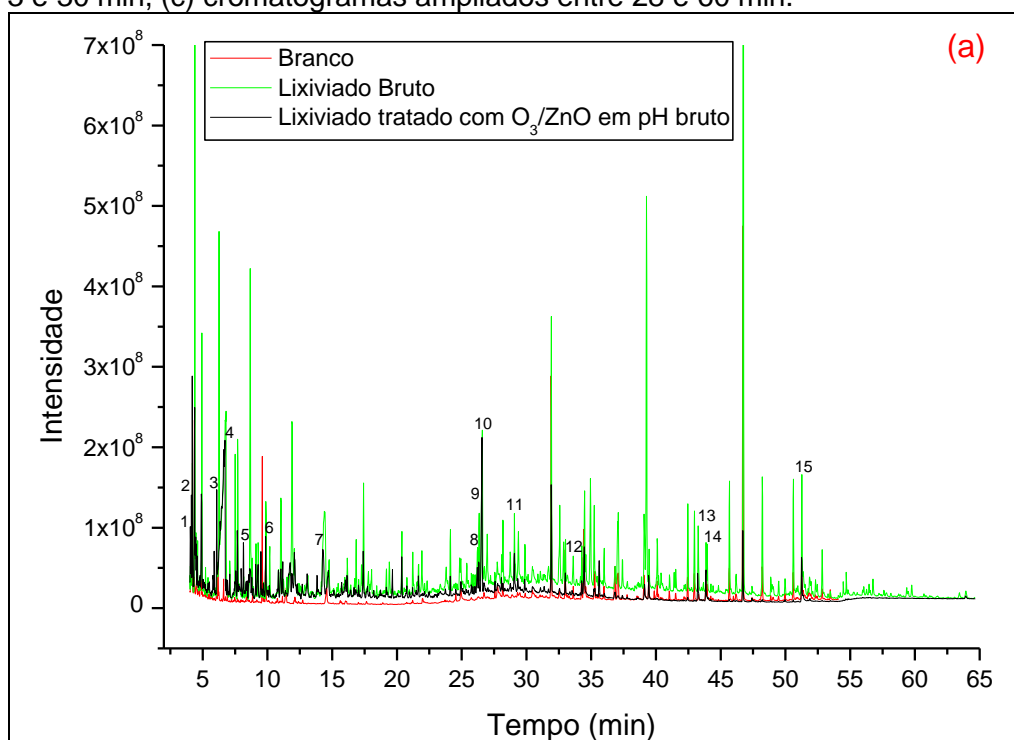
O processo catalítico com TiO_2 degradou alguns compostos não removidos pela ozonização, como ácido benzeno sulfônico butil amida, mono(2-etilhexil) ftalato e caprolactama, que é uma substância considerada tóxica. Observa-se que a oxidação da amida caprolactama gerou o éster cíclico caprolactona (pico 3), como subproduto.

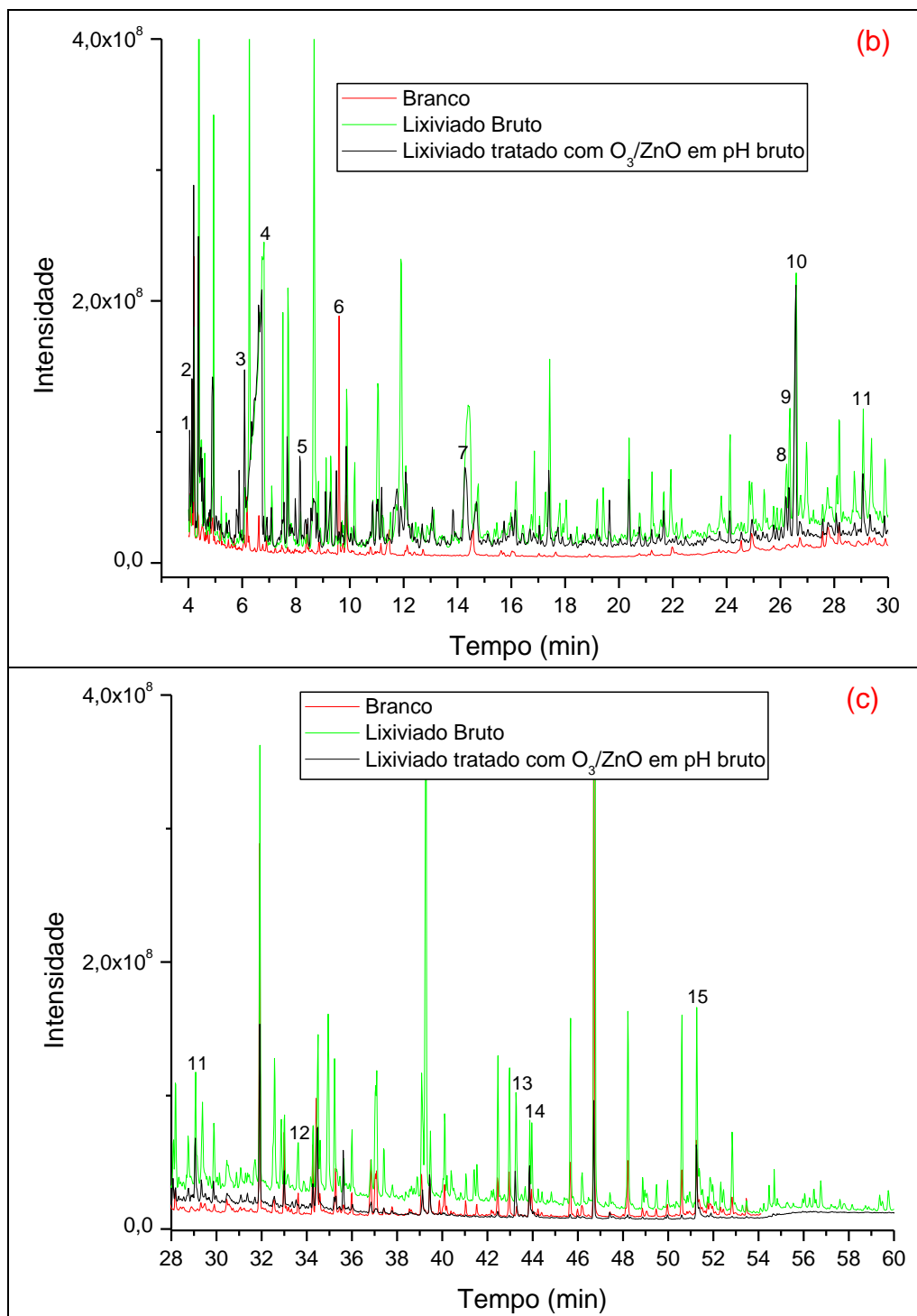
Observa-se ainda a formação dos subprodutos 2-amino-4-cloro-6-etilamina-s-triazina (pico 9), benzaldeído (pico 1) e ácido octanóico (pico 5). Estes compostos são mais lentamente oxidados pelo O_3 , devido à sua baixa constante de taxa de reação com o O_3 .

O processo de ozonização catalítica com TiO_2 não permitiu a degradação completa dos herbicidas atrazina (pico 12) e hexazinona (pico 14), assim como verificado no processo de ozonização, porém reduziu a intensidade dos seus picos, indicando remoção de parte da sua concentração presente inicialmente no lixiviado.

Contudo, verifica-se que o processo catalítico com TiO_2 em pH bruto degradou maior número de compostos, em relação à ozonização, e menor quantidade de subprodutos foram formados.

Figura 59 – Cromatogramas sobrepostos obtidos por CG-EM e ELL com acetato de etila do branco, lixiviado bruto e lixiviado tratado por ozonização catalítica com $0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto (pH = 6,9): (a) cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 65 min, (b) cromatogramas ampliados entre 3 e 30 min, (c) cromatogramas ampliados entre 28 e 60 min.





Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram na Tabela B.4 (Apêndice B).

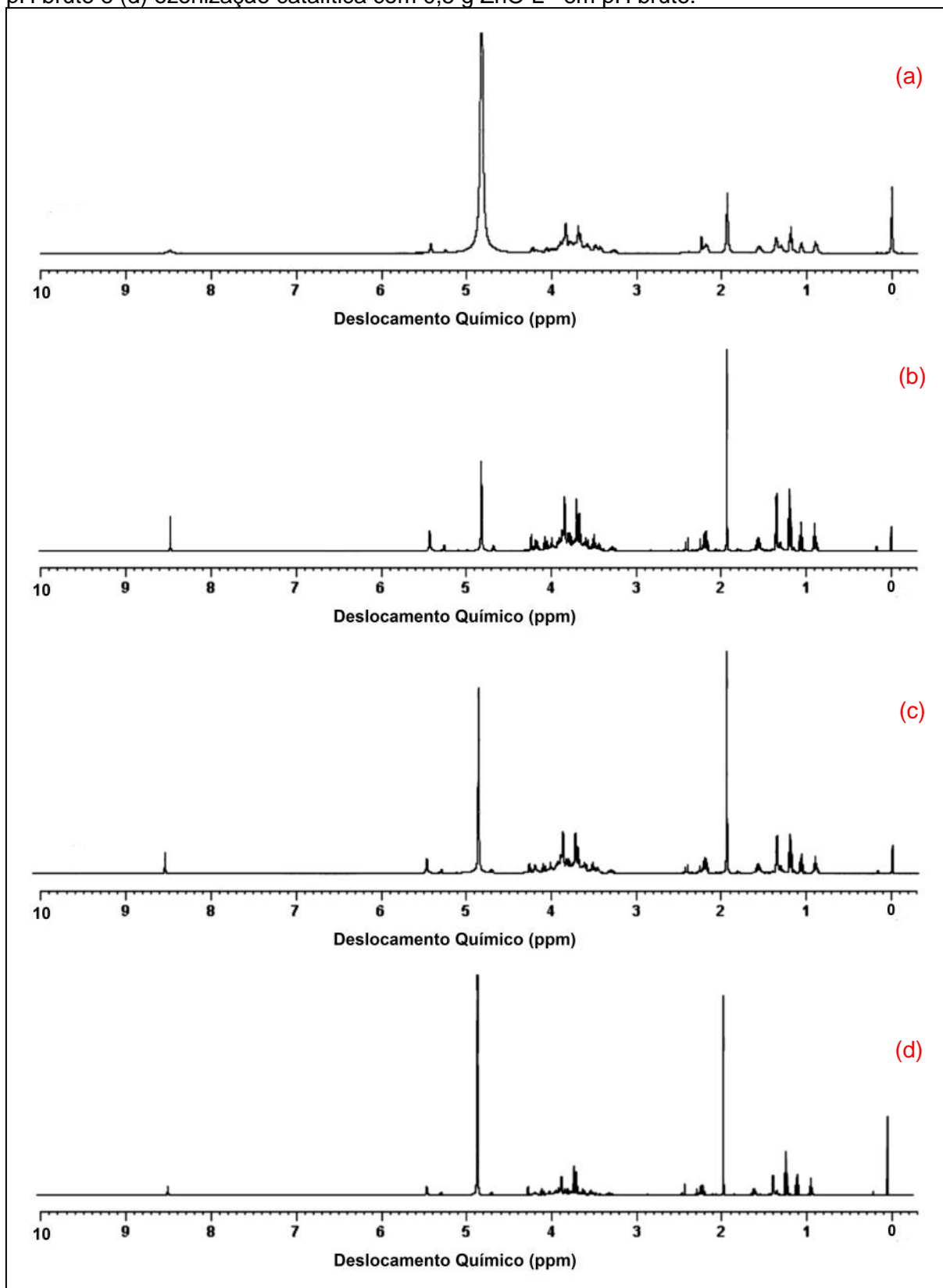
A partir da Figura 59 e a Tabela B.4 (Apêndice B), observa-se que, assim como o processo catalítico com TiO₂, a ozonização catalítica com ZnO removeu 16 compostos, pertencentes aos grupos químicos cetonas, álcoois, amins, amidas, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e ftalato, que não foi removido pelo processo de ozonização.

Verifica-se que este processo catalítico reduziu a intensidade dos picos de diversos compostos orgânicos do lixiviado, dentre eles o caprolactama (pico 7), a atrazina (pico 11) e o hexazinona (pico 13), porém tais compostos não foram totalmente degradados pelo sistema O_3/ZnO .

Assim como a ozonização e a ozonização catalítica com TiO_2 , o processo catalítico com ZnO gerou subprodutos de reduzida massa molar, como cetona (pico 1) e benzaldeído (pico 3), além do caprolactona (pico 5) e da 2-amino-4-cloro-6-etilamina-s-triazina (pico 8), subproduto da oxidação da atrazina.

A fim de verificar a degradação dos anéis aromáticos dos compostos orgânicos do lixiviado pelos POA, foi realizada a análise de RMN 1H do lixiviado. Foram comparadas as intensidades dos picos da região de compostos aromáticos (entre 6 e 9 ppm) com os da região dos compostos alifáticos (entre 0,4 e 1,7 ppm), conforme apresentado na Figura 60. Os nomes dos compostos identificados se encontram no Apêndice C.

Figura 60 – Espectro obtido por RMN ^1H a 500 MHz do (a) lixiviado bruto e após tratamento com (b) ozonização em pH bruto; (c) ozonização catalítica com 0,5 g TiO_2 em pH bruto e (d) ozonização catalítica com 0,5 g ZnO L^{-1} em pH bruto.



Nota: os nomes dos compostos dos picos numerados se encontram no Apêndice C.

A remoção de compostos aromáticos e alifáticos no lixiviado após os tratamentos oxidativos pode ser dada pela comparação das áreas espectrais da região de deslocamento químico de cada classe de composto.

Por meio da Figura 60(a), verifica-se que a área espectral da região de deslocamento químico de compostos aromáticos (6 a 9 ppm) do lixiviado bruto é 9,2 vezes menor que a área espectral de compostos alifáticos (0,4 a 1,7 ppm).

Sendo assim, observa-se que após tratamento pelos processos de ozonização (Figura 60b), ozonização catalítica com TiO_2 (Figura 60c) e ozonização catalítica com ZnO (Figura 60d), o lixiviado apresentou menor área espectral da região de deslocamento químico de compostos aromáticos (6 a 9 ppm), nos quais foram de 30,6, 9,8 e 12,5 vezes menor que a que a área espectral de compostos alifáticos (0,4 a 1,7 ppm), respectivamente.

É possível notar que os POA permitiram a remoção de regiões aromáticas, sobretudo pelo processo de ozonização. A remoção de compostos aromáticos é importante, visto que estes são indicadores de material orgânico de difícil biodegradabilidade e podem contribuir para a complexação de metais. Porém, a ozonização de substratos aromáticos permite a formação de subprodutos refratários, que podem ter contribuído para a baixa remoção de carga orgânica alcançada pelos processos.

Verifica-se um aumento na quantidade de picos na região entre 3 e 5 ppm, indicando a formação de compostos de carbono ligados aos carboidratos, como subprodutos dos processos oxidativos, sobretudo da ozonização.

Por meio da análise de RMN ^1H , também foi possível verificar a geração de subprodutos, pelos processos de ozonização e ozonização catalítica com TiO_2 e com ZnO , nos quais os processos formaram compostos dos grupos cetonas, aminas, álcoois e ácidos carboxílicos, como o ácido fórmico, propanoico e pirúvico. Os álcoois, cetonas e ácido fórmico são mais lentamente oxidados, devido à sua baixa constante de taxa de reação com o ozônio, como apresentado na revisão de literatura (Tabela 4 – página 52). Os nomes dos compostos se encontram no Apêndice C.

6.5.2.14 Considerações sobre os processos de tratamentos

A partir destes resultados, foi possível verificar que a ozonização em pH bruto foi mais eficaz que os processos catalíticos, para a remoção da maioria dos parâmetros avaliados, dentre eles: cor, turbidez, compostos que absorvem em 254 nm, compostos nitrogenados, DBO_5 , fósforo, metais e sólidos suspensos.

No geral, os processos catalíticos não elevaram significativamente a remoção de grande parte dos parâmetros físico-químicos, com exceção à remoção de substâncias húmicas e DQO, que apresentaram menor concentração no lixiviado tratado pelo processo de ozonização catalítica com ZnO, porém as remoções ainda foram baixas.

Observou-se ainda que os POA, sobretudo os catalíticos, removeram uma quantidade considerável de compostos orgânicos do lixiviado e os subprodutos formados possuíam menor massa molar que aqueles presentes no lixiviado bruto.

7 CONCLUSÕES

O lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR apresentou características variadas durante as diferentes etapas de caracterização realizadas neste estudo, sendo que as concentrações de DQO, cor, turbidez e compostos que absorvem em 254 nm apresentaram-se elevadas em todas as etapas de caracterização.

A partir da determinação das características do lixiviado na etapa final (seção 6.5), verificou-se que o mesmo apresentou, ainda, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, sólidos, sobretudo dissolvidos e elevado percentual de substâncias húmicas, que são consideradas de difícil degradação biológica. Além disto, a maioria dos parâmetros físico-químicos do lixiviado se mostrou acima dos limites máximos permitidos para o seu lançamento em corpos d'água.

A partir da análise de CG-EM e de RMN ^1H , foi verificado que o lixiviado apresentou diversos compostos orgânicos em sua composição, dentre eles, alguns compostos considerados cancerígenos e mutagênicos, como o bisfenol A (BPA), desreguladores endócrinos e persistentes no ambiente, como o p-cresol e os praguicidas atrazina e hezaninona.

Com a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), sob diferentes condições de pH e concentração dos catalisadores TiO_2 e ZnO (seção 6.3), evidenciou-se que os processos de ozonização e ozonização com TiO_2 apresentaram maior eficiência quando eram realizados em pH ácido ou em pH bruto (7,5-7,7), sendo que as maiores remoções do parâmetro resposta (DQO) foram obtidas pelos processos: O_3 em pH 4,0, $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH 4,0 e $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto. Observou-se, ainda, que os processos desenvolvidos com TiO_2 não sofreram influência da concentração de catalisador e os processos desenvolvidos com ZnO foram mais eficientes na menor concentração de catalisador.

A partir da realização dos POA com a concentração fixa dos catalisadores TiO_2 e ZnO , diferentes condições de pH e tempo de reação de até 120 minutos (seção 6.4), verificou-se que, no geral, os processos se mostraram mais eficientes quando iniciados em pH 3,0 ou em pH bruto (7,0-7,5), independentemente do tempo de reação. O processo catalítico com ZnO apresentou-se mais eficiente que o processo catalítico com TiO_2 , independentemente do pH inicial do lixiviado.

Verificou-se também que o aumento do tempo de reação não elevou significativamente a remoção dos parâmetros avaliados, a ponto de viabilizar a execução dos processos durante o maior tempo. As maiores remoções do parâmetro resposta (cor verdadeira) foram obtidas durante 90 minutos de reação pelos processos: O_3 em pH bruto, $O_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ em pH bruto e $O_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ em pH bruto, sendo que o pH bruto inicial do lixiviado variou entre 7,0 e 7,5.

Na etapa final de tratamento (seção 6.5), em que os processos foram realizados com concentração de catalisadores, pH e tempo de reação fixos, verificou-se que os processos catalíticos com TiO_2 e ZnO iniciados em pH bruto do lixiviado (pH = 6,9), no geral, foram menos eficientes que a ozonização, para a degradação dos poluentes do lixiviado, inviabilizando sua aplicação, nas condições testadas neste estudo, para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR.

O processo de ozonização iniciado em pH bruto (pH = 6,9), mostrou-se mais eficiente para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR, permitindo elevadas reduções de cor, turbidez, DBO_5 , nitrogênio amoniacal, fósforo, compostos aromáticos e degradação de compostos orgânicos em outros menos complexos, com apenas 90 minutos de reação, podendo ser aplicado como um processo de pré-tratamento do lixiviado em estudo.

Conclui-se ainda que o processo de ozonização em pH bruto (pH = 6,9), por si só, não foi o suficiente para a degradação completa de todos os poluentes inicialmente presentes no lixiviado, porém este processo melhorou consideravelmente a sua qualidade, resultando em um lixiviado menos complexo que, conseqüentemente, permitiria uma melhor eficácia aos processos de pós-tratamento do lixiviado pré ozonizado em pH bruto.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil – 2013**. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; AZIZ, S. Q. Effect of ozone and ozone/fenton in the advanced oxidation process on biodegradable characteristics of semi-aerobic stabilized leachate. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 2, p. 148-152, 2013.

AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.

ALKALAY, D.; GUERRERO, L.; LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; CHAMY., R. Review: anaerobic treatment of municipal sanitary landfill leachates: the problem of refractory and toxic components. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 14, p. 309-320, 1998.

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

AL-WABEL, M. I.; AL YEHYA, W. S.; AL-FARRAJ, A. S.; EL-MAGHRABY, S. E. 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. 65-70, 2011.

AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. **Water Environment Research**, v. 81, n. 5, p. 499-505, 2009.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. USA: APHA, 1998.

ARTIOLA-FORTUNY, J.; FULLER, H. W. Humic substances in landfill leachates: I. Humic acid extraction and identification. **Journal of Environmental Quality**, v. 11, n. 4, p 663-669, 1982.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 76-86, 2007.

BAHÉ, J. M. C. F. **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento**: testes em bancada. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2008.

BALCIOGLU, I. A.; ARSLAN, I. Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 2, p. 221-228, 2001.

BARROS, H. L. **Estudo de balanço hídrico em aterro sanitário por meio de lisímetros de grandes dimensões**. 2004. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

BASSANI, F. **Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação da tratabilidade com coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio**. 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2010.

BAUER, M. J.; HERRMANN, R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. **The Science of the Total Environment**, v. 208, p. 49-57, 1997.

BAUN, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. L. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, p. 269-291, 2003.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L. A.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills - chemical analysis and toxicity tests. **Water Research**, v. 38, p. 3845-3858, 2004.

BAUN, D. L.; CHRISTENSEN, T. H. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. **Waste Management & Research**, v. 22, p. 3-23, 2004.

BENFENATI, E.; PIERUCCI, P.; FANELLI, R.; PREISS, A.; GODEJOHANN, M.; ASTRATOV, M.; LEVSEN, K.; BARCELÓ, D. Comparative studies of the leachate of an industrial landfill by gas chromatography–mass spectrometry, liquid chromatography–nuclear magnetic resonance and liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 831, p. 243-256, 1999.

BENFENATI, E.; GENAH, D.; VERRO, R.; MAZZATORTA, P. Chemical analysis distributed modelling and risk indices. Three fundamental pillars in risk assessment. **The Scientific World Journal**, v. 2, p. 1617-1625, 2002.

BESEN, G. R.; GUNTHER, W. R.; RODRIGUES, A. C.; BRASIL A. L. Resíduos sólidos: vulnerabilidades e perspectivas. In: SALDIVA P. (Coord.) et al. **Meio**

ambiente e saúde: o desafio das metrópoles. São Paulo: ExLibris, 2010. p. 106-126.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos.** São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE, 1999.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos:** estudo de caso - central de resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS. 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2008.

BILA, D. M. **Aplicação de processos combinados no tratamento de chorume.** 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

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

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. (Coord.) et al. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Rio de Janeiro: E-papers, 2008. cap. 4, p. 243-308 (Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, v. 5). Inclui bibliografia.

BORBA, S. M. P. **Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários:** estudo de caso. 2006. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

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: 13 abr. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 397, de 03 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357, de 2005, que 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. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 066, 07 abr. 2008. Seção 1, p. 68-69. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 11 maio 2015.

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/l12305.htm>. Acesso em: 02 mar. 2015.

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: 13 abr. 2015.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2010**. Brasília: MCIDADES/SNSA, 2012. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=93>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

CARDOZA, L. A.; KORIR, A. K.; OTTO, W. H.; WURREY, C. J.; LARIVE, C. K. Applications of NMR spectroscopy in environmental science. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 45, p. 209-238, 2004.

CASTILLO, M.; BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 426, p. 253-264, 2001.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 659-718, 2001.

CHU, L. M.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. Variations in the chemical landfill leachate. **Environmental Management**, v. 18, n. 1, p. 105-117, 1994.

COELHO, M. G.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L. dos; ANDRADE, S. M. A. de. Utilização de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 28., 2002, Cancun. **Anais...** Cancun: ABES, 2002.

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

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

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DERCO, J.; GOTVAJN, A. Z.; ZAGORC-KONCAN, J.; ALMÁSIOVÁ, B.; KASSAI, A. Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes. **Chemical Papers**, v. 64, n. 2, p. 237-245, 2010.

EHRIG, H. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

EHRIG. Leachate quality. In: CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Ed.). **Sanitary Landfilling: process, technology, and environmental impact**. London: Academic Press, 1989. cap. 4.2, p. 213-229.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEID, E.; CHAHINE, W. ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

EMAN, E. A. Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 21, p. 55-60, 2012.

FERRAZ, F. de M. **Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 2010. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química**. 2010. 134 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 323 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003.

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

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonization. **Environmental Technology**, v. 22, n. 8, p. 897-904, 2001.

FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J. Os núcleos atômicos e a RMN: o modelo de camadas, o spin nuclear e os momentos eletromagnéticos nucleares. In: VILLAR, J. D. F. (Ed.). **Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear**, n. 1. Rio de Janeiro: Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear – AUREMN, 1999.

GARCÍA DE CORTÁZAR, A. L. **Desarrollo de Moduelo 2**: herramienta para la evaluación de la contaminación producida em vertederos de residuos sólidos urbanos. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidad de Cantabria, Santander, Espanha, 2003.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GHAZI, N. M.; LASTRA, A. A.; WATTS, M. J. Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) scavenging in young and mature landfill leachates. **Water Research**, v. 56, p. 148-155, 2014.

GLAZE, W. H.; KANG, J. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 11, p. 1580-1587, 1989.

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**, v. 4, 1ª Edição, COAMB-UERJ: Rio de Janeiro, RJ, 2011.

GONÇALVES, R. F. (Coord.) et al. **Desinfecção de efluentes sanitários**. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003, 438 p. Projeto PROSAB.

GOTTSCHALK, V.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water - a practical guide to understanding ozone and its applications**. 2. ed. Berlin: Wiley-VCH, 2010.

GRACIA, R.; CORTÉS, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L. Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters. **Ozone: Science & Engineering**, v. 22, n. 5, p. 461-471, 2000.

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

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

HE, P. J.; ZHENG, Z.; ZHANG, H.; SHAO, L. M.; TANG, Q. Y. PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 4928–4933, 2009.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I Non-dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, p. 173-183, 1983a.

HOIGNÉ, J., BADER, H. Rate of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in Water - II Dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, p. 185-194, 1983b.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.; HAAG, W. R.; STAEHELIN, J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III. Inorganic compounds and radicals. **Water Research**, v. 19, n. 8, p. 993-1004, 1985.

HOIGNÉ, J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation processes. In: HRUBEC, J. (Ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry: Quality and treatment of drinking water II**, v. 5, part C. Berlin: Springer, 1998. p. 83-141.

HOLMES, D. **Basic NMR concepts: a guide for the modern laboratory**. Universidade Estadual de Michigan, 2004.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2013.

HUANG, W. -J.; FANG, G. -C.; WANG, C. -C. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, p. 45–51, 2005.

HUO, S.; XI, B.; YU, H.; HE, L.; FAN, S.; LIU, H. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 492-498, 2008.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2010). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2015.

IHSS - INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. **Isolation of IHSS aquatic humic and fulvic acids**. Disponível em: <<http://www.humicsubstances.org/aquaticifa.html>>. Acesso em: 14 set. 2014.

IWAI, C. K. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos**. 2005. 205 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, SP, 2005.

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

JUNG, H.; CHOI, H. Catalytic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 288-294, 2006.

KALCIKOVÁ, G.; ZAGORC-KONCAN, J.; ZUPANCIC, M.; GOTVAJN, A. Z. Variation of landfill leachate phytotoxicity due to landfill ageing. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 9, p. 1349-1353, 2012.

KANG, K.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, p. 4023-4032, 2002.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 639-669, 2003.

KJELDSEN, P.; CHRISTENSEN, T. H. A simple model for the distribution and fate of organic chemicals in a landfill: MOCLA. **Waste Management & Research**, v. 19, p. 201-216, 2001.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

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. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 443-455, 2006a.

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

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, 2011.

LÔBO, E. M. P. dos S. **Estudo comparativo das características dos líquidos percolados gerados no Aterro Metropolitano - PB e no Aterro da Muribeca - PE**. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2006.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, p. 189-197, 2010.

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

MÁXIMO, V. A. **Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis**. 2007. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

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

MILTNER, R. J.; SHUKAIRY, H. M.; SUMMERS, R. C. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. **American Water Works Association**, v. 84, n. 11, p. 53-62, 1992.

MONJE-RAMIREZ, I.; ORTA DE VELÁSQUEZ, M. T. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. **Water Research**, v. 38, p. 2359-2367, 2004.

MONTEIRO, J. H. P.; ZVEIBIL, V. Z. (Coord.); FIGUEIREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO, M. A. F. de; BRITO, J. C. X. de; ALMEIDA, T. P. F. de; MANSU, G. L. **Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MORAES, E. **Diagnóstico da gestão de resíduos sólidos urbanos de sete municípios da região metropolitana de Maringá, Paraná**. 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2011.

MORAIS, J. L. de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 207 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

MORAIS, J. L. de; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 161 p. Dissertação (Mestrado

em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 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 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

NASCIMENTO FILHO, I; VON MÜHLEN, C; CARAMÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

NASCIMENTO FILHO, I; VON MÜHLEN, C; SCHOSSLER, P.; CARAMÃO, E. B. Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate. **Chemosphere**, v. 50, p. 657-663, 2003.

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

NERY, M. P. **Estudo da interação metal-suporte em catalisadores de rutênio promovidos por bário e cério para a síntese de amônia**. 2004. 150 f. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ÖMAN, C.; HYNNING, P. Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. **Environmental Pollution**, v. 80, p. 265-271, 1993.

PASQUALINI, L. T. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 2010. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2010.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 2004. 81 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

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: 15 maio 2015.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. Resolução nº 081, de 19 de outubro de 2010. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o controle

de efluentes líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU n°. 8326, 19 out. 2010. Disponível em:

<<http://www.cema.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=5>>. Acesso em: 15 maio 2015

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. Resolução n° 094, de 04 de novembro de 2014. Estabelece definições e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, o projeto, a implantação, a operação, as melhorias e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU n° 9328, 07 nov. 2014. Disponível em:

<<http://www.cema.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=5>>. Acesso em: 15 maio 2015

PAXÉUS, N. Organic compounds in municipal landfill leachates. **Water Science & Technology**, v. 42, n. 7-8, p. 323-333, 2000.

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, PR, 2012.

PEIXOTO, A. L. C. **Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}** . 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2008.

PINTO, M. C. F. (Org.). **Manual de medição in loco**: temperatura, pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido. Belo Horizonte, MG, 2007. 51 p.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. **Waste Management**, v. 26, p. 1148-1155, 2006.

POZNYAK, T.; BAUTISTA, G. L.; CHÁÍREZ, I.; CÓRDOVA, R. I.; RÍOS, L. E. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1108-1114, 2008.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ. **Lei Municipal n° 7.055, de 19 de dezembro de 2005**. Dispõe sobre a coleta, o recolhimento e o destino final de resíduos sólidos potencialmente perigosos que menciona e adota outras providências.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ. **Plano Municipal de Saneamento Básico de Maringá**: limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos (versão preliminar). Maringá, PR, 2011. Disponível em: <<http://www.maringa.pr.gov.br/saneamento/>>. Acesso em: 26 fev. 2015.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MARINGÁ. **Lei Municipal nº 9.150, de 13 de fevereiro de 2012**. Autoriza o poder executivo a contratar parceria público-privada, na modalidade concessão administrativa, para prestação dos serviços de destinação final ambientalmente adequada de resíduos sólidos, oferecer garantias e dá outras providências correlatas.

PREISS, A.; BERGER-PREISS, E.; ELEND, M.; GERLING, S.; KÜHN, S.; SCHUCHARDT, S. A new analytical approach for the comprehensive characterization of polar xenobiotic organic compounds downgradient of old municipal solid waste (MSW) landfills. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v. 403, p. 2553-2561, 2012.

REIS, B. G. **Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

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

RIBEIRO, V. A. dos S. **Tratamento de efluente de lavanderia industrial de jeans por fotocatalise heterogênea aplicando catalisadores em suspensão e imobilizado**. 2015. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2015.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. **Mutation Research**, v. 636, n. 1/3, p. 178-242, nov./dec. 2007.

RIGOBELLO, E. S.; SCANDELA, A. P. J.; CORSO, B. L.; TAVARES, C. R. G. Identificação de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário municipal por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p-794-800, 2015.

RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. **Water Research**, v. 37, p. 4823-4834, 2003.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. University of Illinois, Chicago, 2004.

SCHWARZBAUER, J.; HEIM, S.; BRINKER, S.; LITTKKE, R. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. **Water Research**, v. 36, p. 2275-2287, 2002.

SCHRAB, G. E.; BROWN, K. W.; DONNELLY, K. C. Acute and genetic toxicity of municipal landfill leachate. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 69, p. 99-112, 1993.

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

SILVA, G. H. R. da. **Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbico de esgoto sanitário**. 2008. 401 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2008.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADAE, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification e denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial - biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, v. 47, p. 6167-6186, 2013.

SIMPSON, A. J.; McNALLY, D. J. SIMPSON, M. J. NMR spectroscopy in environmental research: From molecular interactions to global processes. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 58, p. 97-175, 2011.

SLOBODA, E.; VIEIRA, E. M.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L. Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 976-982, 2009.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microrganismos indicadores**. 2007. 249 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.

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 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

SOUZA, G. de. **Monitoramento de parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterros sanitários – estudo em piloto experimental**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

SPRAUL, M.; EICHHOFF, U. NMR analysis of mixtures using hyphenation techniques and software. **Russian Chemical Bulletin**, International Edition, v. 52, n. 11, p. 2529-2538, 2003.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 19, p. 1206-1213, 1985.

STRELAU, J. R. de M. **Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS)**. 2006. 501 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

STRELAU, J. R. de M.; CASTILHOS JUNIOR, A. B. de; MADUREIRA, L. A. dos S. Extração de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários e determinação por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 16, n. 32, p. 19-30, 2009.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of solid waste management**. 2. ed. EUA: McGraw-Hill, 2002.

TEIXEIRA, C. P. de A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.

THOMAS, D. J. L.; TYRREL, S. F.; SMITH, R.; FARROW, S. Bioassays for the evaluation of landfill leachate toxicity. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews**, v. 12, n. 1, p. 83-105, 2009.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463-466, 1981.

TOMIYASU, H. FUKUTOMI, H.; GORDON, G. Kinetics and mechanisms of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 19, p. 2962-2966, 1985.

TONG, H.; YIN, K.; GE, L.; GIANNIS, A.; CHUAN, V. W. L.; WANG, J. Monitoring transitory profiles of leachate humic substances in landfill aeration reactors in mesophilic and thermophilic conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 342-348, 2015.

TONKES, M.; DEN BESTEN, P. J.; LEVERETT, D. Bioassays and tiered approaches for monitoring surface water quality and effluents. In: DEN BESTEN, P. J.; MUNAWAR, M. (Ed.). **Ecotoxicological testing of marine and freshwater ecosystems: emerging techniques, trends and strategies**. Boca Raton: CRC Press, 2005. cap 2, p. 43-86.

TURKI, N.; BELHAJ, D.; JAABIRI, I.; AYADI, H.; KALLEL, M.; BOUZID, J. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by coagulation-

flocculation and fenton-adsorption. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 7, n. 3, p. 18-25, 2013.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Priority Pollutants**. Disponível em:

<<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>>. Acesso em: 10 maio 2015.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water - Method 415.3**, nº EPA/600/R-09/122, 2009.

VAVERKOVÁ, M. D.; ADAMCOVÁ, D. Evaluation of landfill leachate pollution: findings from a monitoring study at municipal waste landfill. **Journal of Ecological Engineering**, v. 16, n. 2, p. 19-32, 2015.

VIECELI, N. C.; GONZATTI, C. F.; MARZOTTO, J. A.; NASCIMENTO FILHO, I. Influence of the solvent polarity and pH over the extraction of bisphenol A from samples of sanitary landfill leachate. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 148, 2011.

VOLK, C.; ROCHE, P.; JORET, J.; PAILLARD, H. Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 650-656, 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

WANG, F.; SMITH, D. W.; GAMAL EL-DIN, M. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – a review, **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 2, n. 6, p. 413-427, 2003.

WANG, P.; ZENG, G.; PENG, Y.; LIU, F.; ZHANG, C.; HUANG, B.; ZHONG, Y.; HE, Y.; LAI, M. 2,4,6-Trichlorophenol-promoted catalytic wet oxidation of humic substances and stabilized landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 216-222, 2014.

WICHITSATHIAN, B.; SINDHUJA, S.; VISVANATHAN, C.; AHN, K. H. Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. A39, n. 9, p. 2391-2404, 2004.

WILLIAMS, P. T. Emissions from solid waste management activities. In: HESTER, R. R.; HARRISSON, R. M. (Ed.). **Environmental and health impact of solid waste management activities**: Issues in environmental science and technology, Serie 18. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. p. 141-165.

WU, J. J.; PARK, S. -H.; HENGEMUEHLE, S. M.; YOKOYAMA, M. T.; PERSON, H. L.; MASTEN, S. J. 1998a. The effect of storage and ozonation on the physical,

chemical, and biological characteristics of swine manure slurries. **Ozone: Science & Engineering**, v. 20, n. 1, p. 35-50, 1998.

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

XIAOLI, C.; YONGXIA, H.; GUIXIANG, L.; XIN, Z.; YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the effect of aerobic conditions on the chemical characteristics of humic acid in landfill leachate and its implication for the environment. **Chemosphere**, v. 91, p. 1058-1063, 2013.

YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. Bisphenol A in hazardous landfill leachates. **Chemosphere**, v. 42, p. 415-418, 2001.

YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NISHIKAWA, M.; YAMAMOTO, T.; UEHIRO, T.; NAKASUGI, O.; OKUMURA, T.; KENMOTSU, K.; FUKUI, H.; NAGASE, M.; ONO, Y.; KAWAGOSHI, Y.; BABA, K.; NOMA, Y. Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 774, p. 321-332, 1997.

ZHANG, Q.; TIAN, B.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Management**, v. 33, p. 2277-2286, 2013.

APÊNDICE A – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por ELL e CG-EM

Na Tabela A.1 são apresentados os compostos identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e extração líquido-líquido (ELL) com acetato de etila (com e sem NaCl). Os compostos identificados por CG-EM e ELL com diclorometano (com e sem NaCl) são apresentados na Tabela A.2. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$, encontrados pela biblioteca de espectros de massas NIST.

As Figuras A.1 a A.60 apresentam os espectros de massas referentes aos compostos apresentados nas Tabelas A.1 e A.2.

Tabela A.1 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário (pH = 7,0) por CG-EM e ELL com acetato de etila com e sem cloreto de sódio

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa
1	4,68	Ácido pentanoico	50	50	60-73-82-151
2	6,83	Ácido hexanoico ou ácido caproico	80	116	60-73-87-103
3	8,67	4-metil-fenol ou p-cresol	53	108	107-108-77-90-109
4	9,2	Ácido heptanoico	93	93	60-73-87-101
5	9,86	Álcool fenil-etil ou benzeno etanol	66	66	91-92-122-65
6	10,23	Ácido ciclohexanocarboxílico	63	128	73-55-83-128
7	12,17	Ácido octanoico ou ácido n-caprílico	92	144	60-73-101-144
8	13,09	2-fenoxi-etanol ou β -hidroxietil fenil éter	57	138	94-138-77-66
9	14,51	Caprolactama ou hexahidro-2-H-azepinona-2	71	113	113-55-56-85-84
10	15,01	Ácido nonanoico	92	158	60-73-57-115-129-87
11	15,10	Resorcinol ou 1,3-benzenodiol	56	110	110-82-111
12	17,89	Ácido decanoico	67	172	60-73-129-143-172
13	19,55	4-hidroxi-benzoetanol ou 4-(2-hidroxietil)-fenol	69	138	107-138-77
14	24,09	dietiltoluamida ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	54	191	119-91-190-120-192
15	25,33	2-(4-sec-butilfenil) ácido propanóico	57	106	161-163-91-119-206-208
16	26,28	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	72,4	199	91-155-199-65-90
17	26,45	6-cloro-N-(1-metiletil)- 1,3,5-triazina-2,4-diamina ou desetil atrazina (DEA)	75	187	172-174-189-69

18	29,01	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	96	215	200-215-173-217
19	29,30	7-metil-7-tetradecen-1-ol acetato	64	268	99-108-81-79-73
20	31,40	2-octil-4-isotriazolinona-3	59	213	111-114-55-180
21	31,86	Diisobutil éster ácido ftálico	52	278	149-150-57
22	32,97	7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	92	276	205-175-217-220-177-261-276
23	34,46	Ácido hexadecanoico	57	256	73-60-57-256-257
24	34,85	4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil ácido propiônico	72	278	263-278-279-219-147
25	36,79	2-etil-hexil pentil éster ácido ftálico	34	348	149-150-237-238
26	39,20	4,4-(1-metiletilideno) bisfenol ou bisfenol A (BPA)	92	228	213-214-228-119
27	43,20	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	76	252	171-172-128-252
28	43,80	Octadecanamida	72	283	59-72-128-184-240-254
29	44,75	2-[2-[2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]etoxi]-etanol	78	338	267-89-268-57
30	46,66	Mono-2-etil-hexil-ftalato	64	278	149-167-57-279
31	50,08	2-[2-(2-(2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etóxi)etóxi)etóxi]-etanol	90	382	311-89-135-57-161-91-382
32	51,19	(Z)-13-docosenamida ou erucilamida	78	337	59-72-55-126

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito**: compostos encontrados na amostra e no branco.

Tabela A.2 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário por CG-EM e ELL com diclorometano com e sem cloreto de sódio

Pico	^a TR (min)	Compostos	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa
1	5,15	1,2,3,4,5-pentametil-ciclopenteno	52	138	123-81-138
2	5,75	dihidro-5-metil-2(3H)-furanona	58	100	56-85-86
3	6,15	5-isopropil-3,3-dimetil-2-metileno-2, dihidrofuran-3	53	152	137-95-152
4	7,06	1-(2-metóxi-propóxi)-2-propanol	78	148	59-73-103-104
5	8,65	4-metil-fenol ou p-cresol	71	108	107-108-77-90-109
6	9,86	Álcool fenil-etil ou benzenoetanol	70	122	91-92-122-65
7	11,01	α,α,4-trimetil-ciclohexanometanol	54	156	59-55-81-95
8	11,77	2-piperidona	54	99	99-98-55-107
9	11,88	1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexanol	56	156	71-81-95-99
A	12,43	p-mentenol-8	54	154	59-93-121-136-139
10	14,29	caprolactama ou Hexahidro-2H-azepinona-2	64	113	55-56-113-85-84-67-114
11	14,65	Ácido nonanoico	60	158	60-73-57-115-129
12	17,75	Ácido decanoico	52	172	55-60-73-129-83
13	20,68	4-hidroxi-β-ionone	54	208	109-123-208-209-
B	21,86	N-(4-aminofenil)-N-metil- acetamida	52	164	92-121-122-164-65
14	24,09	dietiltoluamida ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	67	191	119-91-190-120-191
15	26,27	N-etil-2-metil-benzenosulfonamida	77	199	91-90-155-199-200
16	26,42	6-cloro-N-(1-metiletil)- 1,3,5-triazina-2,4-diamina ou desetil atrazina (DEA)	88	187	172-174-189-69
17	29,00	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	97	215	200-215-173-217
18	29,3	Metil N-(N-benziloxicarbonil-beta-l-aspartil)-beta-d-glucosaminida	50	442	91-79-108-81-73
19	31,87	diisobutil éster ácido ftálico	54	334	149-104-167-57
20	32,51	N,N-dietil-2,2-dimetil-2-[(3,5-dimetoxi)fenil]-etanamina	56	265	86-58-87-120
21	32,94	7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	92	276	205-175-217-220-177-276
22	34,36	Butil-tetradecil éster ácido ftálico	30	418	149-150-71-57-223
23	34,81	3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil ácido propanóico	64	278	263-278-264-219-147
24	35,24	Etil éster ácido hexadecanóico	51	284	88-101-51-157-284
25	36,80	2-etil-hexil pentil éster ácido ftálico	20	460	149-150-237-238
26	39,16	4,4-(1-metiletilideno) bisfenol ou bisfenol A (BPA)	91	228	213-214-228-119

27	42,65	forbol	53	364	56-83-217-123
28	43,20	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	77	252	171-172-128-252
29	46,66	Mono(2-etilhexil) ftalato	20	278	149-167-57-71
30	50,07	2-[2-(2-(2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenóxi]etóxi)etóxi)etóxi] etanol	65	382	311-89-135-57-161-91-382
31	51,19	(Z)-13-docosenamida ou erucilamida	90	337	59-72-55-126

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito**: compostos encontrados na amostra e no branco; A e B: compostos encontrados apenas na amostra extraída com pH básico e ácido.

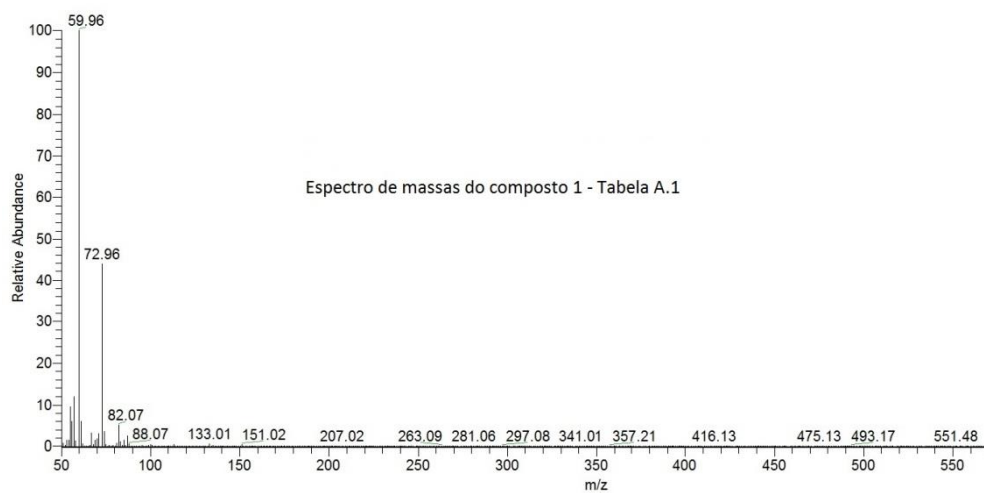
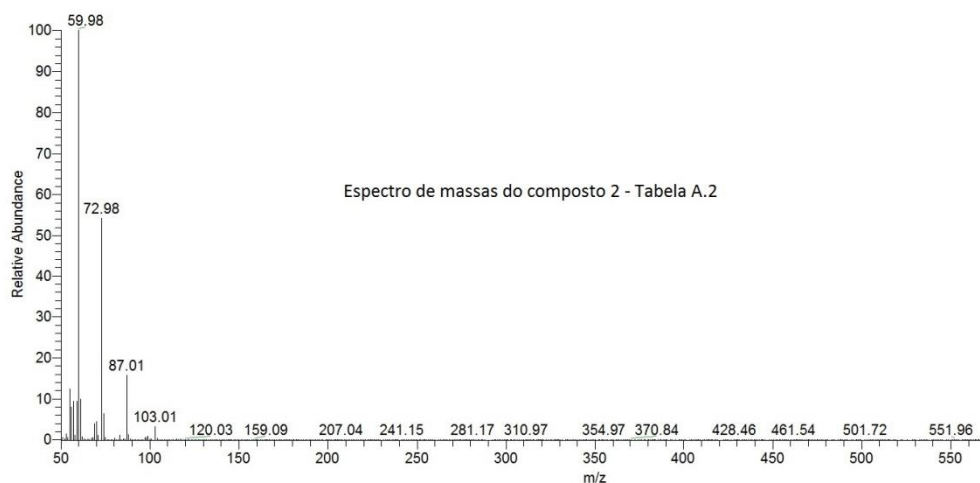
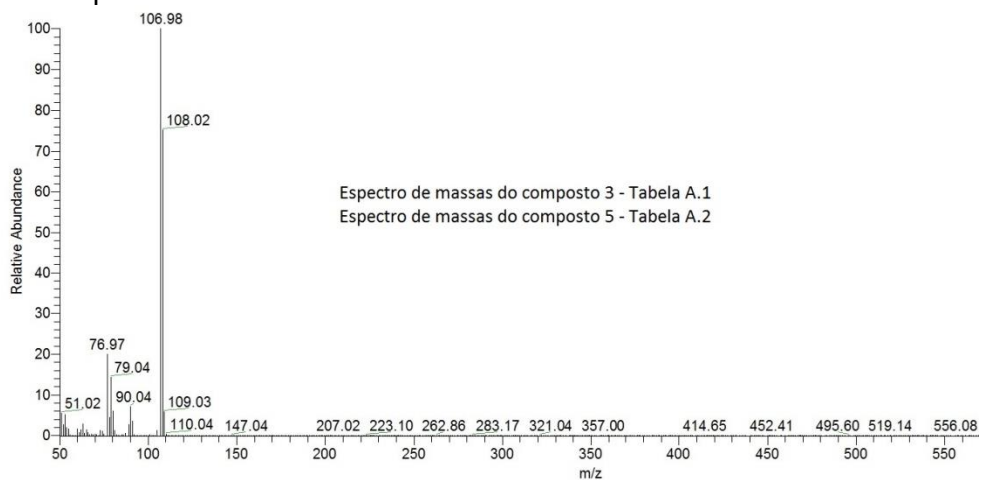
Figura A.1. Espectro de massas do composto 1 referente à Tabela A.1.**Figura A.2.** Espectro de massas do composto 2 referente à Tabela A.1.**Figura A.3.** Espectro de massas do composto 3 referente à Tabela A.1 e do composto 5 referente à Tabela A.2

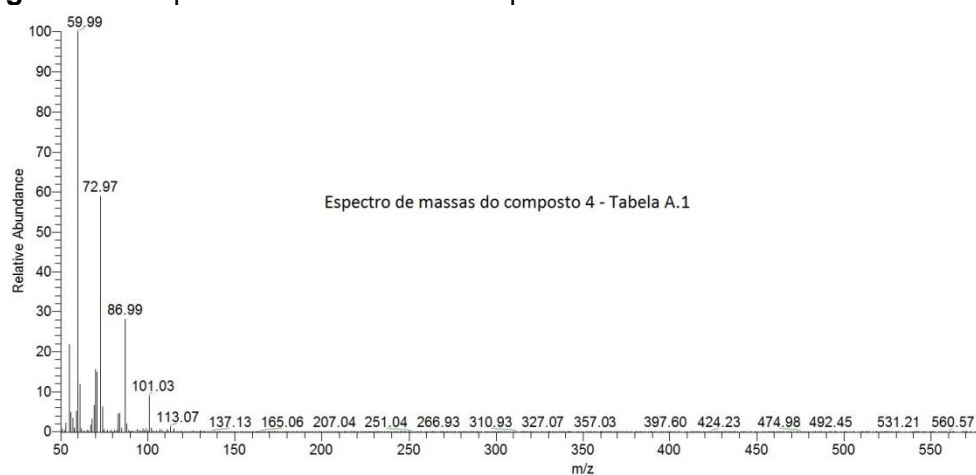
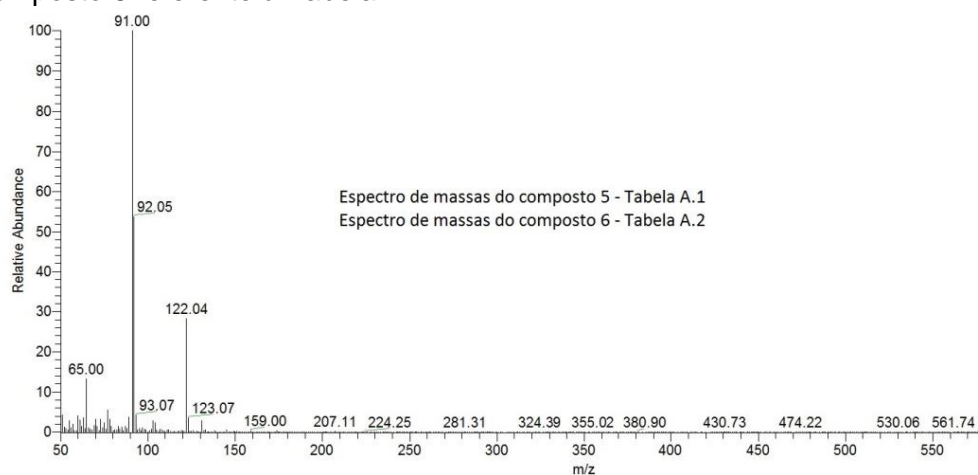
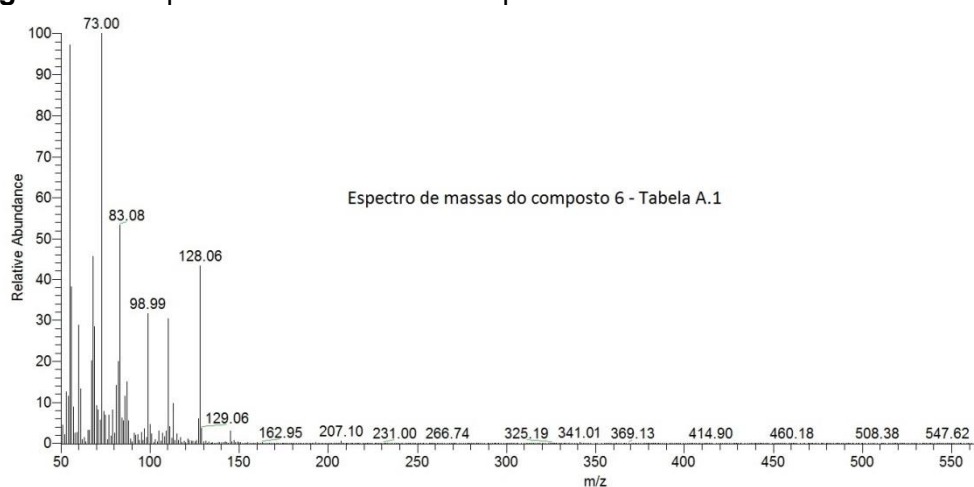
Figura A.4. Espectro de massas do composto 4 referente à Tabela A.1.**Figura A.5.** Espectro de massas do composto 5 referente à Tabela A.1 e do composto 6 referente à Tabela A.2.**Figura A.6.** Espectro de massas do composto 6 referente à Tabela A.1.

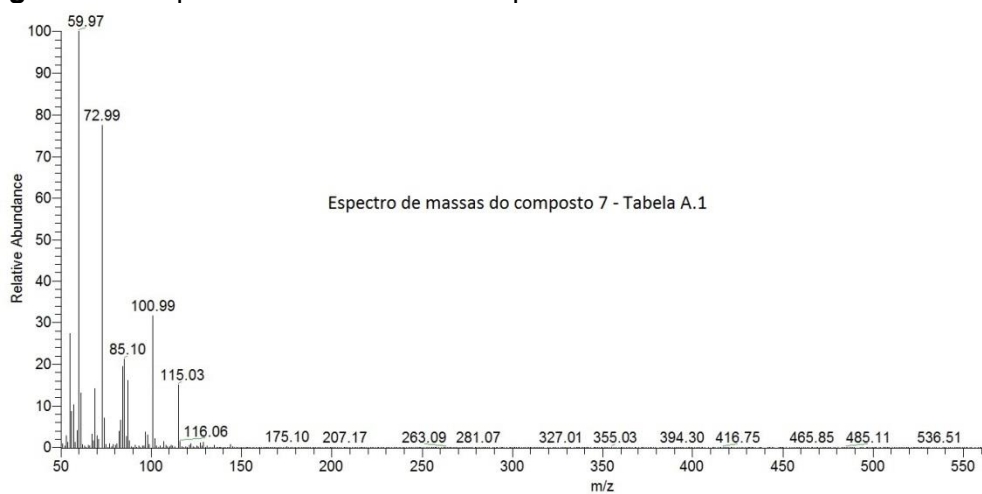
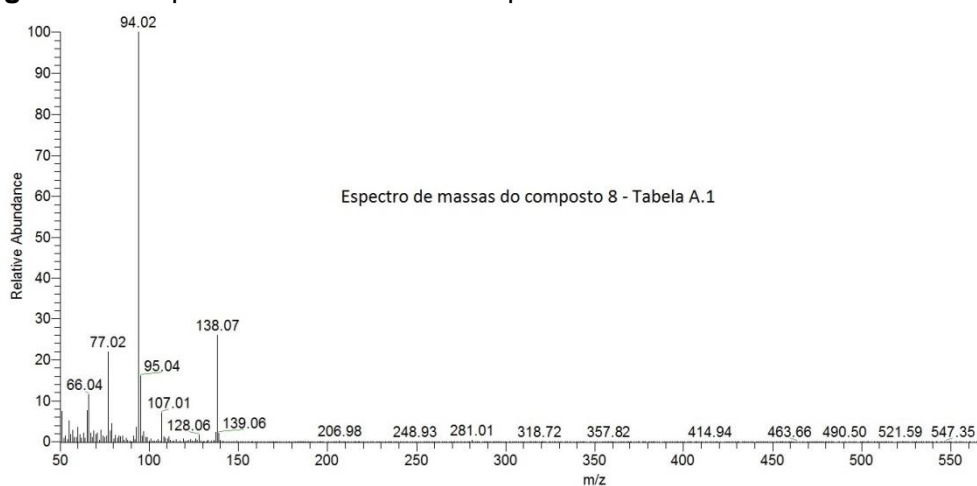
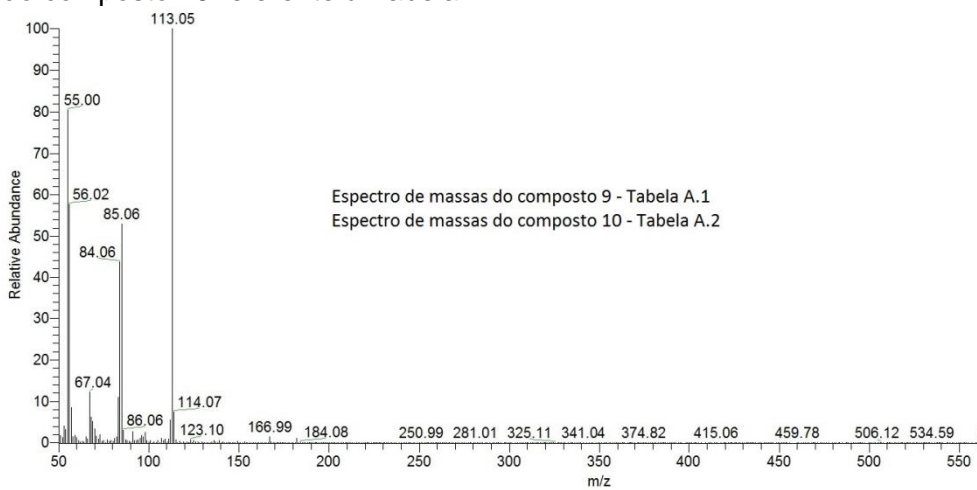
Figura A.7. Espectro de massas do composto 7 referente a Tabela A.1.**Figura A.8.** Espectro de massas do composto 8 referente a Tabela A.1.**Figura A.9.** Espectro de massas do composto 9 referente à Tabela A.1 e do composto 10 referente à Tabela A.2.

Figura A.10. Espectro de massas do composto 10 referente à Tabela A.1 e do composto 11 referente à Tabela A.2.

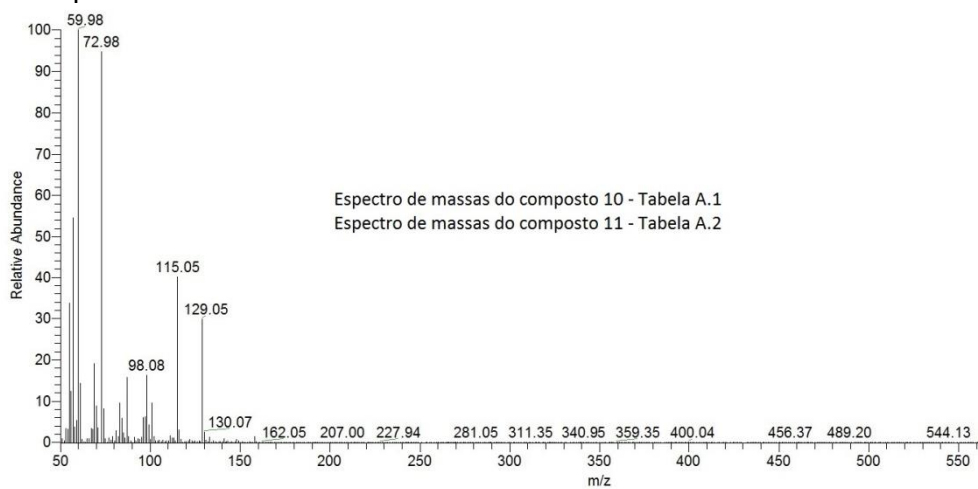


Figura A.11. Espectro de massas do composto 11 referente à Tabela A.1.

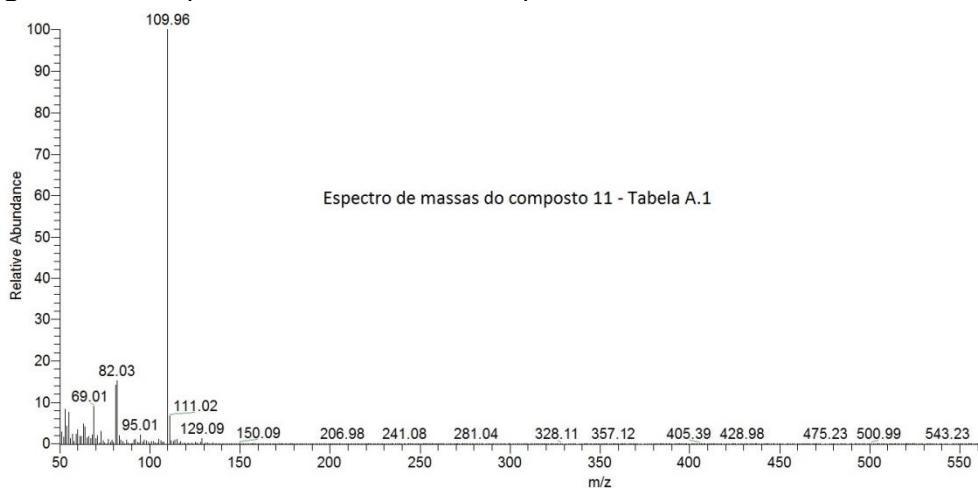


Figura A.12. Espectro de massas do composto 12 referente às Tabelas A.1 e A.2.

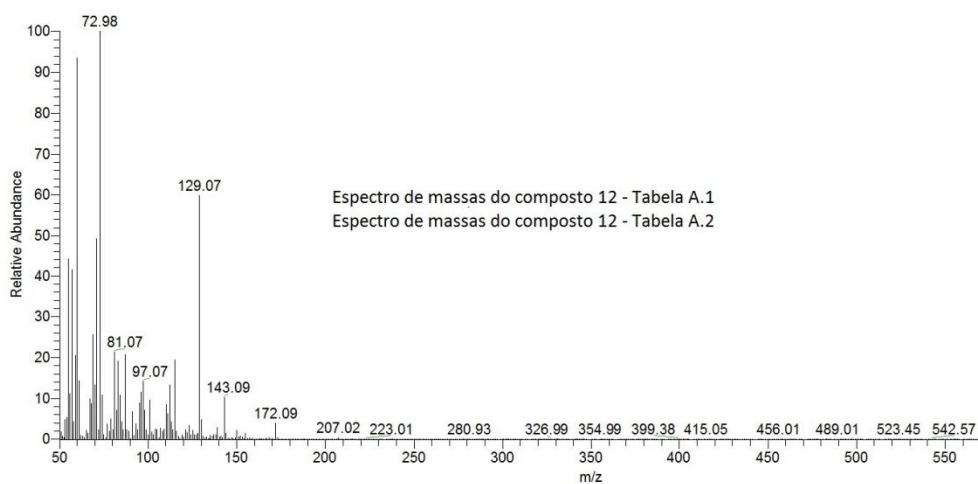


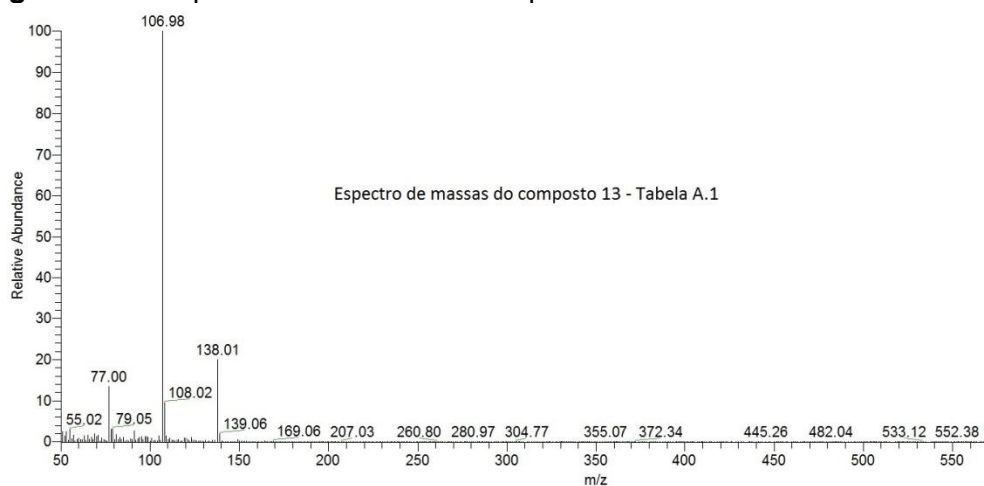
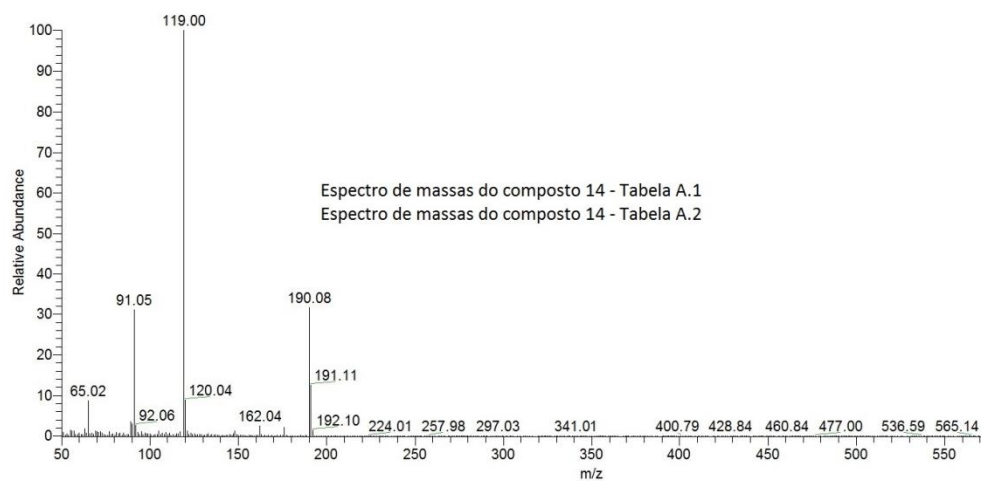
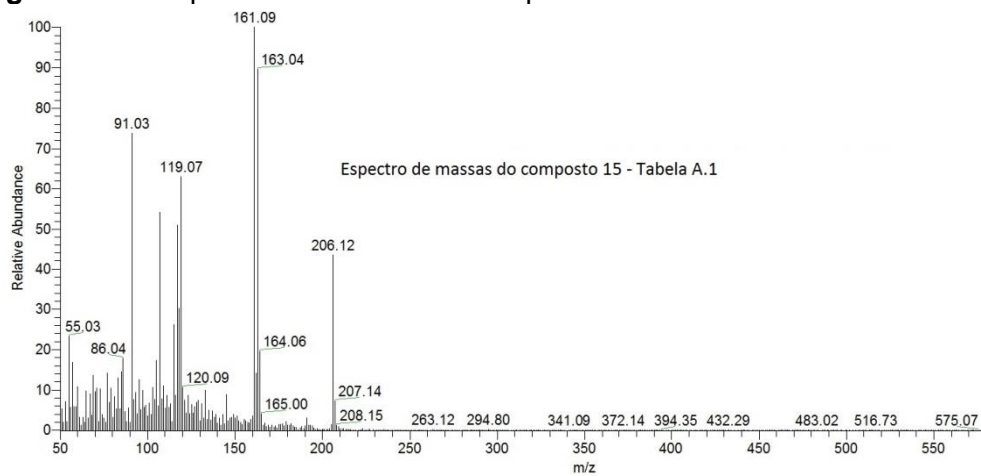
Figura A.13. Espectro de massas do composto 13 referente à Tabela A.1.**Figura A.14.** Espectro de massas do composto 14 referente às Tabelas A.1 e A.2.**Figura A.15.** Espectro de massas do composto 15 referente à Tabela A.1.

Figura A.16. Espectro de massas do composto 16 referente à Tabela A.1 e do composto 15 referente à Tabela A.2.

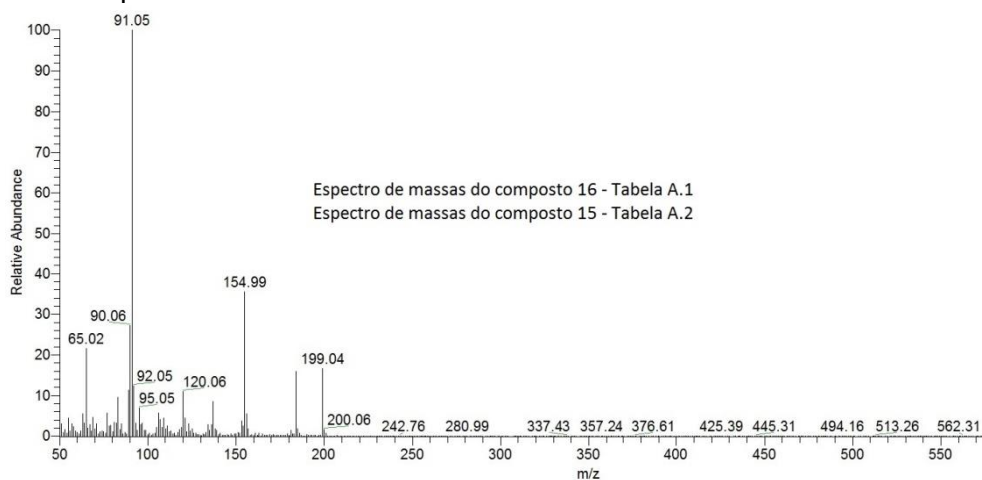


Figura A.17. Espectro de massas do composto 17 referente à Tabela A.1 e do composto 16 referente à Tabela A.2.

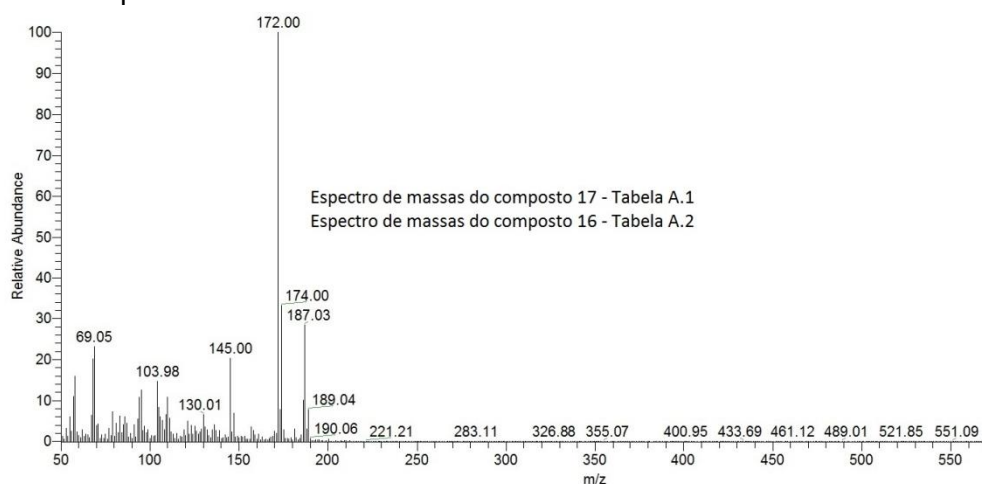


Figura A.18. Espectro de massas do composto 18 referente à Tabela 1 e do composto 17 referente à Tabela A.2.

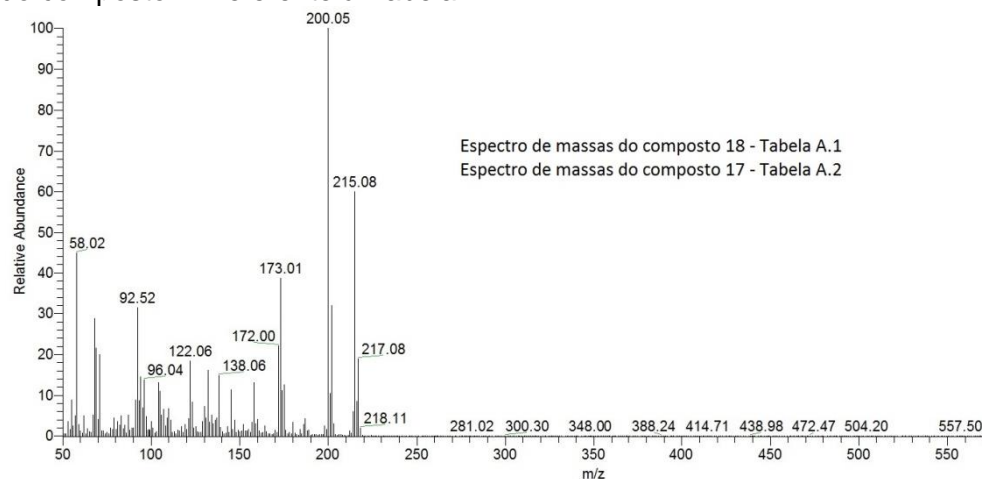


Figura A.19. Espectro de massas do composto 19 referente à Tabela A.1 e do composto 18 referente à Tabela A.2.

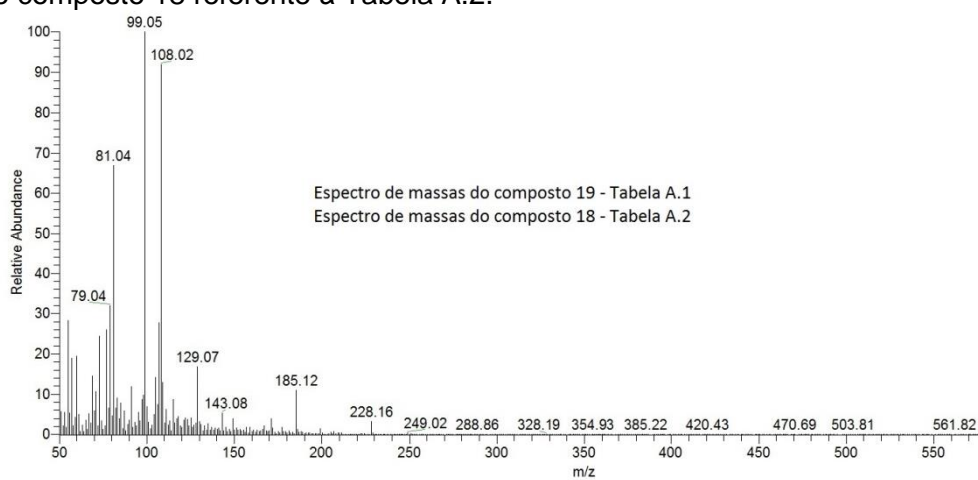


Figura A.20. Espectro de massas do composto 20 referente à Tabela A.1.

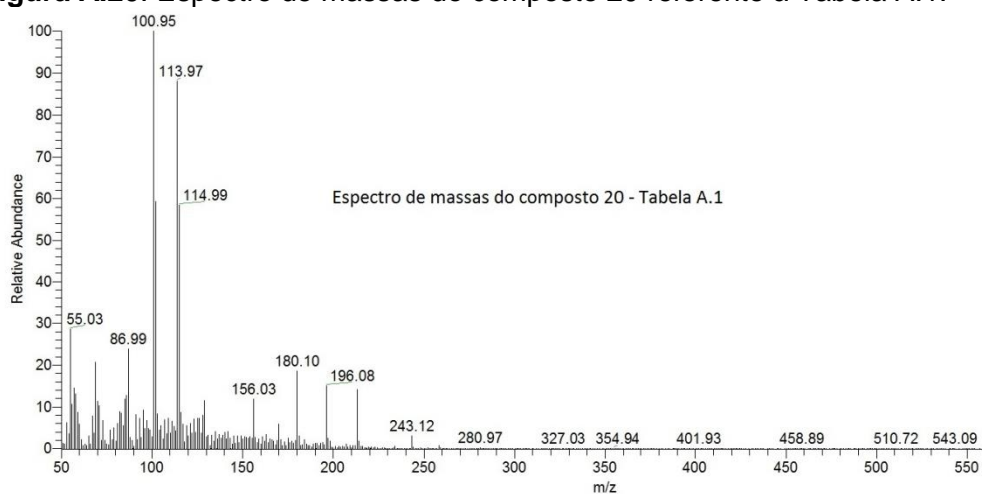


Figura A.21. Espectro de massas do composto 21 referente ao branco da Tabela A.1.

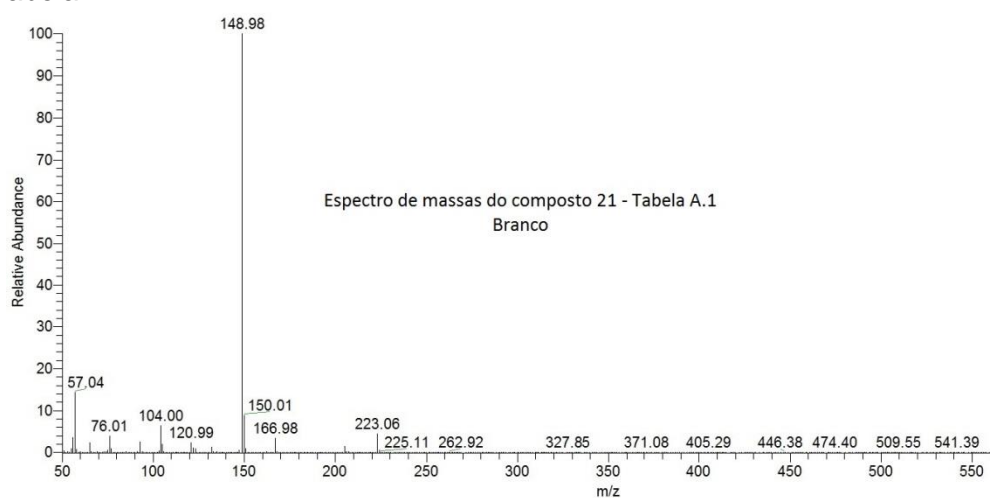


Figura A.22. Espectro de massas do composto 21 da amostra de lixiviado referente à Tabela A.1 e do composto 19 referente à Tabela A.2.

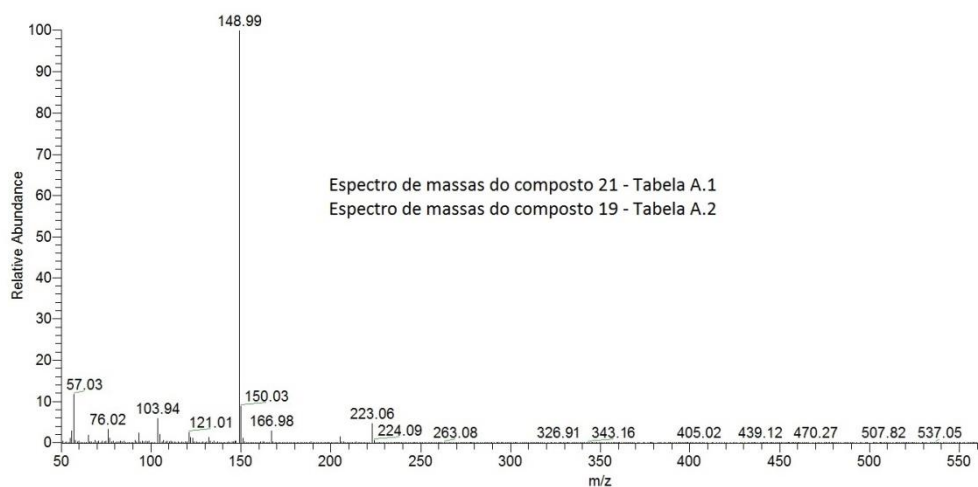


Figura A.23. Espectro de massas do composto 22 referente ao branco da Tabela A.1.

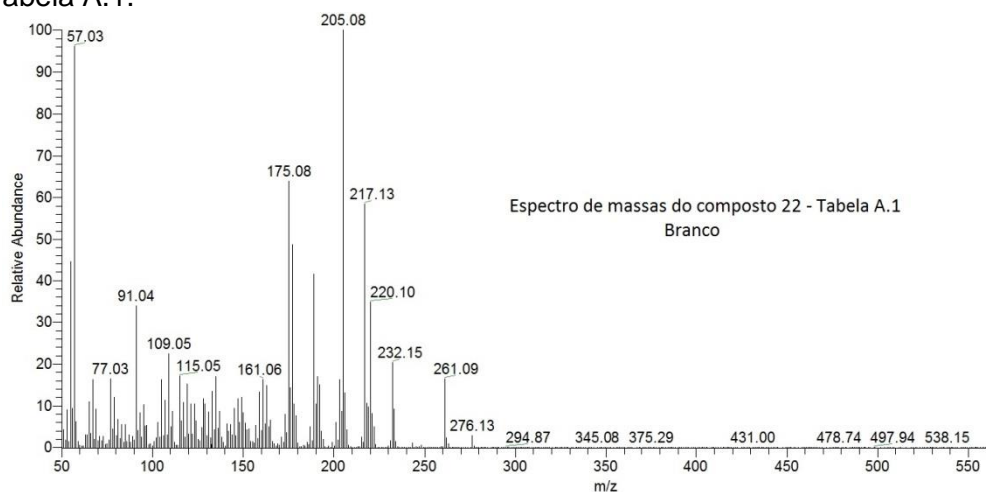


Figura A.24. Espectro de massas do composto 22 referente à Tabela A.1 e do composto 21 referente à Tabela A.2.

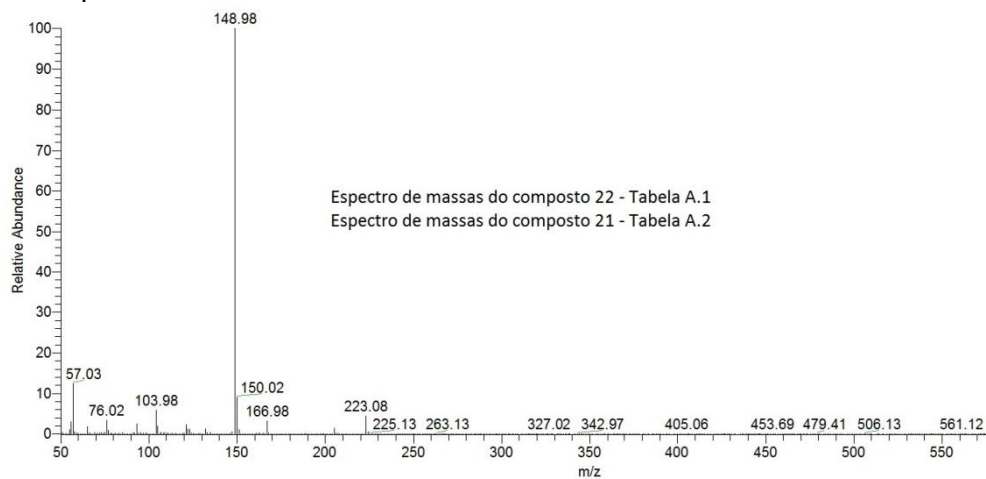


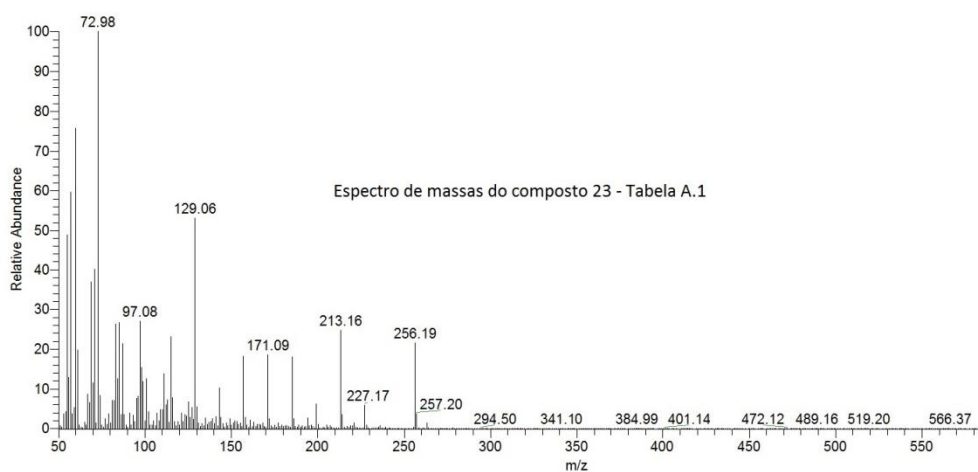
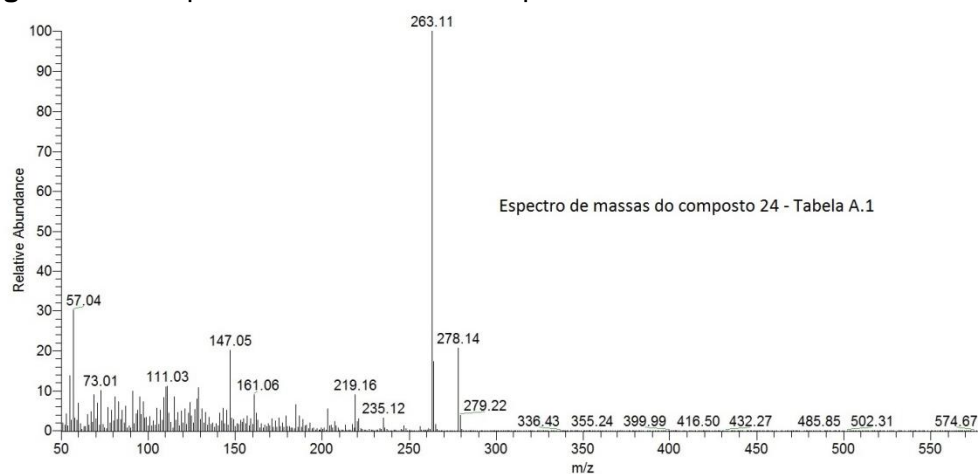
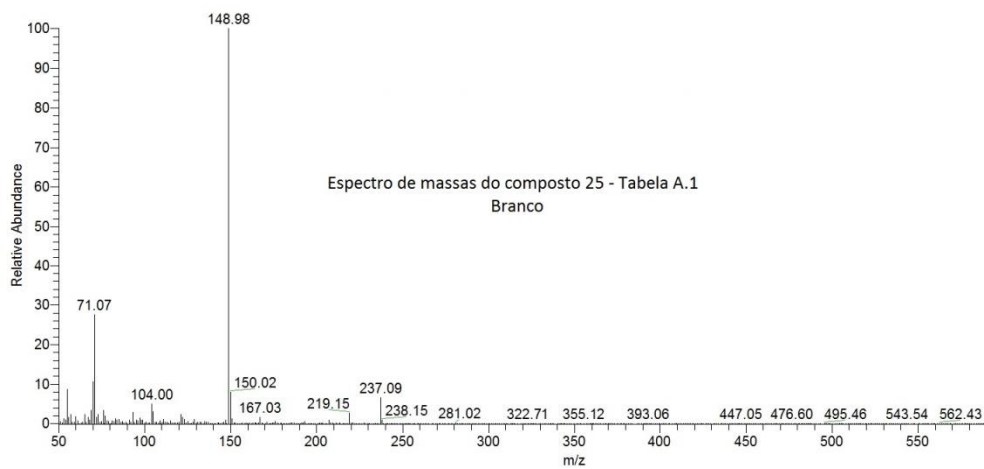
Figura A.25. Espectro de massas do composto 23 referente à Tabela A.1.**Figura A.26.** Espectro de massas do composto 24 referente à Tabela A.1.**Figura A.27.** Espectro de massas do composto 25 referente ao branco da Tabela A.1.

Figura A.28. Espectro de massas do composto 25 referente às Tabelas A.1 e A.2.

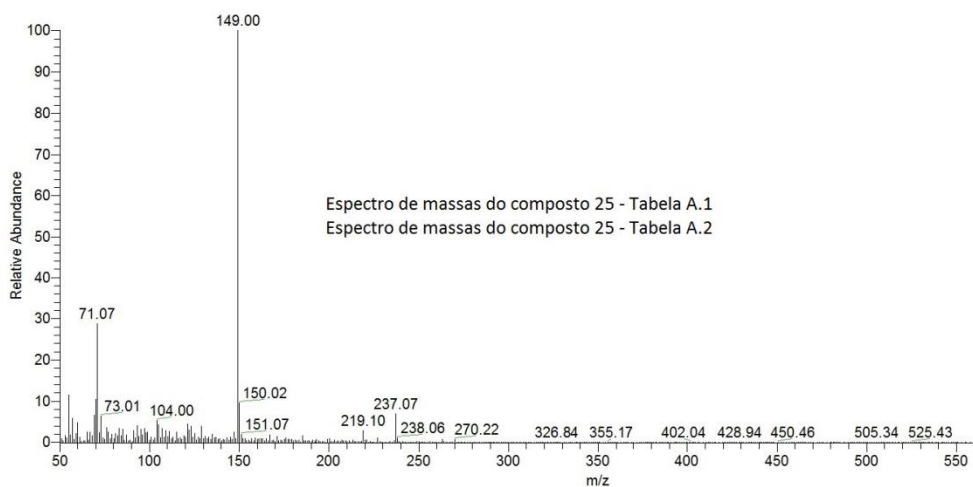


Figura A.29. Espectro de massas do composto 26 referente às Tabelas A.1 e A.2.

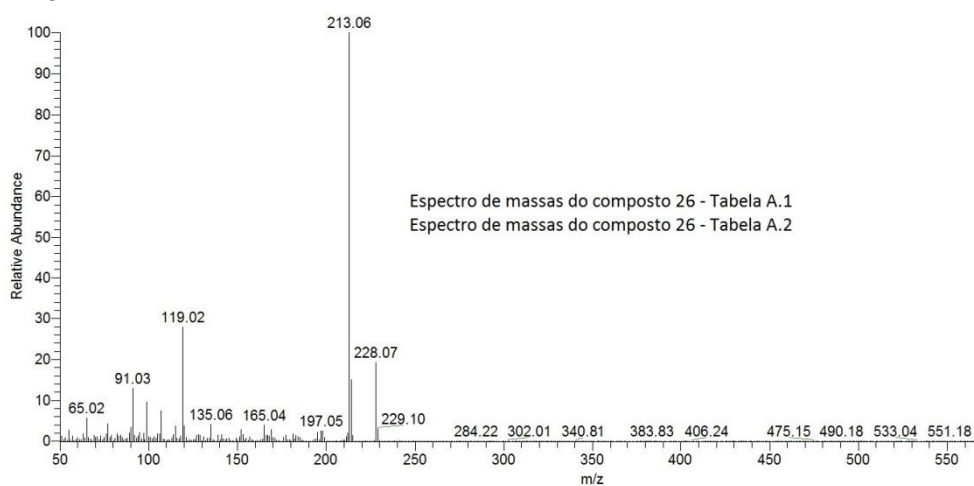


Figura A.30. Espectro de massas do composto 27 referente à Tabela A.1 e do composto 28 referente à Tabela A.2.

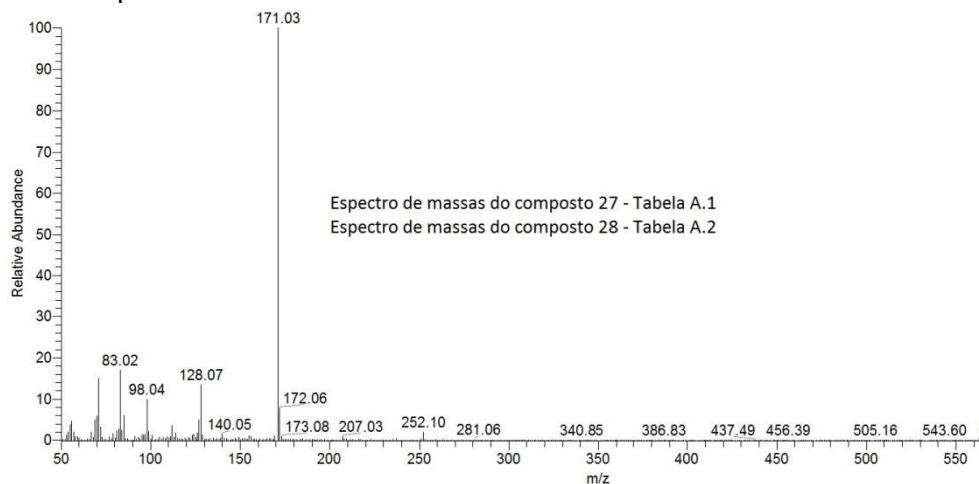


Figura A.31. Espectro de massas do composto 28 referente ao branco da Tabela A.1.

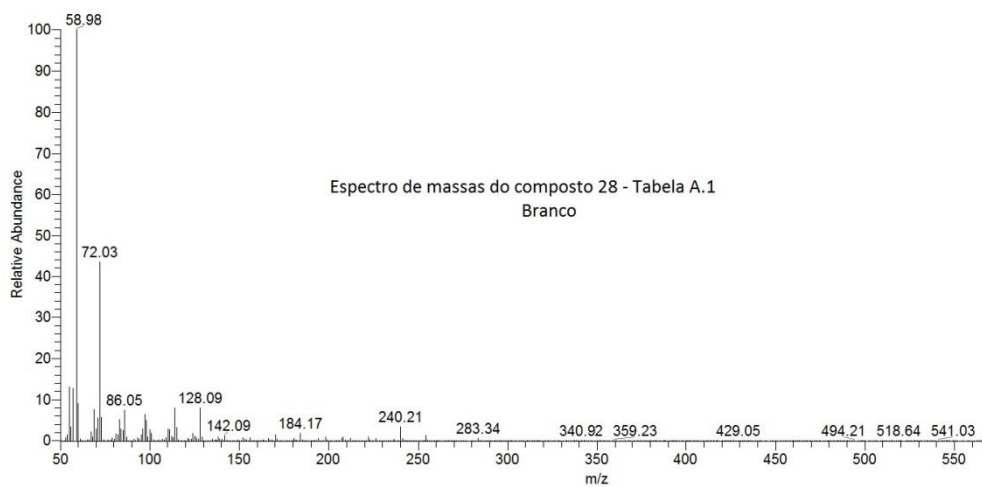


Figura A.32. Espectro de massas do composto 28 referente à Tabela A.1.

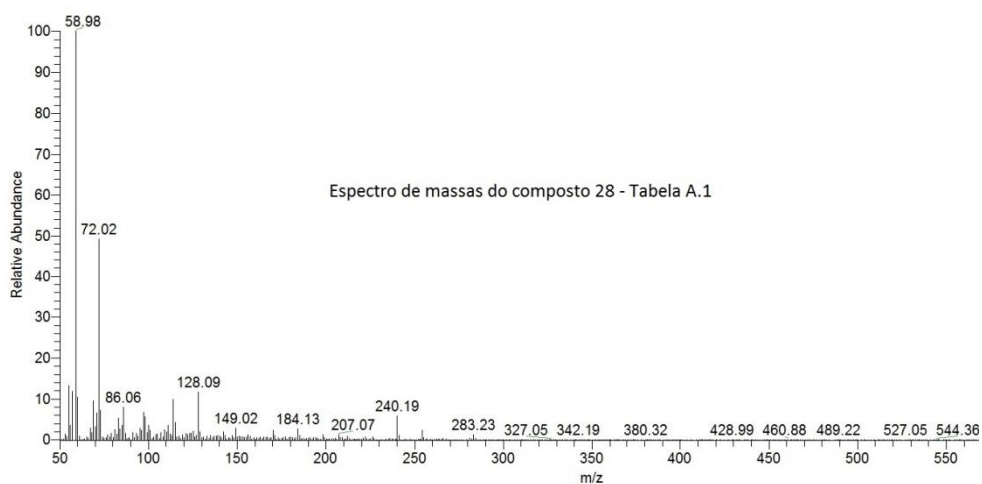


Figura A.33. Espectro de massas do composto 29 referente à Tabela A.1.

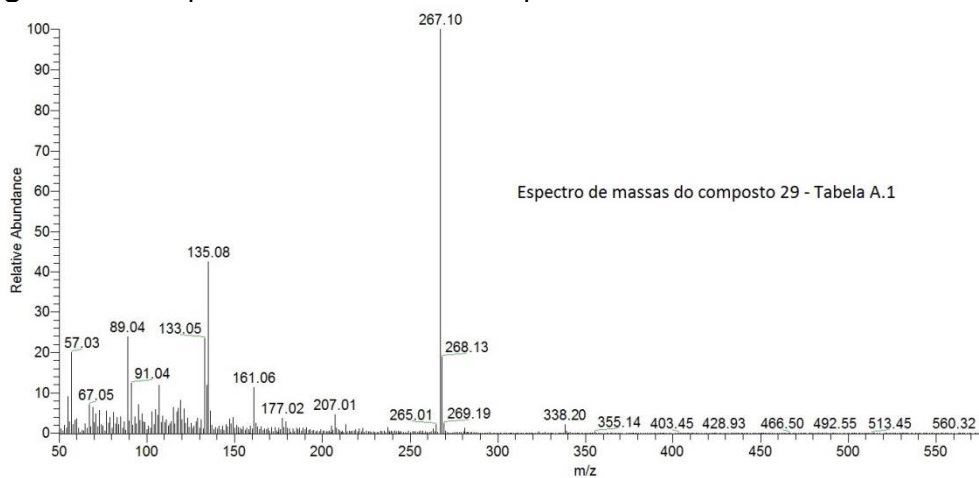


Figura A.34. Espectro de massas do composto 30 referente ao branco da Tabela A.1.



Figura A.35. Espectro de massas do composto 30 referente à Tabela A.1 e do composto 29 referente à Tabela A.2.

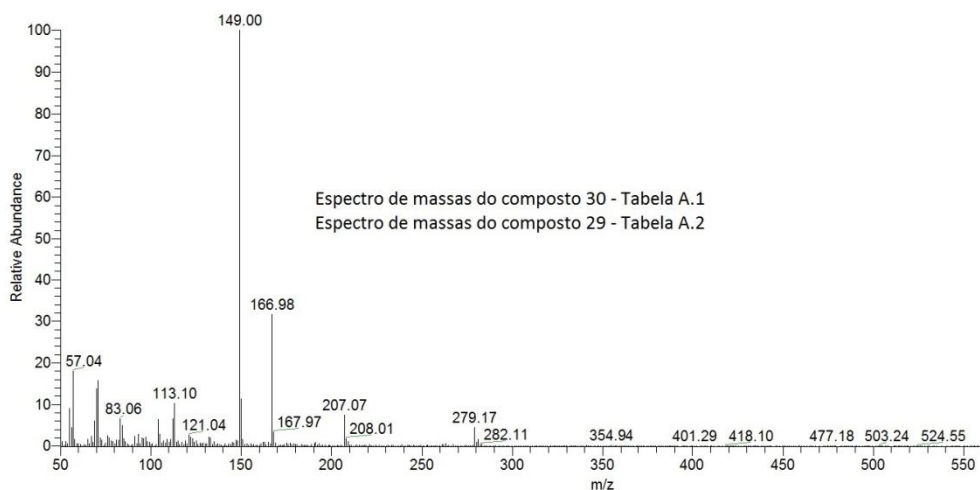


Figura A.36. Espectro de massas do composto 31 referente à Tabela A.1 e do composto 30 referente à Tabela A.2.

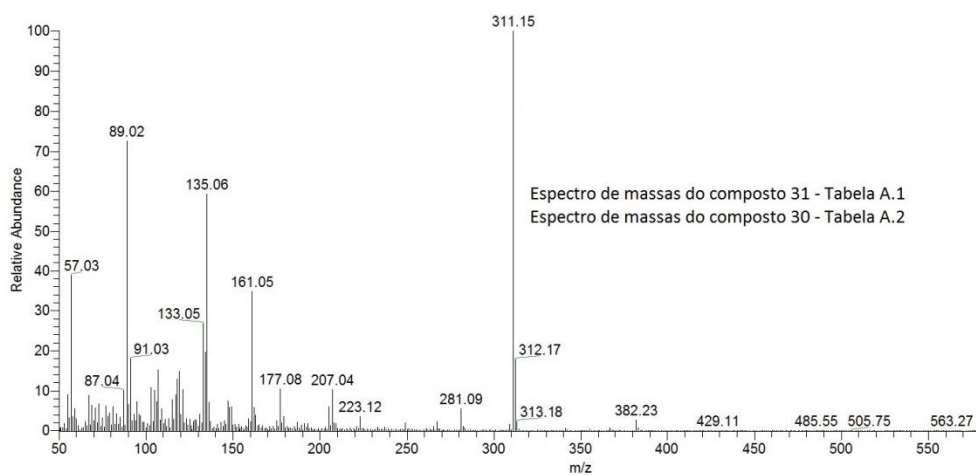


Figura A.37. Espectro de massas do composto 32 referente ao branco da Tabela A.1.

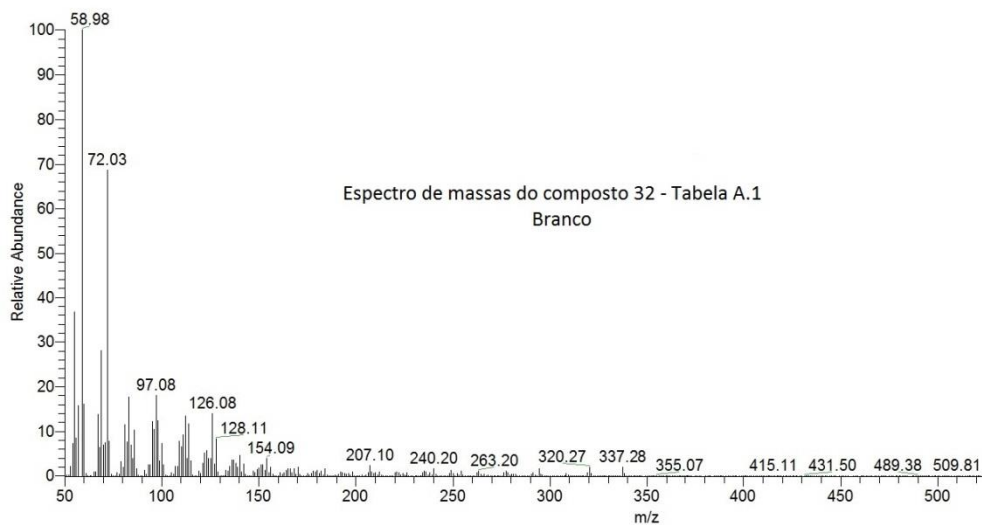


Figura A.38. Espectro de massas do composto 32 referente à Tabela A.1 e do composto 31 referente à Tabela A.2.

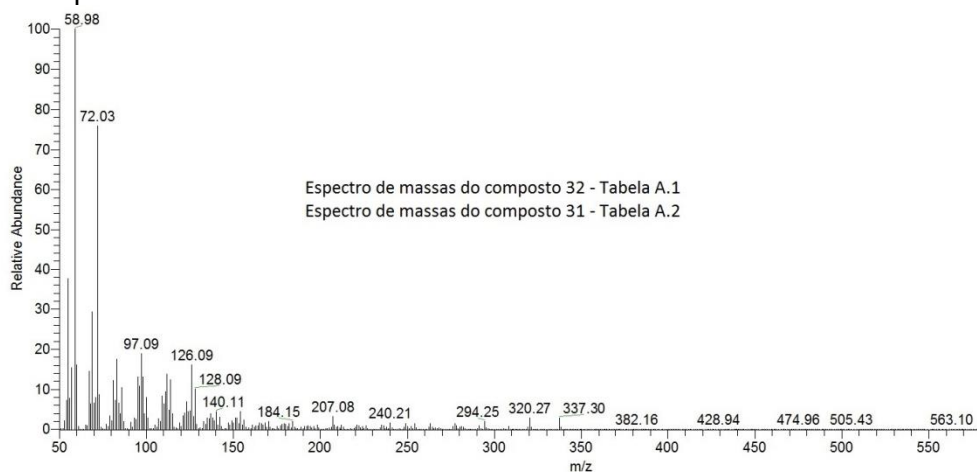


Figura A.39. Espectro de massas do composto 1 referente ao branco da Tabela A.2.



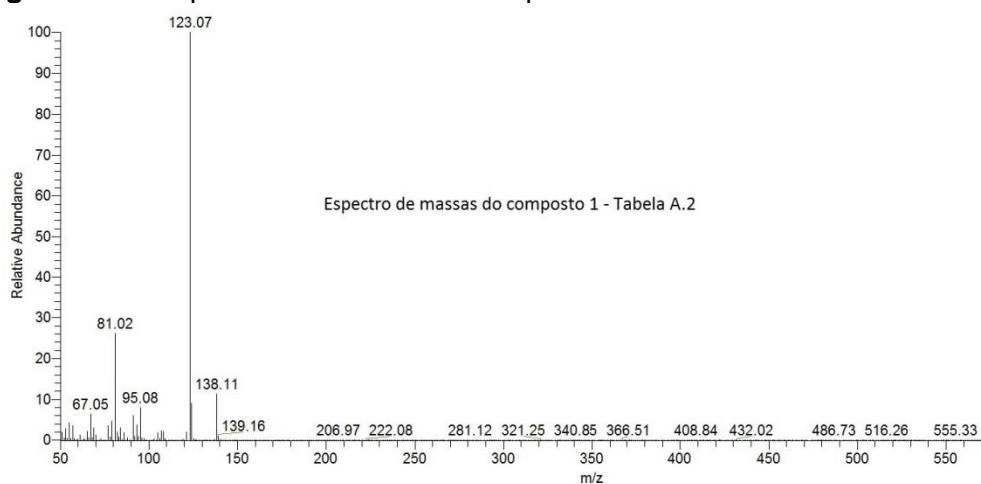
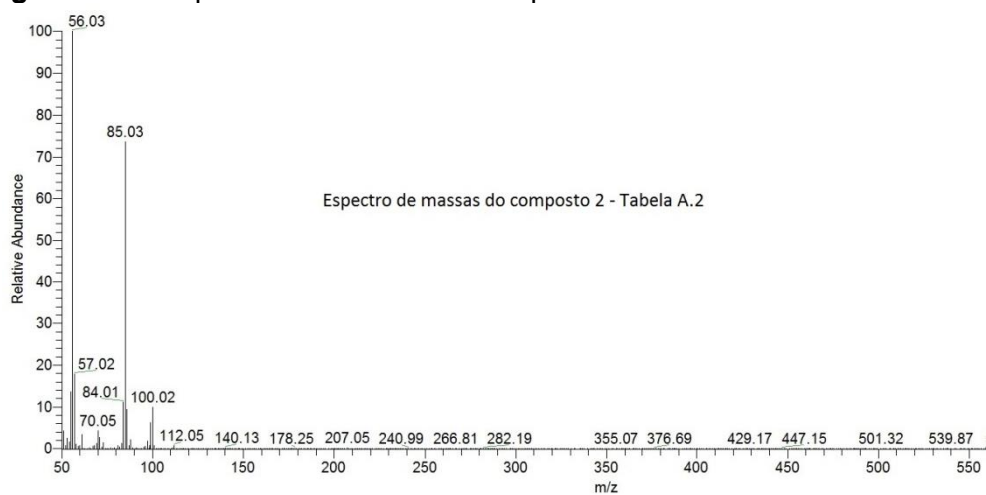
Figura A.40. Espectro de massas do composto 1 referente à Tabela A.2.**Figura A.41.** Espectro de massas do composto 2 referente à Tabela A.2.**Figura A.42.** Espectro de massas do composto 3 referente ao branco da Tabela A.2.

Figura A.43. Espectro de massas do composto 3 da amostra referente à Tabela A.2.

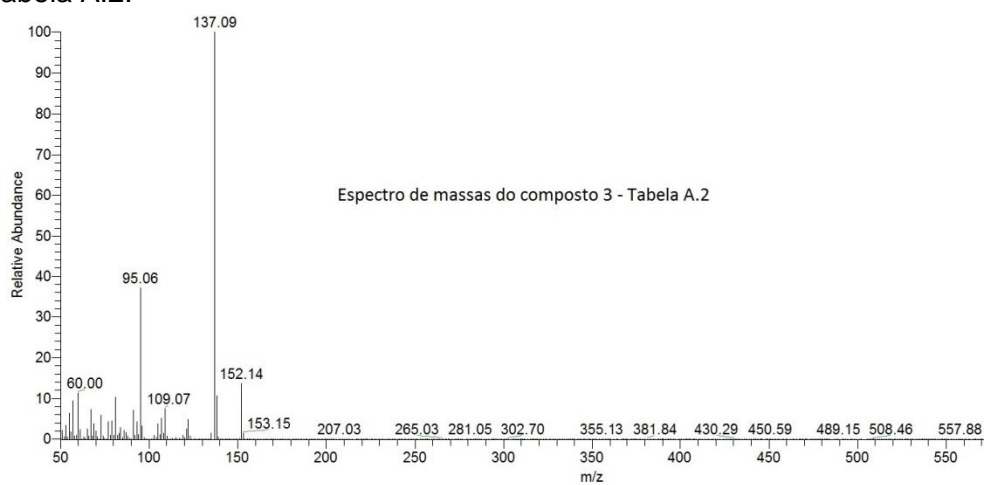


Figura A.44. Espectro de massas do composto 4 referente à Tabela A.2.

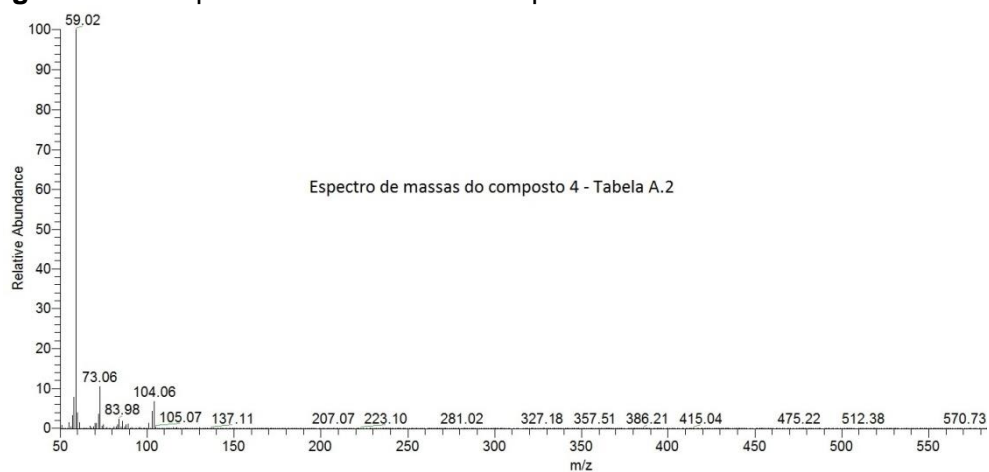


Figura A.45. Espectro de massas do composto 7 referente à Tabela A.2.

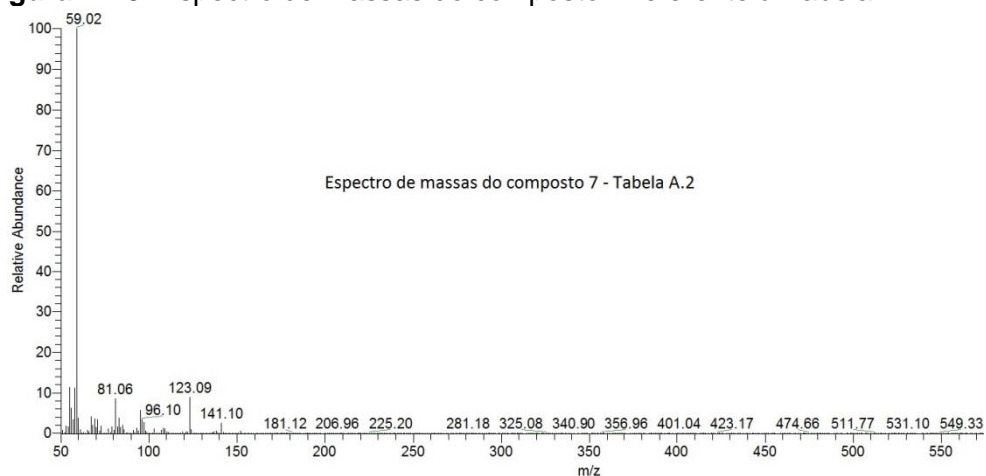


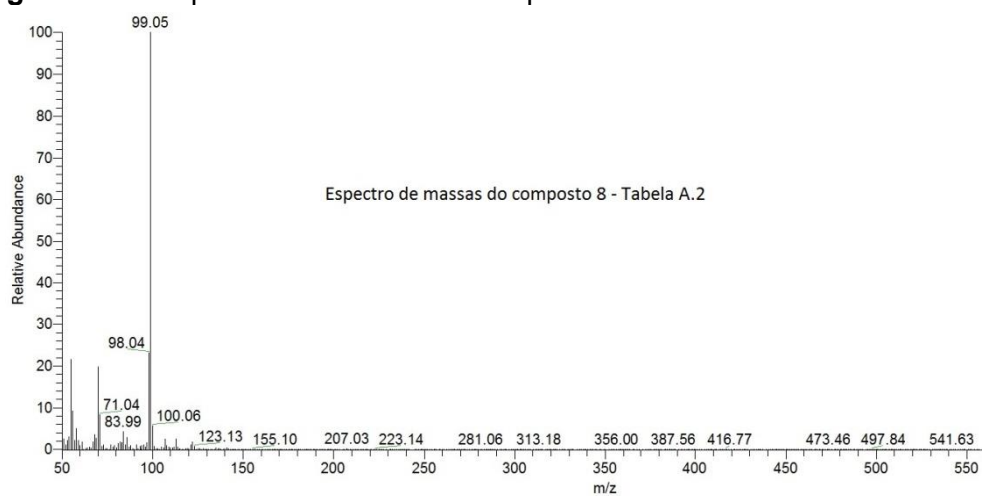
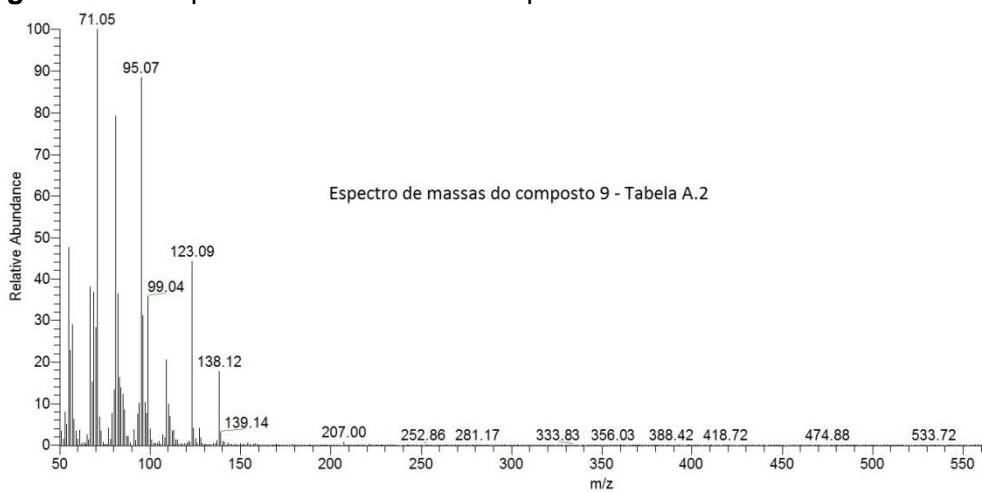
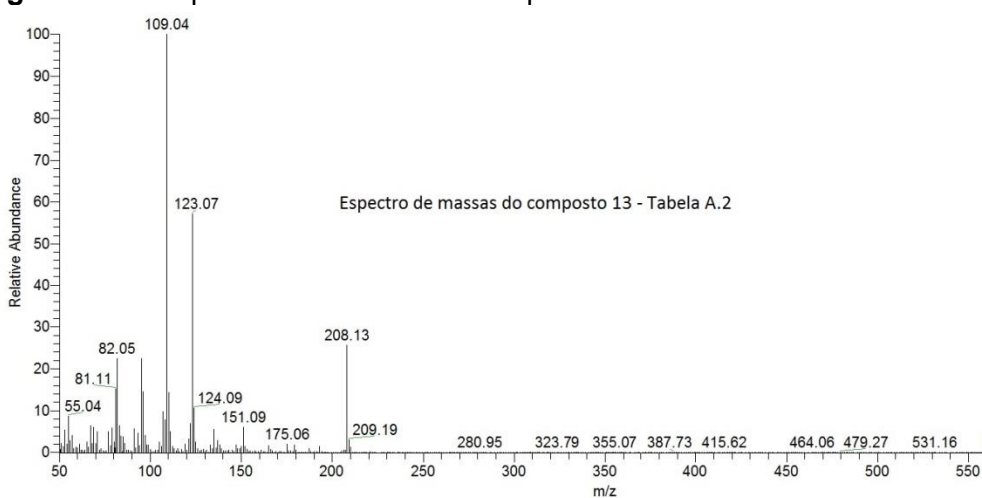
Figura A.46. Espectro de massas do composto 8 referente à Tabela A.2.**Figura A.47.** Espectro de massas do composto 9 referente à Tabela A.2.**Figura A.48.** Espectro de massas do composto 13 referente à Tabela A.2.

Figura A.49. Espectro de massas do composto 19 referente ao branco da Tabela A.2.

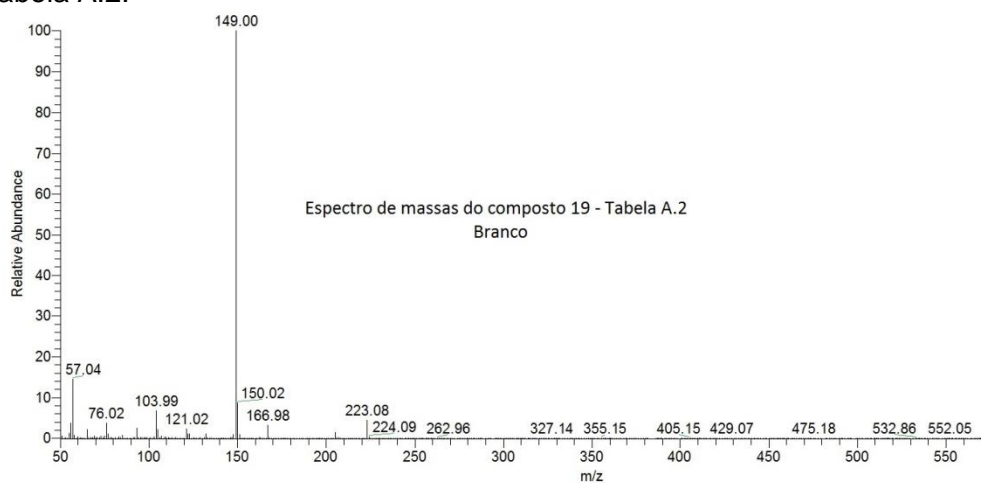


Figura A.50. Espectro de massas do composto 20 referente à Tabela A.2.

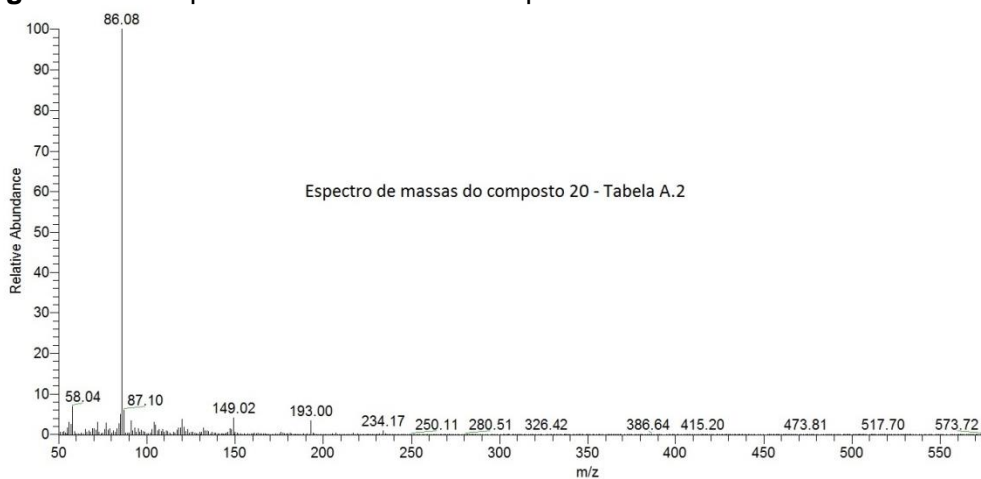


Figura A.51. Espectro de massas do composto 21 referente ao branco da Tabela A.2.

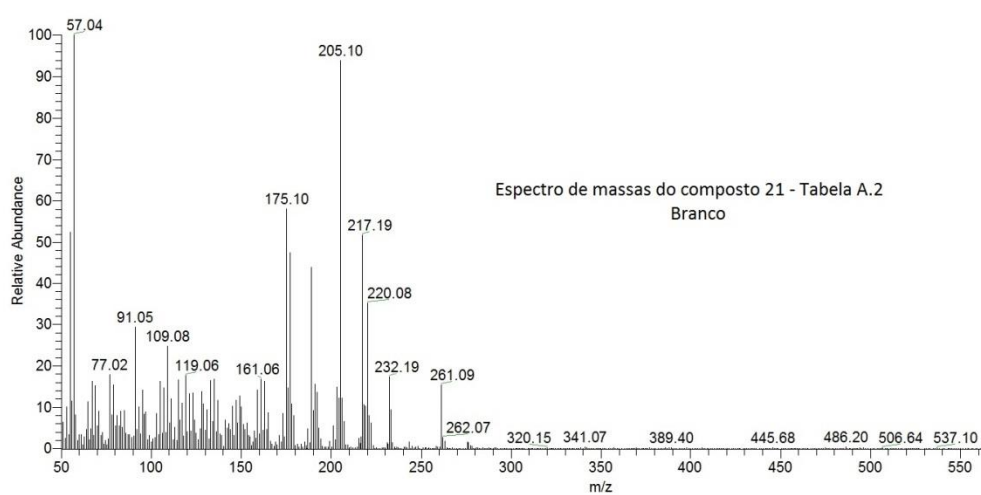


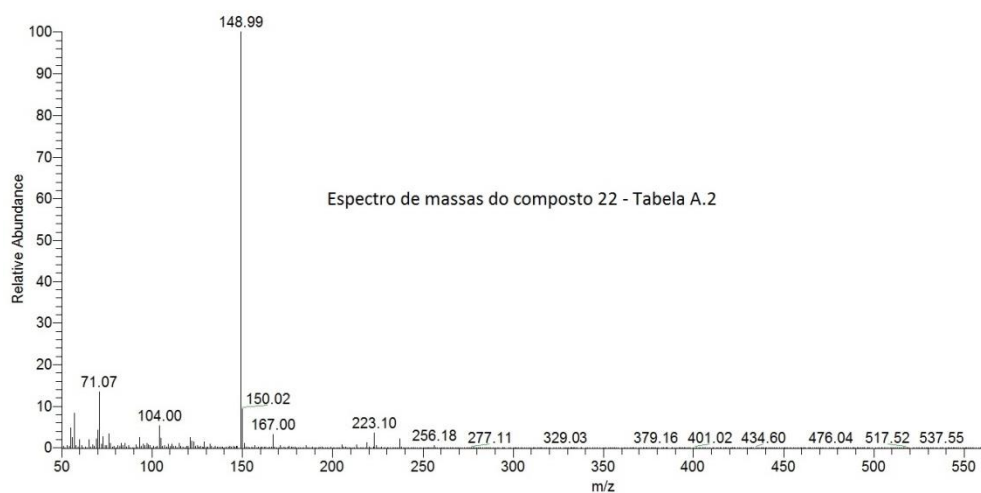
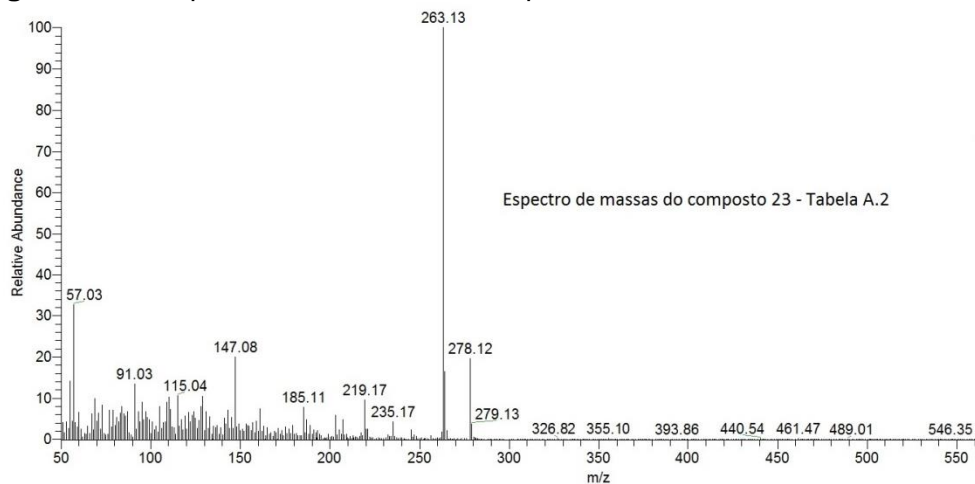
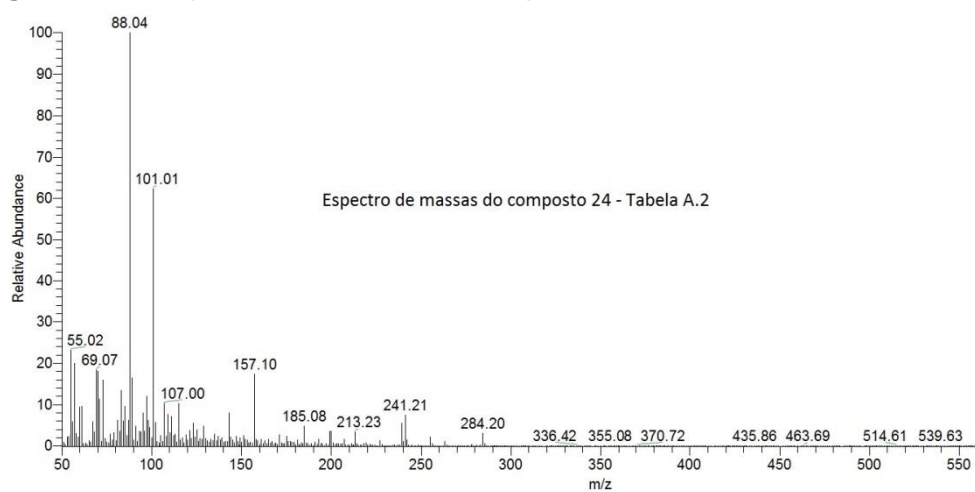
Figura A.52. Espectro de massas do composto 22 referente à Tabela A.2.**Figura A.53.** Espectro de massas do composto 23 referente à Tabela A.2.**Figura A.54.** Espectro de massas do composto 24 referente à Tabela A.2.

Figura A.55. Espectro de massas do composto 25 referente ao branco da Tabela A.2.

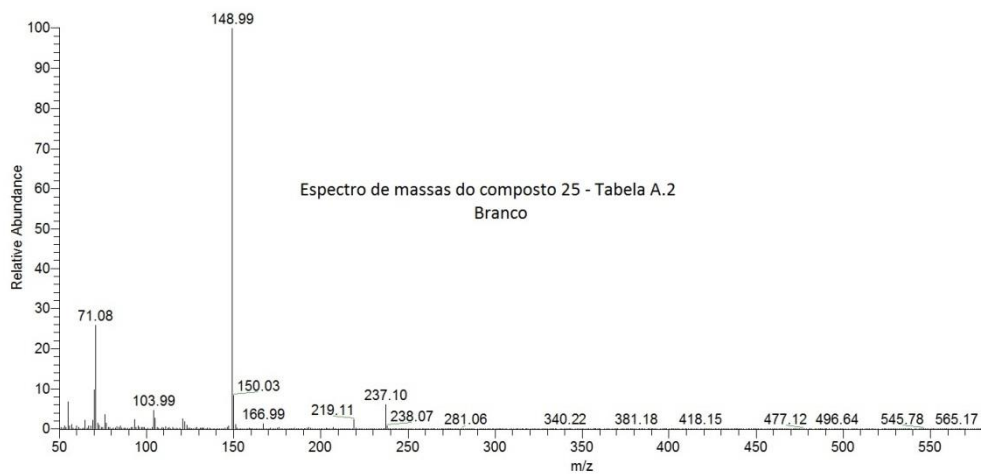


Figura A.56. Espectro de massas do composto 27 referente à Tabela A.2.

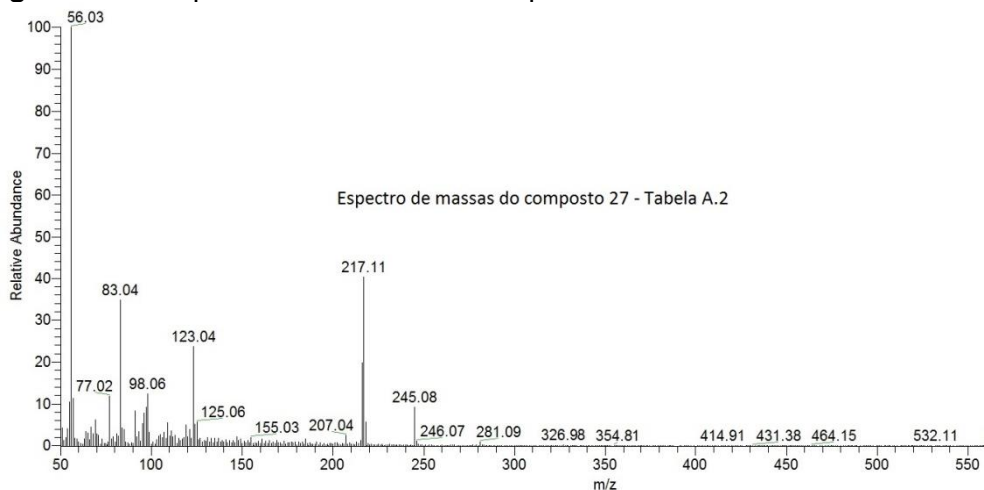


Figura A.57. Espectro de massas do composto 29 referente ao branco da Tabela A.2.

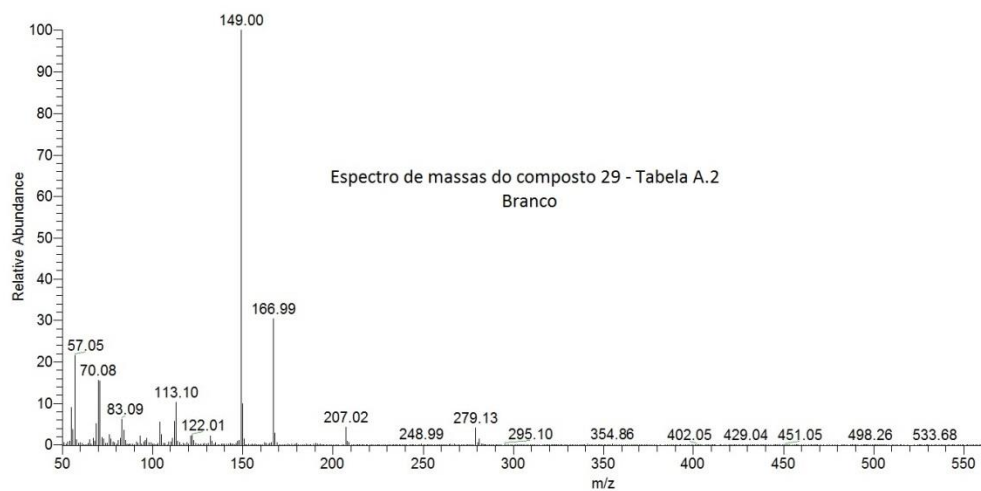


Figura A.58. Espectro de massas do composto 31 referente ao branco da Tabela A.2.

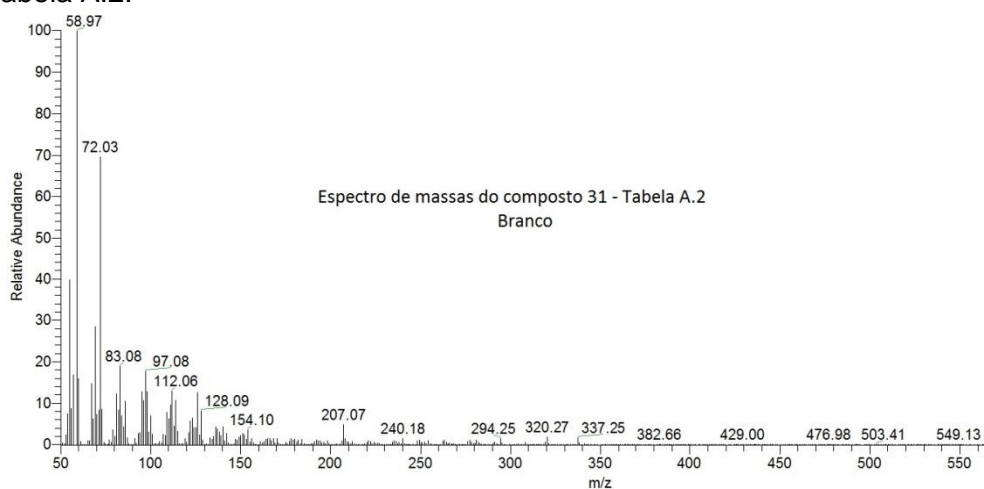


Figura A.59. Espectro de massas do composto "a" referente à Tabela A.2.

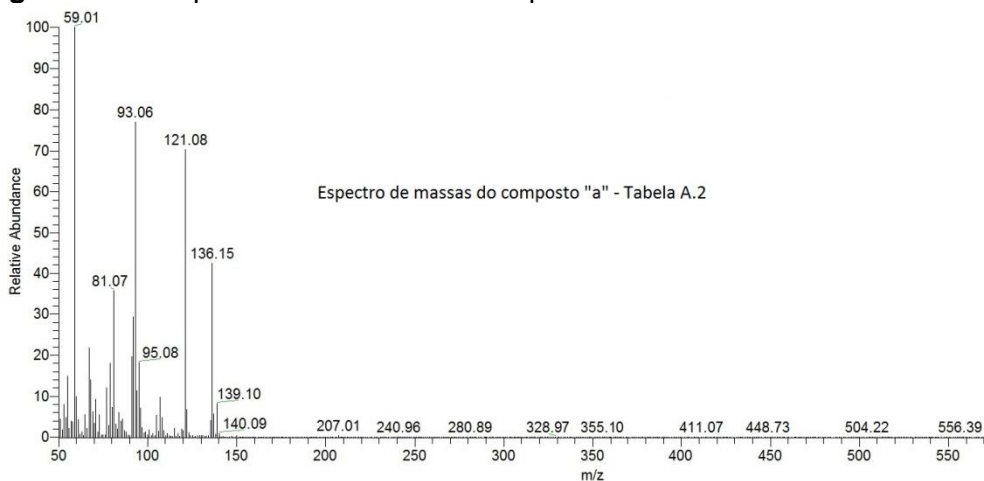
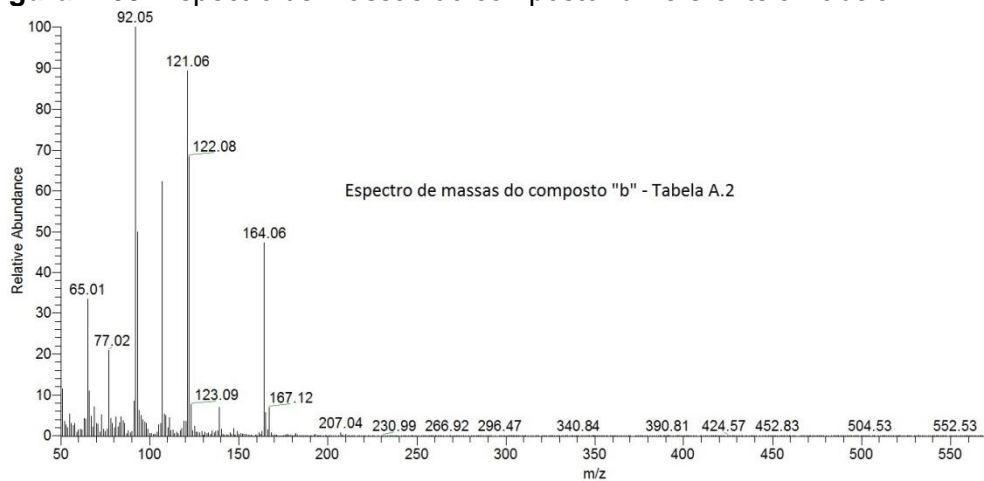


Figura A.60. Espectro de massas do composto "b" referente à Tabela A.2.



APÊNDICE B – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR e após seu tratamento por O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO, por ELL e CG-EM

A seguir são apresentados os compostos orgânicos identificados no lixiviado bruto e após seu tratamento pelos processos oxidativos avançados: O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO, cuja identificação ocorreu pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e extração líquido-líquido (ELL) com acetato de etila. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$, encontrados pela biblioteca de espectros de massas NIST.

Na Tabela B.1 são apresentados os compostos identificados no lixiviado bruto, coletado no aterro sanitário de Maringá-PR. A Tabela B.2 apresenta os compostos identificados no lixiviado após seu tratamento com 90 minutos de ozonização em pH bruto. Na Tabela B.3 são apresentados os compostos identificados no lixiviado após 90 minutos de tratamento com O₃ + 0,5 g TiO₂ L⁻¹ em pH bruto. A Tabela B.4 apresenta os compostos identificados no lixiviado após 90 minutos de tratamento com O₃ + 0,5 g ZnO L⁻¹ em pH bruto.

As Figuras B.1 a B.39 apresentam os espectros de massas referentes aos compostos apresentados nas Tabelas B.1 a B.4.

Tabela B.1 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário (pH = 7,0) por CG-EM e ELL com acetato de etila

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa
1	4,68	metóxi-fenil-oxima	74	151	133-151-159
2	5,17	2-butóxi-etanol	69	138	57-45-87
3	5,22	Hexileno-glicol	73	118	59-43-56-41-45
4	6,26	Fenol	51	94	94-66-96
5	6,81	Ácido hexanoico ou ácido capróico	80	116	60-73-87
6	7,09	1-(2-metoxiciclopropoxil)-2-propanol	63	148	59-43-53
7	7,7	Álcool benzílico	50	108	79-77-108
8	8,64	4-metil-fenol ou p-cresol	50	108	107-108-77-90
9	9,88	Álcool feniletil	67	122	91-92-122-65
10	14,4	Caprolactama ou hexahidro-2-H-Azepinona-2	58	113	55-56-113-85-84-67-114
11	24,11	Dietiltoluamida ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	67	191	119-91-190-120-192
12	24,84	3-nitro ácido sulfanílico	67	191	138-108-65-92-80
13	25,39	2-(4-sec-butilfenil) ácido propanóico	87	218	161-91-119-206-43
14	26,33	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	60	206	91-155-199-90-65
15	26,56	6-cloro-N-(1-metiletíl)- 1,3,5-Triazina-2,4-diamina ou desetil atrazina (DEA)	64	199	172-187-144-104
16	26,97	2-Bezenotiazolinona	97	187	150-123-96-69-152
17	29,08	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	97	215	200-215-58-68-202-173-93
18	29,88	N-butyl-benzenosulfonamida ou Ácido benzeno sulfônico butil amida	55	213	141-170-77-51-78
19	33	7,9-Di-terc-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	91,6	276	205-57-71-43-175-217-85-220-177-161-232
20	34,5	Ácido n-hexadecanoico	54	256	60-73-43-71-129-83-97-157-256
21	34,9	4-hidroxi-3,5-di-terc-butyl-fenil ácido propionico	82	278	263-57-278-147-219
22	39,09	3-(4-metóxi-fenil)-2-etilhexil-éster ácido 2-propenoico	75	290	178-161-133-179-177-290
23	39,25	4,4-(1-metiletilideno) bisfenol ou bisfenol A ou BPA	93	228	213-228-119-214-91
24	43,26	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	87	252	171-83-128-84-71-172
25	43,85	Octadecanamida	72	283	59-72-43-41-55-69-128
26	43,96	diocil éster ácido hexanodioico	67	370	129-57-55-70-43-41-71-112-29-56
27	46,74	Mono(2-etilhexil) ftalato	62	278	149-167-57-71-43-70-41-150-55-113
28	51,19	(Z)-13-Docosenamida ou Erucilamida	65	337	59-72-55-41-43-126-69-112-57-67

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito**: compostos encontrados na amostra e no branco.

Tabela B.2 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário tratado com ozonização por CG-EM e ELL com acetato de etila

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa	Identificado no lixiviado bruto
1	4,05	4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	77	116	43-59-58-101-42	
2	5,20	2-metil-2,4-pentanodiol ou hexileno-glicol	81	118	59-43-56-41-45	
3	6,08	benzaldeído	65	106	77-105-106-51	
4	6,65	Ácido hexanóico ou ácido caprótico	71	116	60-73-87	X
5	7,09	1-(2-metoxiciclopropoxil)-2-propanol	63	148	59-43-53	X
6	7,7	Álcool benzílico	50	108	79-77-108	X
7	8,13	caprolactona	60	114	85-29-56-57-42	
8	9,88	Álcool feniletil	67	122	91-92-122-65	X
9	11,02	2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	53	146	56-43-57-55-41-73-71-85-103-59	
10	14,4	Caprolactama ou hexahidro-2-H-Azepinona-2	58	113	55-56-113-85-84-67-114	X
11	26,18	2-amino-4-cloro-6-(etilamina)-s-triazina	77	173	44-43-173-68-145-42-69-55	
12	26,3	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	66	199	91-155-199-90-65	X
13	26,56	Desetil atrazina	96	187	172-187-144-104	
14	29,08	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	95	215	200-215-58-68-202-173-93	X
15	29,88	N-butil-benzenosulfonamida ou Ácido benzeno sulfônico butil amida	55	213	141-170-77-51-78	X
16	33	7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	92	276	205-57-71-43-175-217-85-220-177-161-232	X
17	39,11	Ácido octadecanoico	75	284	43-73-60-57-41	
18	39,44	hexadecanamida	93	255	59-72-55-57	
19	43,23	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	87	252	171-83-128-84-71-172	X
20	43,85	Octadecanamida	72	283	59-72-43-41-55-69-128	X
21	46,74	Mono(2-etilhexil) ftalato	62	278	149-167-57-71-43-70-41-150-55-113	X
22	51,25	(Z)-13-Docosenamida ou Erucilamida	65	337	59-72-55-41-43-126-69-112-57-67	X

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito:** compostos encontrados na amostra e no branco.

Tabela B.3 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário tratado com O₃ e TiO₂ por CG-EM e ELL com acetato de etila

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa	Identificado no lixiviado bruto
1	6,12	benzaldeído	67	106	77-105-106-51	
2	6,65	Ácido hexanóico ou ácido capróico	71	116	60-73-87	X
3	8,19	caprolactona	60	114	85-29-56-57-42	
4	9,88	Álcool feniletíl	62	122	91-92-122-65	X
5	11,88	Ácido octanoico	54	144	60-73-43-41-55	
6	13,87	Metil-fenil-2-óxido-diazeno	62	136	65-136-77-64-91	
7	20,41	dimetil ftalato	45	194	163-77-164-76	X
8	24,11	Dietiltoluamida ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	54	191	119-91-190-120-192	X
9	26,28	2-amino-4-cloro-6-(etilamina)-s-triazina	64	173	44-43-173-68-145-42-69-55	
10	26,3	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	67	199	91-155-199-90-65	X
11	26,59	Desetil atrazina	96	187	172-187-144-104	X
12	29,09	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	91	215	200-215-58-68-202-173-93	X
13	33	7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	89	276	205-57-71-43-175-217-85-220-177-161-232	X
14	43,27	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	91	252	171-83-128-84-71-172	X
15	43,89	Octadecanamida	71	283	59-72-43-41-55-69-128	X
16	51,3	(Z)-13-Docosenamida ou Erucilamida	62	337	59-72-55-41-43-126-69-112-57-67	X

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca de massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito**: compostos encontrados na amostra e no branco.

Tabela B.4 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado de aterro sanitário tratado com O₃ e ZnO por CG-EM e ELL com acetato de etila

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa	Identificado no lixiviado bruto
1	4,05	4-hidroxi-4-metil-2-pentanona ou diacetona	76	116	43-59-58-101-42	
2	4,13	4-metil-ácido 3-pentenoico	56	114	43-99-55-70-56-41-59-28-27-39	
3	6,08	benzaldeído	58	106	77-105-106-51	
4	6,65	Ácido hexanóico ou ácido capróico	71	116	60-73-87	X
5	8,13	caprolactona	53	114	85-29-56-57-42	
6	9,88	Álcool feniletíl	56	122	91-92-122-65	X
7	14,4	Caprolactama ou hexahidro-2-H-Azepinona-2	58	113	55-56-113-85-84-67-114	X
8	26,22	2-amino-4-cloro-6-(etilamina)-s-triazina	71	173	44-43-173-68-145-42-69-55	X
9	26,3	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	69	199	91-155-199-90-65	
10	26,56	Desetil atrazina	96	187	172-187-144-104	X
11	29,05	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	95	215	200-215-58-68-202-173-93	X
12	33	7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	88	276	205-57-71-43-175-217-85-220-177-161-232	X
13	43,23	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	87	252	171-83-128-84-71-172	
14	43,85	Octadecanamida	72	283	59-72-43-41-55-69-128	X
15	51,25	(Z)-13-Docosenamida ou Erucilamida	65	337	59-72-55-41-43-126-69-112-57-67	X

Notas: (a) tempo de retenção; (b) porcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas (NIST); (c) massa molar; (d) massa/carga. **Em negrito:** compostos encontrados na amostra e no branco.

Figura B.1. Espectro de massas do composto 1 referente à Tabela B.1.

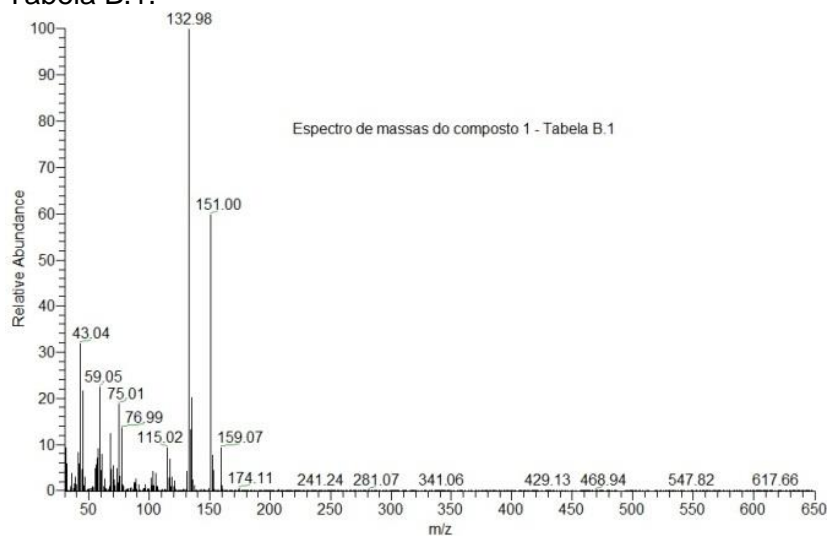


Figura B.2. Espectro de massas do composto 2 referente à Tabela B.1.

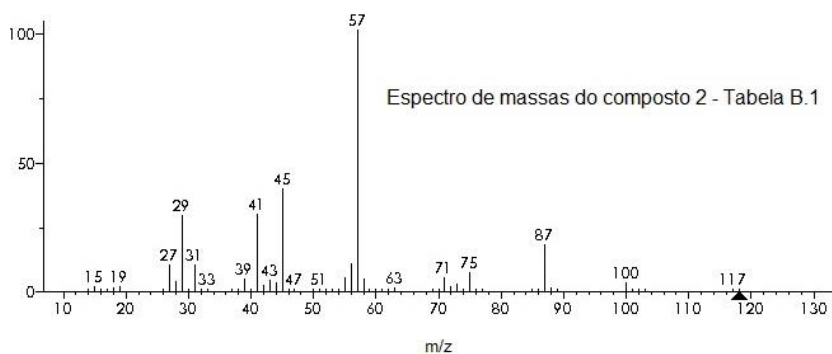


Figura B.3. Espectro de massas do composto 3 referente à Tabela B.1 e do composto 2 referente à Tabela B.2.

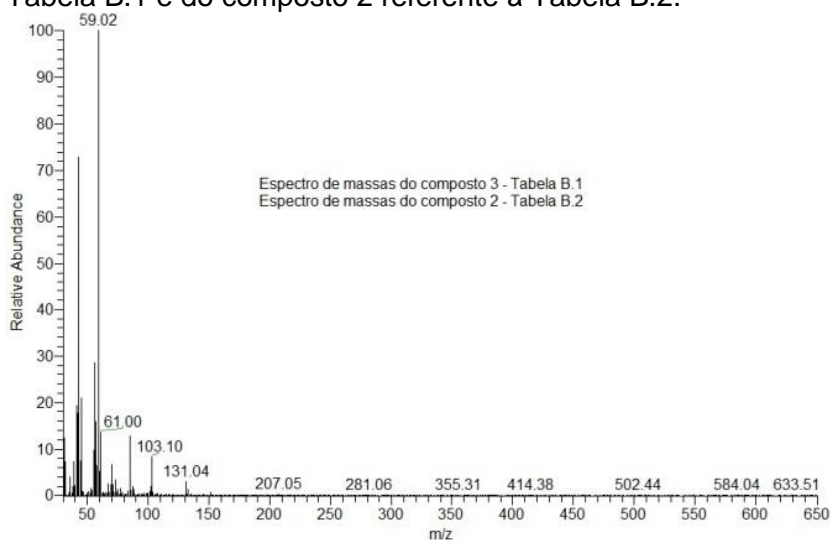


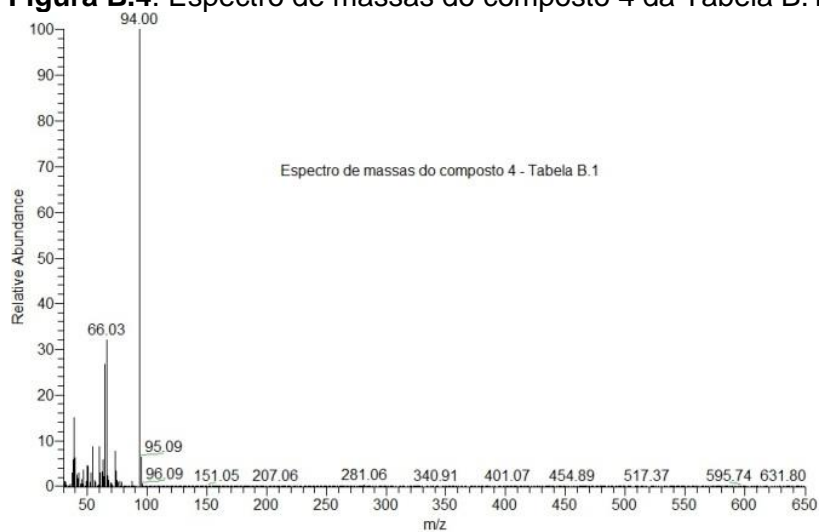
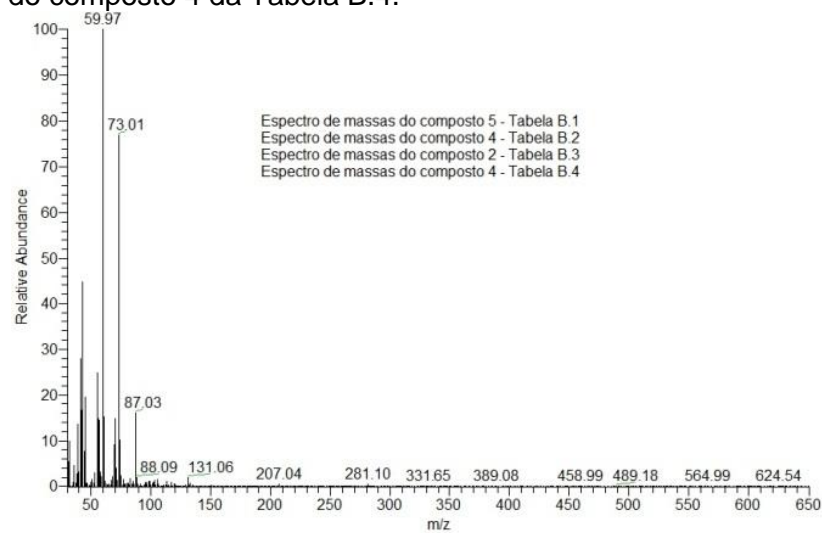
Figura B.4. Espectro de massas do composto 4 da Tabela B.1.**Figura B.5.** Espectro de massas do composto 5 da Tabela B.1, do composto 4 da Tabela B.2, do composto 2 da Tabela B.3 e do composto 4 da Tabela B.4.**Figura B.6.** Espectro de massas do composto 6 referente à Tabela B.1, do composto 5 referente à Tabela B.2.

Figura B.7. Espectro de massas do composto 7 referente à Tabela B.1 e do composto 6 referente à Tabela B.2.

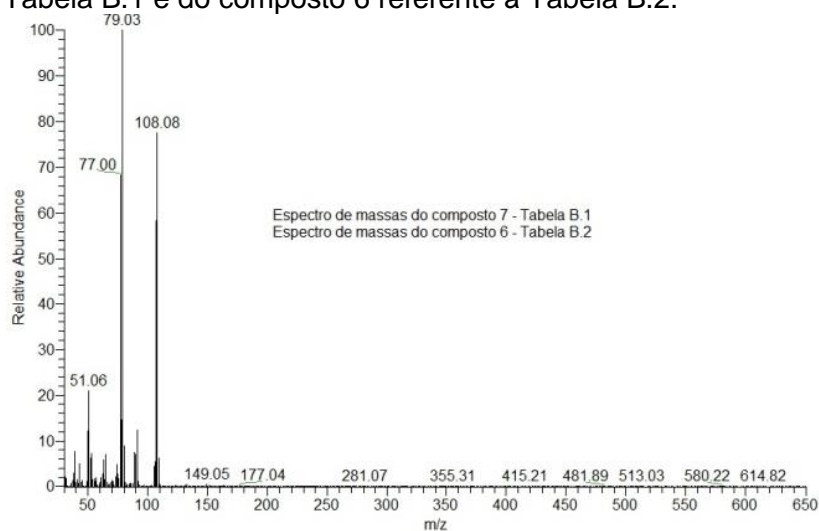


Figura B.8. Espectro de massas do composto 8 da Tabela B.1.



Figura B.9. Espectro de massas do composto 9 referente à Tabela B.1, do composto 8 da Tabela B.2, do composto 4 da Tabela B.3 e do composto 6 da Tabela B.4.

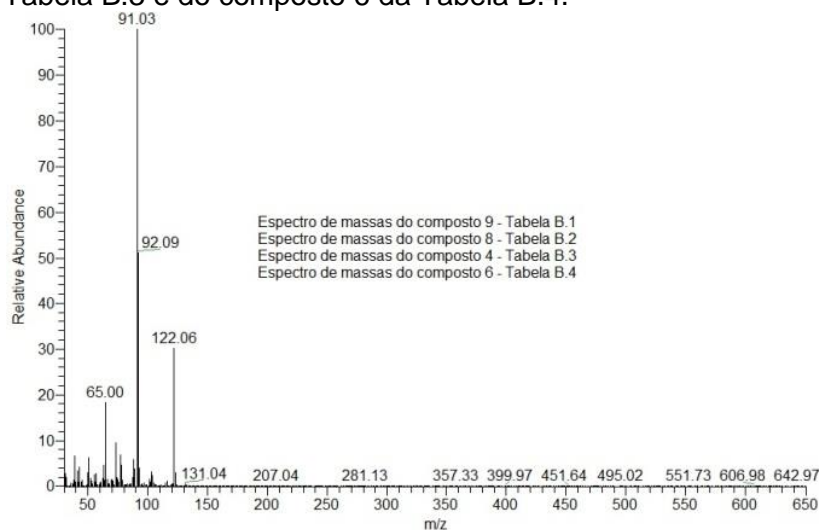


Figura B.10. Espectro de massas do composto 10 referente à Tabela B.1, do composto 10 da Tabela B.2 e do composto 7 da Tabela B.4.

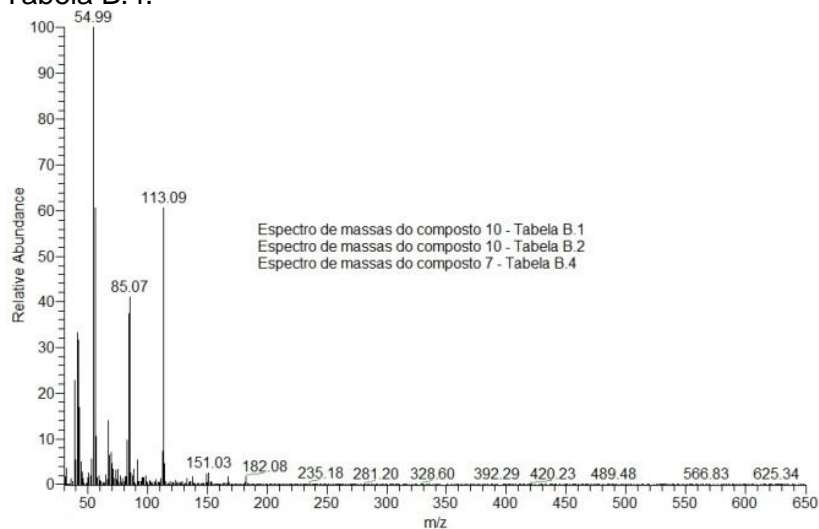


Figura B.11. Espectro de massas do composto 11 referente à Tabela B.1 e do composto 8 referente à Tabela B.3.

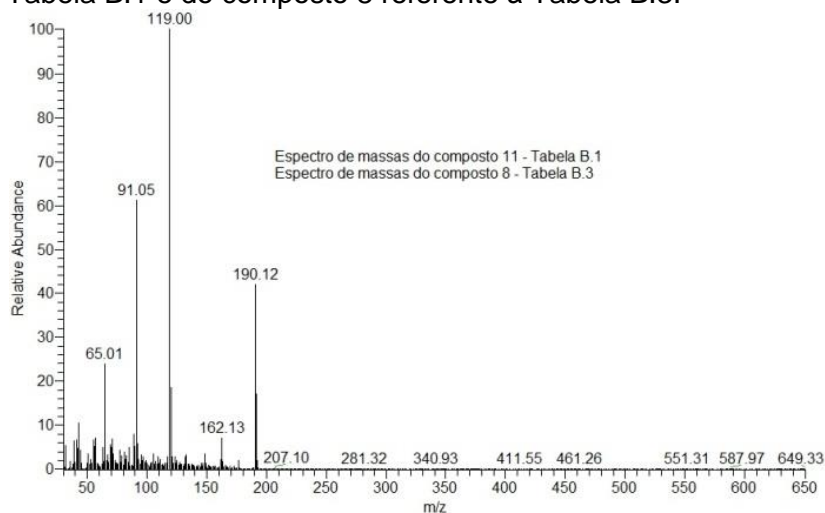


Figura B.12. Espectro de massas do composto 12 referente à Tabela B.1.

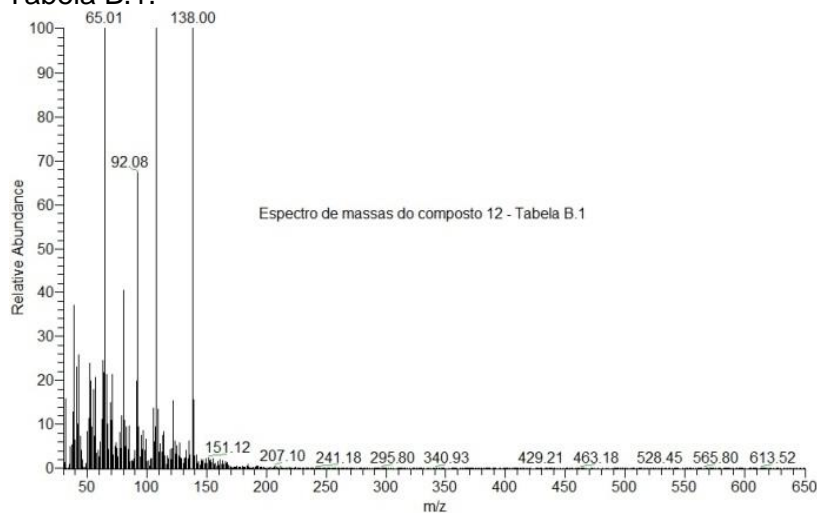


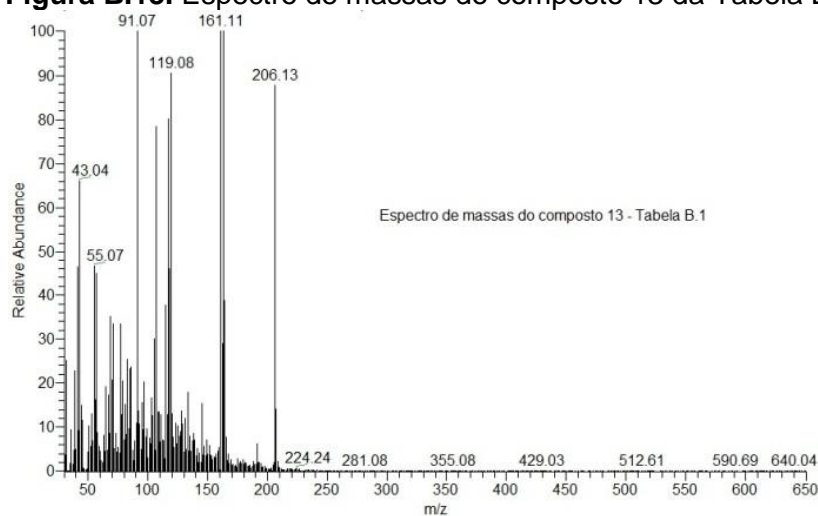
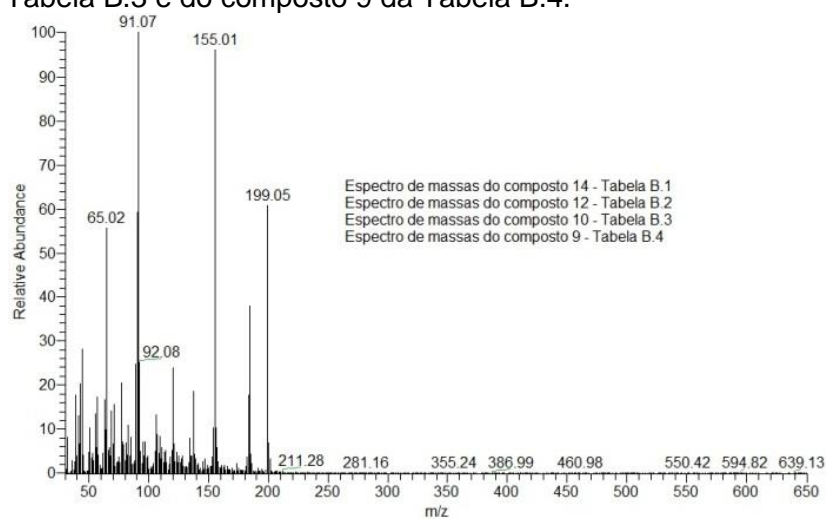
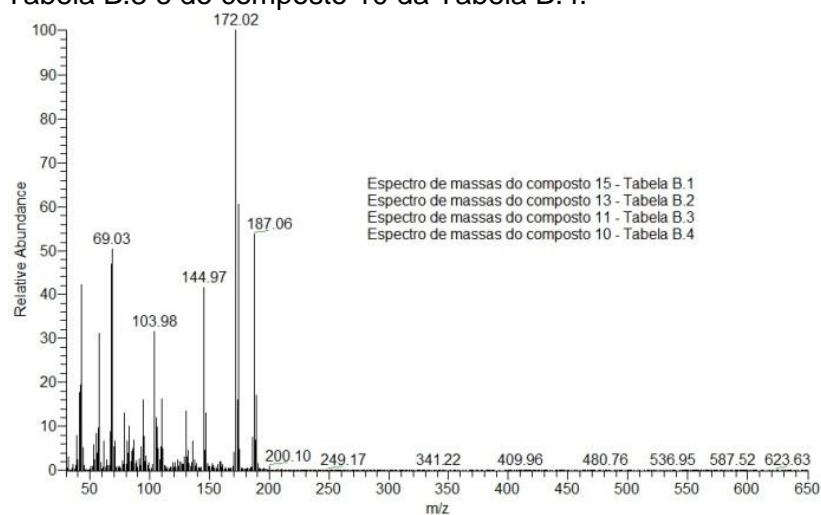
Figura B.13. Espectro de massas do composto 13 da Tabela B.1.**Figura B.14.** Espectro de massas do composto 14 referente à Tabela B.1, do composto 12 da Tabela B.2, do composto 10 da Tabela B.3 e do composto 9 da Tabela B.4.**Figura B.15.** Espectro de massas do composto 15 referente à Tabela B.1, do composto 13 da Tabela B.2, do composto 11 da Tabela B.3 e do composto 10 da Tabela B.4.

Figura B.16. Espectro de massas do composto 16 referente à Tabela B.1.

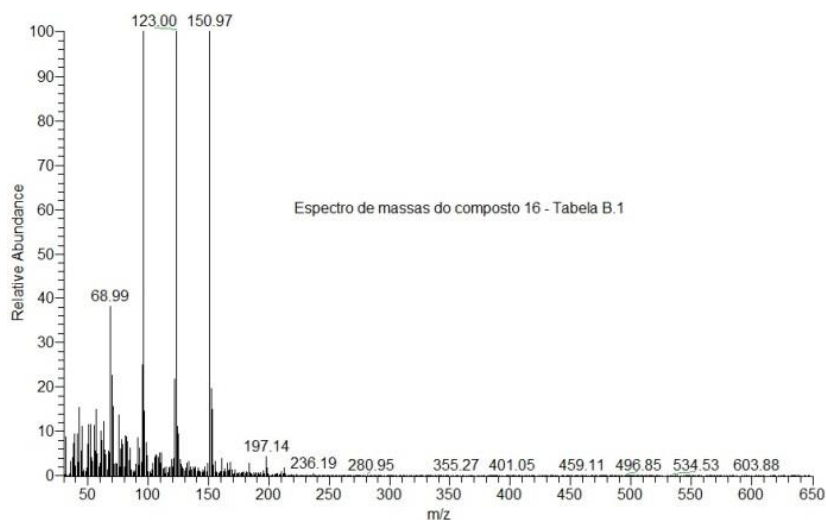


Figura B.17. Espectro de massas do composto 17 referente à Tabela B.1, do composto 14 da Tabela B.2, do composto 12 da Tabela B.3 e do composto 11 da Tabela B.4.

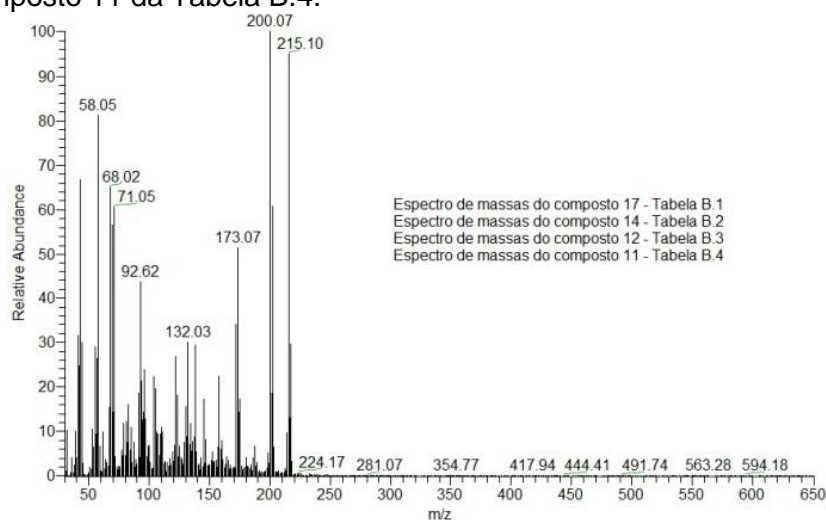


Figura B.18. Espectro de massas do composto 18 referente à Tabela B.1 e do composto 15 referente à Tabela B.2.

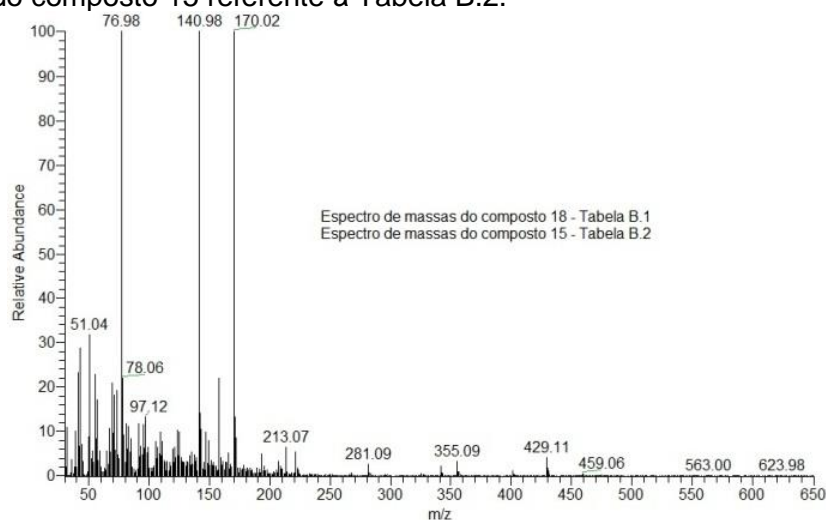


Figura B.19. Espectro de massas do composto 16 referente à Tabela B.1, do composto 16 da Tabela B.2, do composto 13 da Tabela B.3 e do composto 12 da Tabela B.4.

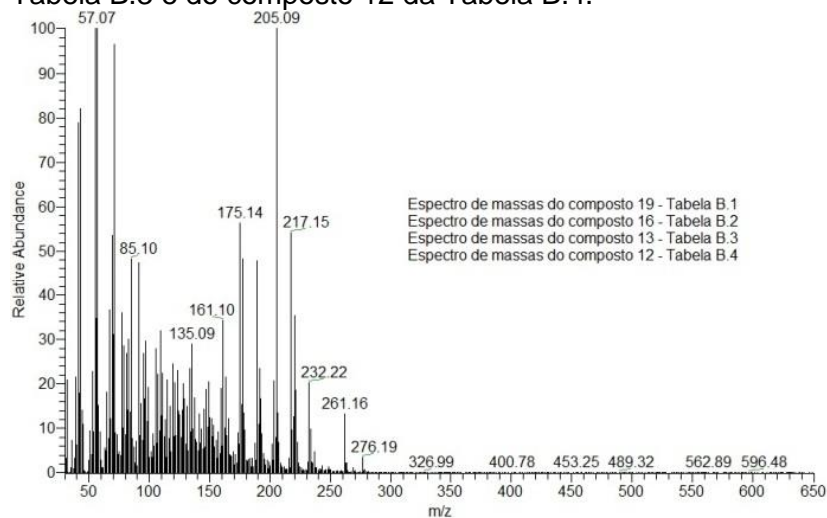


Figura B.20. Espectro de massas do composto 20 referente à Tabela B.1.

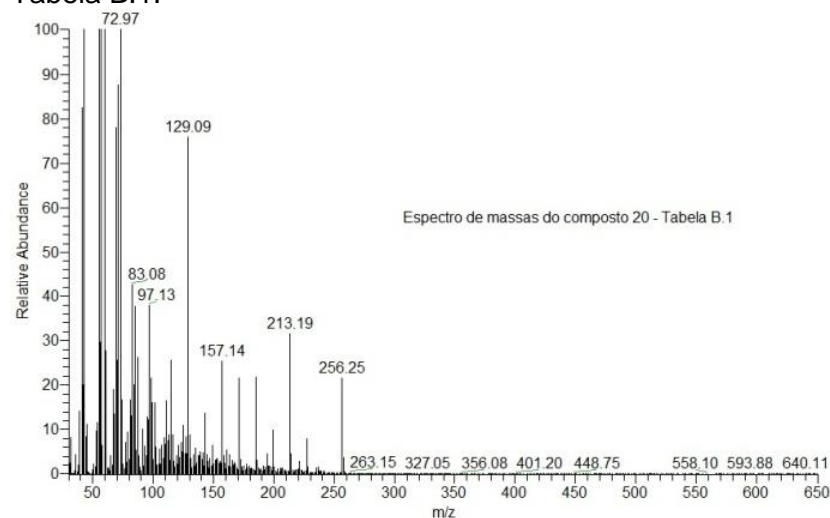


Figura B.21. Espectro de massas do composto 21 referente à Tabela B.1.

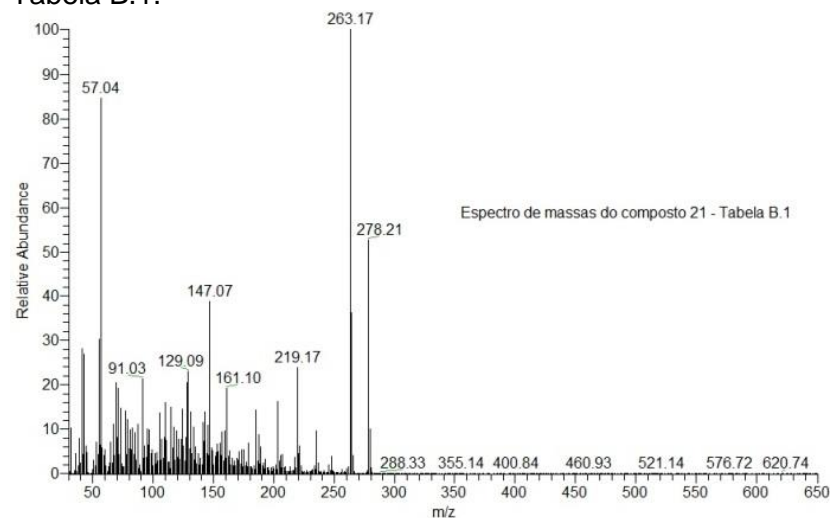


Figura B.22. Espectro de massas do composto 22 referente à Tabela B.1.

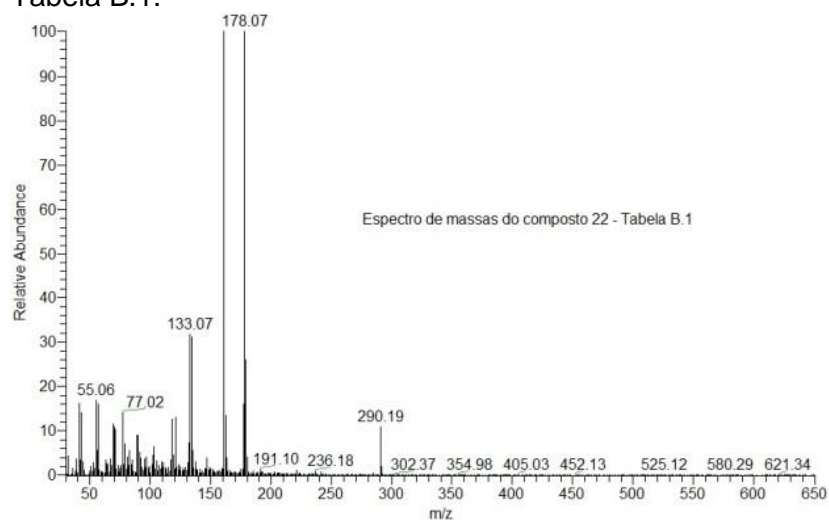


Figura B.23. Espectro de massas do composto 23 da Tabela B.1.

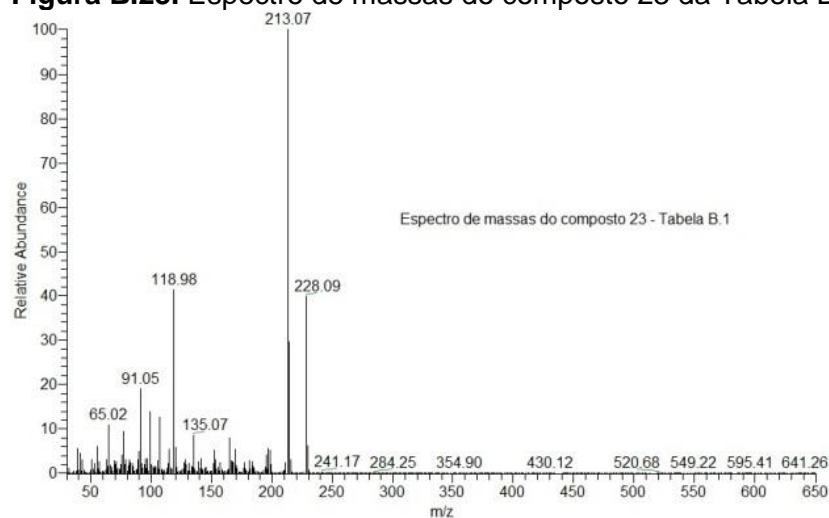


Figura B.24. Espectro de massas do composto 24 referente à Tabela B.1, do composto 19 da Tabela B.2, do composto 14 da Tabela B.3 e do composto 13 da Tabela B.4.

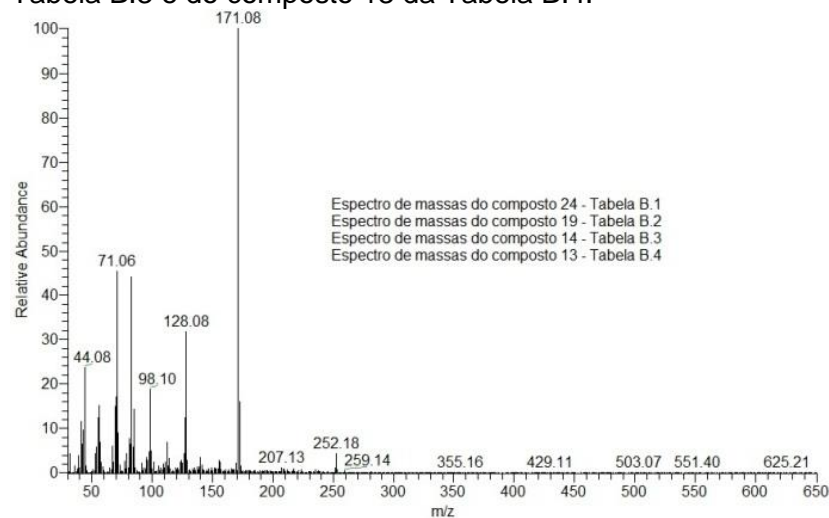


Figura B.25. Espectro de massas do composto 25 referente à Tabela B.1, do composto 20 da Tabela B.2, do composto 15 da Tabela B.3 e do composto 14 da Tabela B.4.

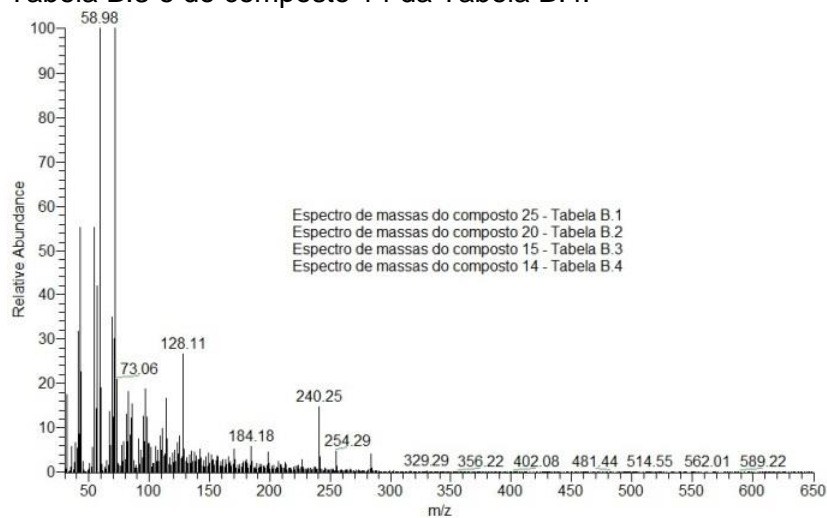


Figura B.26. Espectro de massas do composto 26 referente à Tabela B.1.

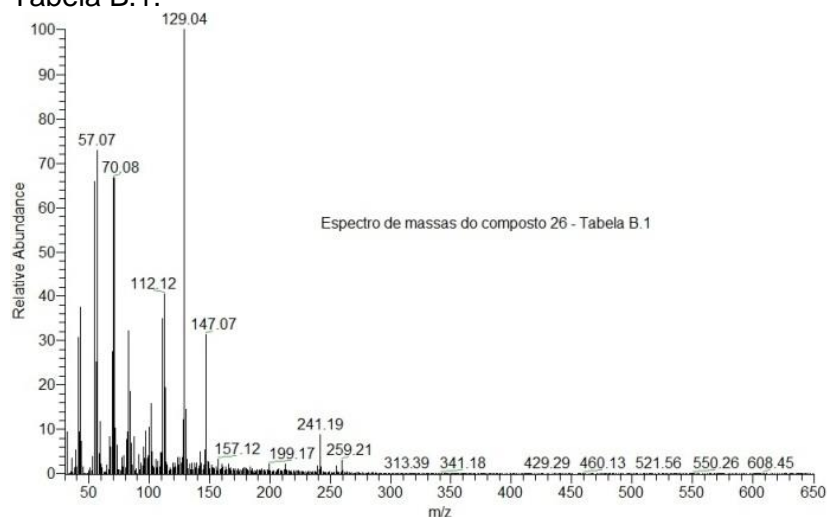


Figura B.27. Espectro de massas do composto 27 referente à Tabela B.1 e do composto 21 referente à Tabela B.2.

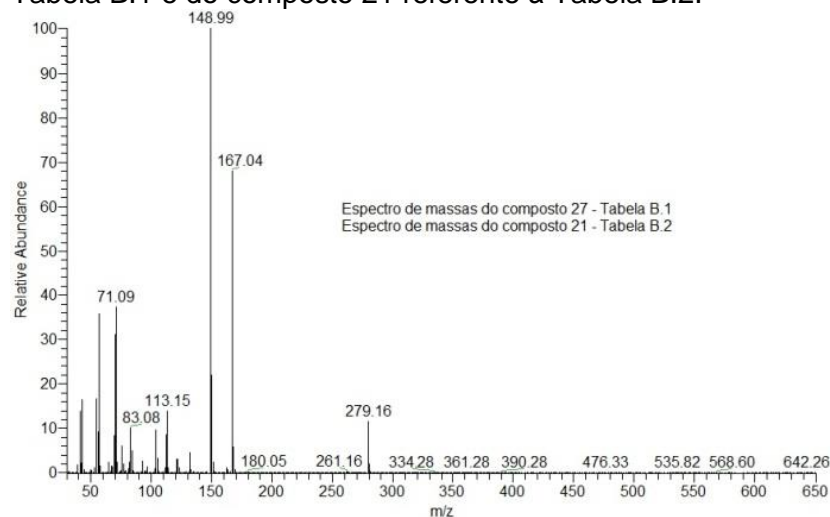


Figura B.28. Espectro de massas do composto 28 referente à Tabela B.1, do composto 22 da Tabela B.2, do composto 16 da Tabela B.3 e do composto 15 da Tabela B.4.

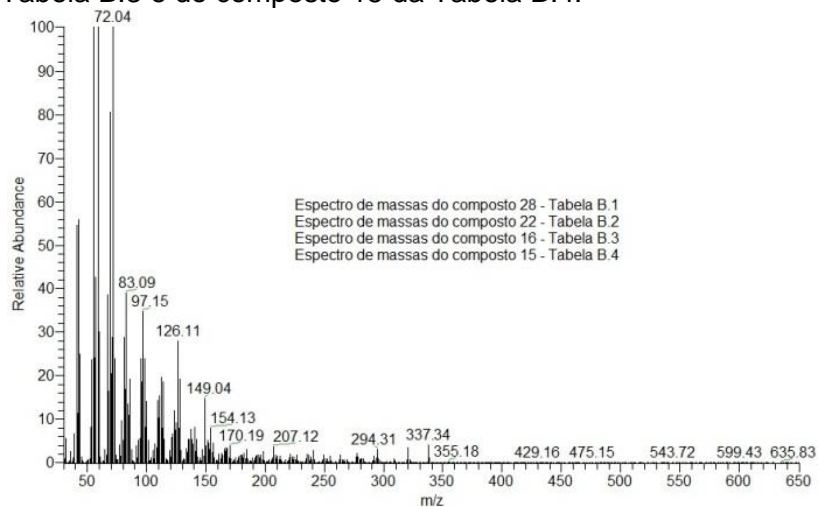


Figura B.29. Espectro de massas do composto 1 referente à Tabela B.2 e do composto 1 referente à Tabela B.4.



Figura B.30. Espectro de massas do composto 3 da Tabela B.2, do composto 1 da Tabela B.3 e do composto 3 da Tabela B.4.

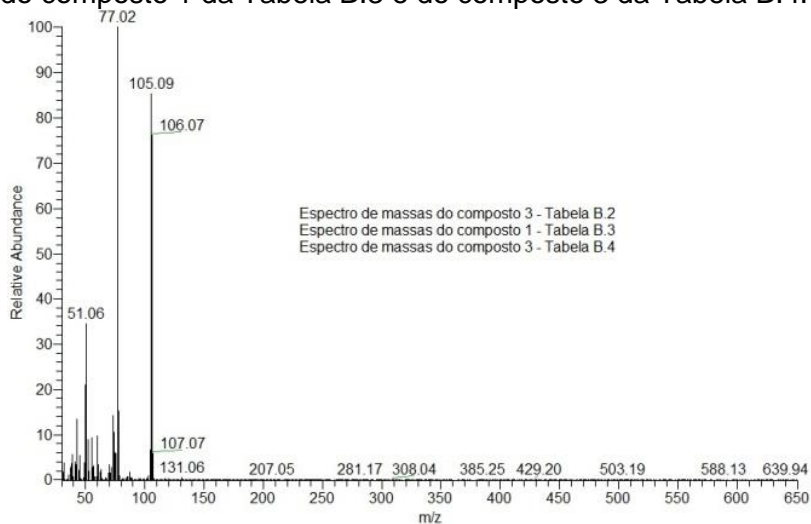


Figura B.31. Espectro de massas do composto 7 da Tabela B.2, do composto 3 da Tabela B.3 e do composto 5 da Tabela B.4.



Figura B.32. Espectro de massas do composto 9 da Tabela B.2.

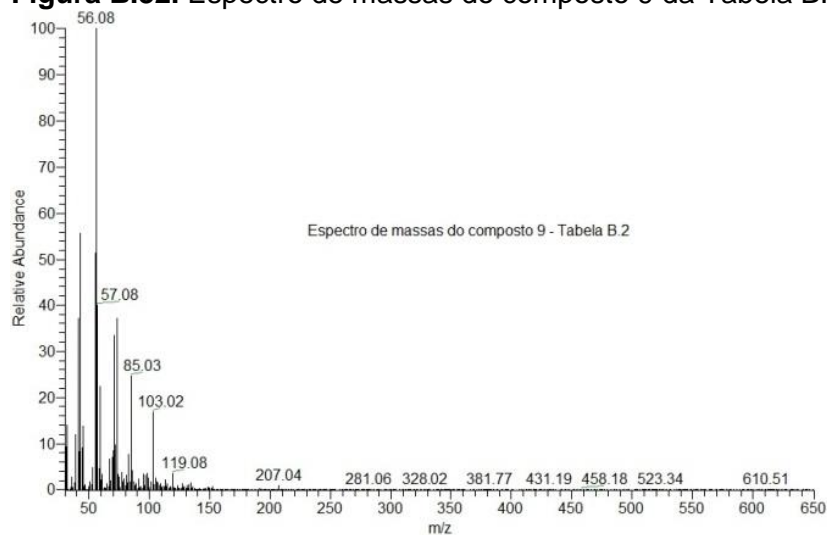


Figura B.33. Espectro de massas do composto 11 referente à Tabela B.2, do composto 9 da Tabela B.3 e do composto 8 da Tabela B.4.

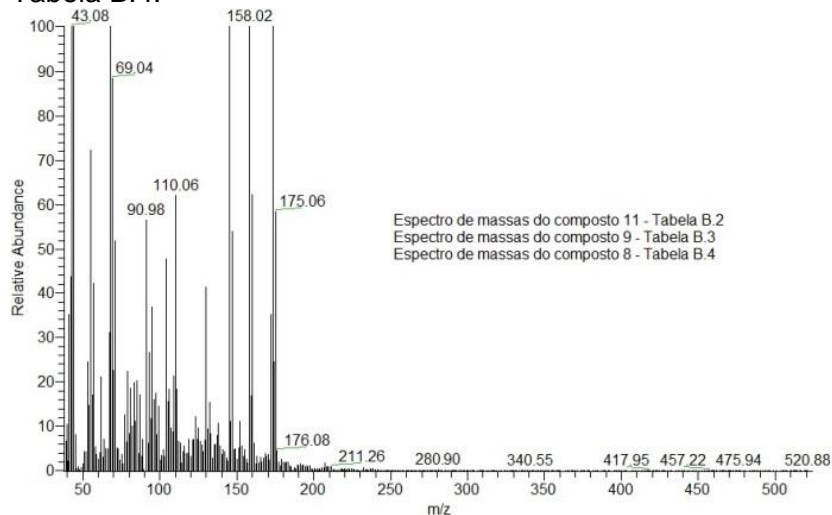


Figura B.34. Espectro de massas do composto 17 referente à Tabela B.2.

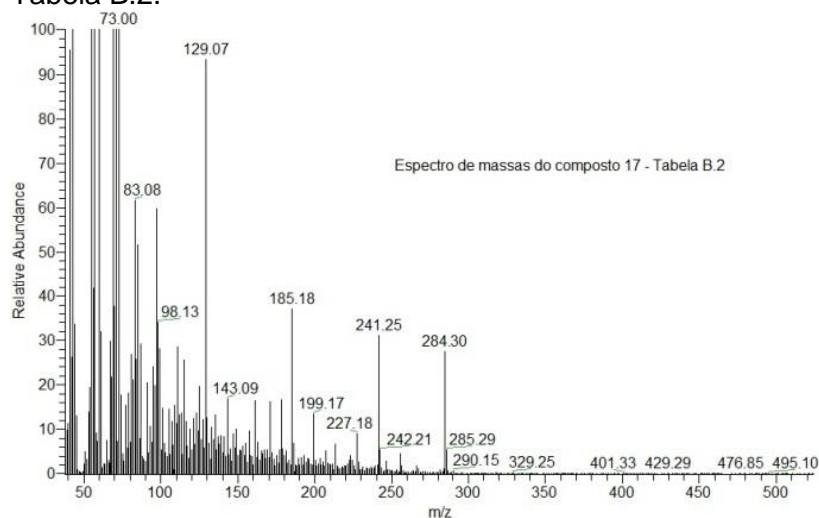


Figura B.35. Espectro de massas do composto 18 referente à Tabela B.2.

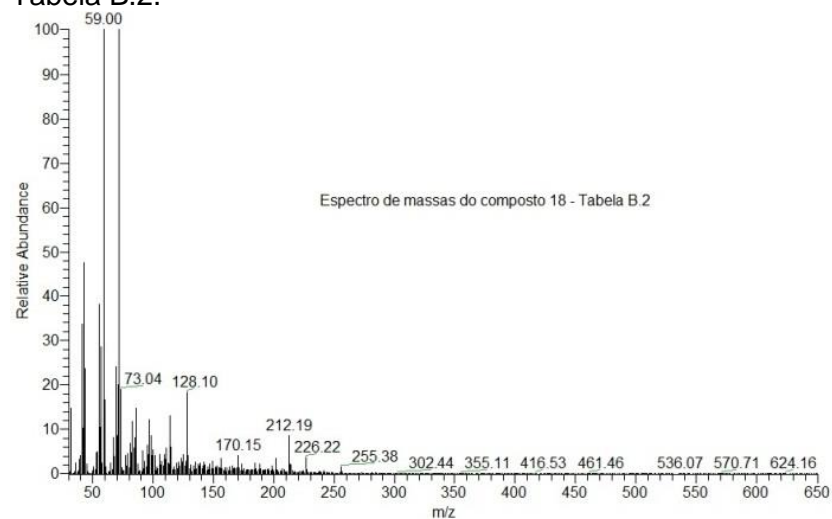


Figura B.36. Espectro de massas do composto 5 referente à Tabela B.3.

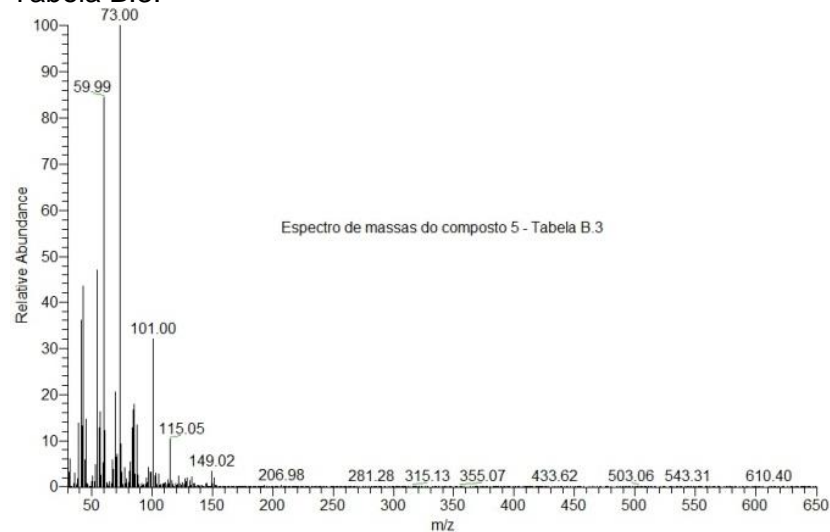
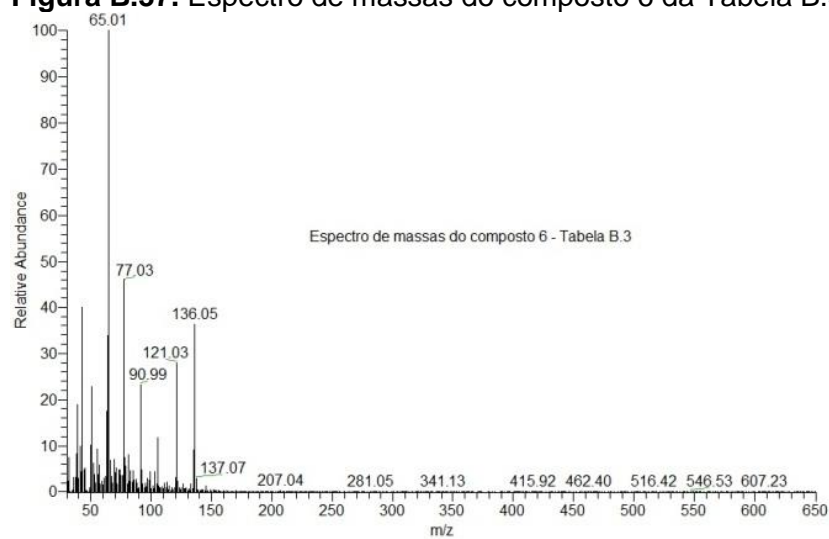
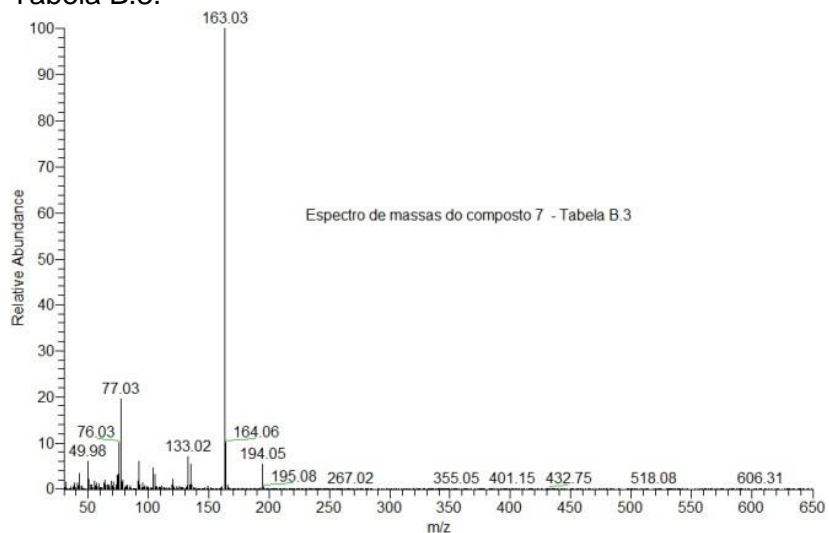
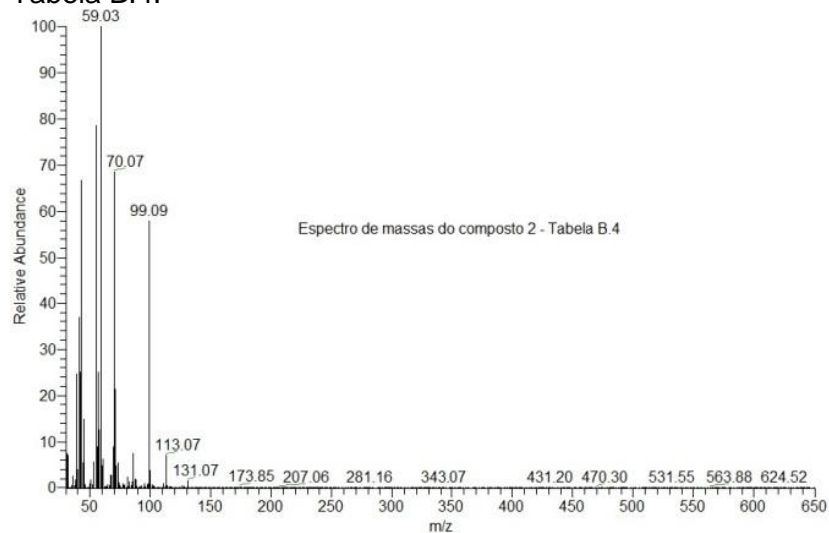


Figura B.37. Espectro de massas do composto 6 da Tabela B.3.**Figura B.38.** Espectro de massas do composto 7 referente à Tabela B.3.**Figura B.39.** Espectro de massas do composto 2 referente à Tabela B.4.

APÊNDICE C – Compostos orgânicos identificados no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR e após seu tratamento por O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO, pela técnica de RMN ¹H

A seguir são apresentados os compostos orgânicos identificados no lixiviado bruto e após seu tratamento pelos processos oxidativos avançados: O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO, pela técnica de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H).

Na Tabela C.1 são apresentados os compostos identificados no lixiviado bruto, coletado no aterro sanitário de Maringá-PR. As Tabelas C.2, C.3 e C.4 apresentam os compostos do lixiviado após 90 minutos de tratamento com O₃ em pH bruto, O₃ + 0,5 g TiO₂ L⁻¹ em pH bruto e O₃+ 0,5 g ZnO L⁻¹ em pH bruto, respectivamente.

Tabela C.1 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR, por RMN ¹H

Nº	Picos	Composto	^a δ/m	CAS
1	8	Acetato	1,90(s)	
2	4; 6; 10	Ácido nonanedióico	2,14(t); 1,54(m); 1,26 (m)	123-99-9
3	3; 19	Etanol	3,64(q); 1,17 (t)	64-17-5
4	20	Etileno glicol	3,67(s)	107-21-1
5	6	Etilmalonato	1,54(q); 0,90(t)	105-53-3
6	13; 26	Glucose	5,22(d); 4,63(d); 3,22(dd)	50-99-7
7	5	Ácido láctico	1,32(d)	50-21-5
8	6; 11	4-hidroxibutirato	2,16(t); 1,54(m)	
9	1; 7; 10	Butirato	2,14(t); 1,55(m); 0,88(t)	
10	15; 25	Celobiose	5,22(d); 3,41(m); 3,32(m); 3,22(dd)	13299-27-9
11	14; 24; 27	Maltose	5,40(d); 5,22(d); 4,65(d); 3,26(dd)	69-79-4
12	4; 6; 12	Ácido sebácico	2,18(t); 1,54(m); 1,26(m)	111-20-6
13	17; 22; 23; 27	Sacarose	5,40(d); 4,22(d); 4,00(t); 3,56(dd)	57-50-1
14	18	1,3-dihidroxiacetona	4,43(s); 3,60(s)	96-26-4
15	2; 6; 10	2-oxovalerato	1,54(m); 0,89(t)	
16	16; 21; 28	Cafeína	7,87(m); 3,96(m); 3,53(s); 3,35(s)	
17	29	Aloxantina	8,50(s)	
18	9	Acetaldeído	9,68(m); 1,92(s)	75-07-0

Notas: (a) deslocamento químico de ¹H (em ppm) / multiplicidade de sinais; Multiplicidades: (d) duplete, (dd) duplete-duplete, (m) multiplete, (q) quarteto, (s) simpleto e (t) triplete.

Tabela C.2 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado tratado com ozonização, por RMN ¹H

Nº	Composto	δ /m	CAS	Identificado no lixiviado bruto
1	Acetato	1,90(s)		X
2	Ácido nonanedióico	2,14(t); 1,54(m); 1,26(m)	123-99-9	X
3	Etanol	3,64(q); 1,17(t)	64-17-5	X
4	Etileno glicol	3,67(s)	107-21-1	X
5	Etilmalonato	1,54(q); 0,90(t)	105-53-3	X
6	Ácido fórmico	8,42(s)	64-18-6	
7	Glucose	5,22(d); 4,63(d); 3,22(dd)	50-99-7	X
8	Ácido láctico	1,32(d)	50-21-5	X
9	3-hidroxiisovalerato	2,36(s)	503-74-2	
10	4-hidroxibutirato	2,16(t); 1,54(m)		X
11	3-hidroxi-2-butanona	4,42(q); 2,20(s); 1,36(d)	513-86-0	
12	Butirato	2,14(t); 1,55(m); 0,88(t)		X
13	Celobiose	5,22(d); 3,41(m); 3,32(m); 3,22(dd)	528-50-7	X
14	Glicina	3,66(s)	56-40-6	
15	Maltose	5,40(d); 5,22(d); 4,65(d); 3,26(dd)	69-79-4	X
16	Metanol	3,35(s)	67-56-1	
17	Ácido sebácico	2,18(t); 1,54(m); 1,26(m)	111-20-6	X
18	Ácido succínico	2,41(s)	110-15-6	
19	Sacarose	5,40(d); 4,22(d); 4,00(t); 3,56(dd)	57-50-1	X
20	1,3-dihidroxiacetona	4,43(s); 3,60(s)	96-26-4	X
21	2-oxovalerato	1,54(m); 0,89(t)		X
22	2-Fenil Propionato	1,38(s)	1255-49-8	
23	3-metil xantina	7,88(s); 3,52(s)	69-89-6	
24	4-hidroximetil mandelato	4,91(s); 3,87(s)		
25	4-piridoxato	7,87(s); 2,44(s)		
26	Cafeína	7,87(m); 3,96(m); 3,53(s); 3,35(s)		X
27	Creatina	3,92(s); 3,03(s)	57-00-1	
28	Dimetilamina	2,80(s)	124-40-3	
29	Dimetilsulfona	3,15(s)	67-71-0	
30	Galactorato	4,25(s); 3,95(s)		
31	Guanido acetato	3,79(s)	-	
32	Imidazol	8,25(m); 7,37(m)	288-32-4	
33	Isovalerato	2,07(d); 0,91(d)		
34	Maltose	5,40(dd); 5,20(d); 3,95(m)	69-79-4	
35	Metionina	2,14(s)	63-68-3	
36	Metil amina	2,59(s)	74-89-5	
37	Dimetil glicina	3,73(s); 2,91(s)	56-40-6	
38	Acetilcisteína ou N-acetil- L-Cisteína	8,07(m); 2,06(s)	616-91-1	
39	Aloxantina	8,50(s)	69-89-6	X
40	Ácido pantotênico	8,05(m); 3,98(s); 0,90(s); 0,89(s)	79-83-4	
41	p-cresol	2,25(s)	106-44-5	
42	Ácido propanoico	2,15(q); 1,04(t)	79-09-4	
43	Propileno glicol	3,56(dd); 3,42(dd); 1,17(d)	57-55-6	
44	Ácido pirúvico	2,37(s)	127-17-3	

45	Riboflavina	2,59(s); 2,49(s)	83-88-5
46	Ribose	5,24(m); 3,99(m); 3,51(dd)	50-69-1
47	Ácido tartárico	4,35(s)	526-83-0
48	Timina	7,36(s); 1,87(s)	65-71-4
49	Valerato	2,18(t); 1,54(q); 1,27(sext); 0,89(t)	
50	Acetaldeído	9,68(m); 1,92(s)	75-07-0 X

Notas: (a) deslocamento químico de ^1H (em ppm) / multiplicidade de sinais; Multiplicidades: (d) duplete, (dd) duplete-duplete, (m) multiplete, (q) quarteto, (s) simpleto, (sext) sexteto e (t) tripleto.

Tabela C.3 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado tratado com O₃ e TiO₂, por RMN ¹H

Nº	Composto	^a δ/m	CAS	Identificado no lixiviado bruto
1	Acetato	1,90(s)		X
2	Ácido nonanedióico	2,14(t); 1,54(m); 1,26(m)	123-99-9	X
3	Etanol	3,64(q); 1,17(t)	64-17-5	X
4	Etileno glicol	3,67(s)	107-21-1	X
5	Etilmalonato	1,54(q); 0,90(t)	105-53-3	X
6	Ácido fórmico	8,42(s)	64-18-6	
7	Glucose	5,22(d); 4,63(d); 3,22(dd)	50-99-7	X
8	Ácido láctico	1,32(d)	50-21-5	X
9	3-hidroxiisovalerato	2,36(s)	503-74-2	
10	4-hidroxiobutirato	2,16(t); 1,54(m)		X
11	Butirato	2,14(t); 1,55(m); 0,88(t)		X
12	Celobiose	5,22(d); 3,41(m); 3,32(m); 3,22(dd)	528-50-7	X
13	Glicina	3,66(s)	56-40-6	
14	Maltose	5,40(d); 5,22(d); 4,65(d); 3,26(dd)	69-79-4	X
15	Metanol	3,35(s)	67-56-1	
16	Ácido sebácico	2,18(t); 1,54(m); 1,26(m)	111-20-6	X
17	Ácido succínico	2,41(s)	110-15-6	
18	Sacarose	5,40(d); 4,22(d); 4,00(t); 3,56(dd)	57-50-1	X
19	1,3-dihidroxiacetona	4,43(s); 3,60(s)	96-26-4	X
20	2-oxovalerato	1,54(m); 0,89(t)		X
21	2-Fenil Propionato	1,38(s)	1255-49-8	
22	3-metil xantina	7,88(s); 3,52(s)	69-89-6	
23	4-piridoxato	7,87(s); 2,44(s)		
24	Butanona	2,21(s); 1,01(t)	78-93-3	
25	Cafeína	7,87(m); 3,96(m); 3,53(s); 3,35(s)		X
26	Creatina	3,92(s); 3,03(s)	57-00-1	
27	Dimetilamina	2,80(s)	124-40-3	
28	Galactorato	4,25(s); 3,95(s)		
29	Guanido acetato	3,79(s)		
30	Imidazol	8,25(m); 7,37(m)	288-32-4	
31	Maltose	5,40(dd); 5,20(d); 3,95(m)	69-79-4	
32	Metionina	2,14(s)	63-68-3	
33	Metil amina	2,59(s)	74-89-5	
34	Dimetil glicina	3,73(s); 2,91(s)	56-40-6	
35	Acetilcisteína ou N-acetil-L-Cisteína	8,07(m); 2,06(s)	616-91-1	
36	Aloxantina	8,50(s)	69-89-6	X
37	Ácido pantotênico	8,05(m); 3,98(s); 0,90(s); 0,89(s)	79-83-4	
38	Ácido propanoico	2,15(q); 1,04(t)	79-09-4	
39	Ácido pirúvico	2,37(s)	127-17-3	
40	Riboflavina	2,59(s); 2,49(s)	83-88-5	
41	Ácido tartárico	4,35(s)	526-83-0	
42	Acetaldeído	9,68(m); 1,92(s)	75-07-0	X

Notas: (a) deslocamento químico de ¹H (em ppm) / multiplicidade de sinais; Multiplicidades: (d) duplete, (dd) duplete-duplete, (m) multiplete, (q) quarteto, (s) simpleto e (t) tripleto.

Tabela C.4 – Compostos identificados nas amostras de lixiviado tratado com O₃ e ZnO, por RMN ¹H

Nº	Composto	^a δ/m	CAS	Identificado no lixiviado bruto
1	Acetato	1,90(s)		X
2	Ácido nonanedióico	2,14(t); 1,54(m); 1,26(m)	123-99-9	X
3	Etanol	3,64(q); 1,17(t)	64-17-5	X
4	Etileno glicol	3,67(s)	107-21-1	X
5	Etilmalonato	1,54(q); 0,90(t)	105-53-3	X
6	Ácido fórmico	8,42(s)	64-18-6	
7	Glucose	5,22(d); 4,63(d); 3,22(dd)	50-99-7	X
8	Ácido láctico	1,32(d)	50-21-5	X
9	3-hidroxiisovalerato	2,36(s)	503-74-2	
10	4-hidroxibutirato	2,16(t); 1,54(m)		X
11	3-hidroxi-2-butanona	4,42(q); 2,20(s); 1,36(d)	513-86-0	
12	Butirato	2,14(t); 1,55(m); 0,88(t)		X
13	Celobiose	5,22(d); 3,41(m); 3,32(m); 3,22(dd)	528-50-7	X
14	Glicina	3,66(s)	56-40-6	
15	Maltose	5,40(d); 5,22(d); 4,65(d); 3,26(dd)	69-79-4	X
16	Metanol	3,35(s)	67-56-1	
17	Ácido sebácico	2,18(t); 1,54(m); 1,26(m)	111-20-6	X
18	Ácido succínico	2,41(s)	110-15-6	
19	Sacarose	5,40(d); 4,22(d); 4,00(t); 3,56(dd)	57-50-1	X
20	1,3-dihidroxiacetona	4,43(s); 3,60(s)	96-26-4	X
21	2-oxovalerato	1,54(m); 0,89(t)		X
22	2-Fenil Propionato	1,38(s)	1255-49-8	
23	3-metil xantina	7,88(s); 3,52(s)	69-89-6	
24	4-hidroximetil mandelato	4,91(s); 3,87(s)		
25	4-piridoxato	7,87(s); 2,44(s)		
26	Butanona	2,21(s); 1,01(t)	78-93-3	
27	Cafeína	7,87(m); 3,96(m); 3,53(s); 3,35(s)		X
28	Creatina	3,92(s); 3,03(s)	57-00-1	
29	Dimetilamina	2,80(s)	124-40-3	
30	Dimetilsulfona	3,15(s)	67-71-0	
31	Galactorato	4,25(s); 3,95(s)		
32	Guanido acetato	3,79(s)	-	
33	Imidazol	8,25(m); 7,37(m)	288-32-4	
34	Isovalerato	2,07(d); 0,91(d)		
35	Maltose	5,40(dd); 5,20(d); 3,95(m)	69-79-4	
36	Metionina	2,14(s)	63-68-3	
37	Metil amina	2,59(s)	74-89-5	
38	Dimetil glicina	3,73(s); 2,91(s)	56-40-6	
39	Acetilcisteína ou N-acetil- L-Cisteína	8,07(m); 2,06(s)	616-91-1	
40	Aloxantina	8,50(s)	69-89-6	X
41	Ácido pantotênico	8,05(m); 3,98(s); 0,90(s); 0,89(s)	79-83-4	

42	p-cresol	2,25(s)	106-44-5
43	Ácido propanoico	2,15(q); 1,04(t)	79-09-4
44	Propileno glicol	3,56(dd); 3,42(dd); 1,17(d)	57-55-6
45	Ácido pirúvico	2,37(s)	127-17-3
46	Riboflavina	2,59(s); 2,49(s)	83-88-5
47	Ribose	5,24(m); 3,99(m); 3,51(dd)	50-69-1
48	Ácido tartárico	4,35(s)	526-83-0
49	Timina	7,36(s); 1,87(s)	65-71-4
50	Valerato	2,18(t); 1,54(q); 1,27(sext); 0,89(t)	
51	Acetaldeído	9,68(m); 1,92(s)	75-07-0 X

Notas: (a) deslocamento químico de ^1H (em ppm) / multiplicidade de sinais; Multiplicidades: (d) duplete, (dd) duplete-duplete, (m) multiplete, (q) quarteto, (s) simpleto, (sext) sexteto e (t) tripleto.