

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia



**Utilização de Coagulação/Floculação e
Processo Oxidativo Avançado
no Tratamento de Lixiviado de Aterro
Sanitário Estabilizado**

Ana Franzotti Cheibub

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.
Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

Setembro de 2009

Utilização de Coagulação/Floculação e Processo Oxidativo Avançado no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Estabilizado

Ana Franzotti Cheibub

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Engenharia Química.

Aprovado por:

Magali Christe Cammarota, D. Sc.

Bianca Ramalho Quintaes, M. Sc.

Daniele Maia Bila, D. Sc.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

Setembro, 2009.

Cheibub, A. F.

Utilização de Coagulação/Floculação e Processo Oxidativo Avançado no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Estabilizado.

Ana Franzotti Cheibub. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc. e Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc.

1. Lixiviado de Aterro Sanitário. 2. Coagulação/Floculação. 3. Processo Oxidativo Avançado. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc. e Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D. Sc, *Utilização de Coagulação/Floculação e Processo Oxidativo Avançado no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Estabilizado.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Zacharias e Marina,
pelo exemplo de vida que são para mim.

Às minhas irmãs, Julia e Melissa,
pelos momentos de compreensão e força a mim cedidos.

Às minhas orientadoras, Juacyara e Fabiana
pela paciência e conhecimentos transmitidos.

Aos meus queridos amigos,
pelos ensinamentos na carreira e na vida, por amenizar os momentos difíceis.

Aos colegas do LabTare,
pelo apoio nas dificuldades experimentais.

Ao meu querido Eder Vinicius,
pela compreensão, carinho e apoio.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

UTILIZAÇÃO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ESTABILIZADO

Ana Franzotti Cheibub
Setembro, 2009.

Orientadores: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca Araujo, D. Sc

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro resultante da percolação da água das chuvas e dos processos de degradação dos resíduos. Recolhido pelo sistema de drenagem dos aterros, este líquido não pode ser lançado diretamente em corpos receptores por apresentar elevado potencial poluidor. Existe, portanto, a necessidade de tratamento adequado buscando reduzir sua carga de matéria orgânica.

Devido à elevada recalcitrância do lixiviado gerado em um aterro estabilizado, o processo biológico, muitas vezes torna-se inviável ou até mesmo dependente de um pré-tratamento caro para aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. Sendo assim, neste trabalho foi realizado um estudo para a investigação da eficiência de processos físico-químicos e químicos no tratamento de um lixiviado gerado em um aterro estabilizado, tendo como meta a remoção de DQO.

A amostra de lixiviado examinada foi proveniente do Aterro Metropolitano de Gramacho, localizado no município de Duque de Caxias, Estado do Rio de Janeiro, que recebe os resíduos sólidos gerados na região metropolitana do Rio de Janeiro. Este aterro possui cerca de 30 anos de operação e gera, portanto, um tipo de lixiviado com características muito recalcitrantes, e, portanto, de tratamento complexo.

Para tratar esta matriz recalcitrante, foram avaliados o processo de coagulação/floculação seguido do processo Fenton ou Foto-Fenton (Processos Oxidativos Avançados - POA), visando à remoção da matéria orgânica residual. Além disso, os POA foram avaliados sem a etapa preliminar de coagulação/floculação. Foram testados diversos parâmetros para as respectivas tecnologias, visando à otimização dos processos combinados.

Este estudo demonstrou a efetividade do processo de coagulação/floculação como proposta de tratamento primário, alcançando remoção de 50% na DQO para as condições de pH 4 e 1228 mg/L de cloreto férrico. Além disto, dentre os POA avaliados, o processo Fenton foi o mais efetivo para remoção da DQO do lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação, alcançando 65% de remoção, com 1330mg/L de H₂O₂ e 266mg/L de Fe²⁺.

O processo Foto-Fenton aplicado diretamente ao efluente bruto também alcançou bom resultado na remoção de DQO (75%), com 2720mg/L de H₂O₂ e 544mg/L de Fe²⁺ na presença de luz UV. Entretanto a combinação de tecnologias de tratamento é vista como o método mais seguro de opção de tratamento, tendo em vista as grandes variabilidades nas características dos lixiviados.

ÍNDICE

Capítulo I - INTRODUÇÃO	1
Capítulo II - OBJETIVO	3
Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III.1 Características de Lixiviado de Aterro Sanitário:	4
III.2 Tratamentos Propostos para um Lixiviado Recalcitrante.....	8
<i>III.2.1 Processo de Coagulação/Floculação</i>	8
<i>III.2.2 Processos Oxidativos Avançados - POA</i>	15
<i>III.2.2.1 Sistema UV / H₂O₂</i>	17
<i>III.2.2.2 Reagente de Fenton</i>	18
<i>III.2.2.3 Sistema UV / Fenton: Foto-Fenton</i>	20
Capítulo IV - MATERIAIS E MÉTODOS	21
IV.1 Caracterização da amostra	21
IV.2 Rotas de Tratamento Testadas	22
IV.3 Rota 1: processo de coagulação/floculação	22
<i>IV.3.1 Efeito do pH</i>	23
<i>IV.3.2 Efeito da concentração de coagulante</i>	24
<i>IV.3.3 Efeito do tempo e velocidade de mistura rápida</i>	25
<i>IV.3.4 Volume de lodo gerado</i>	26
IV.4 Processo Oxidativo Avançado.....	27
<i>IV.4.1 Rota 2: ensaios com o efluente pré-tratado</i>	30
<i>IV.4.2 Rota 3: ensaios de POA com o lixiviado bruto</i>	32

Capítulo V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
V.1 Caracterização da amostra	33
V.2 Processo de Coagulação/Floculação	33
V.2.1 Efeito do pH	34
V.2.2 Efeito da concentração de coagulante.....	36
V.2.3 Efeito da velocidade de coagulação	37
V.2.4 Volume de lodo gerado.....	38
V.2.5 Resumo dos resultados para o processo de coagulação/floculação	39
V.3 Processos Oxidativos Avançados	40
V.3.1 Rota 2: ensaios com o efluente pré-tratado.....	40
V.3.1.1 Ensaios preliminares	40
V.3.1.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio.....	42
V.3.1.3 Efeito do pH.....	44
V.3.1.4 Efeito da adição de sulfato ferroso	45
V.3.1.5 Efeito da radiação Ultra-Violeta.....	46
V.3.1 Rota 3: ensaios de POA com o lixiviado bruto.....	49
V.4 Resumo dos Resultados	52
 Capítulo VI - CONCLUSÃO	 53
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 55
 ANEXOS	 59

LISTA DE FIGURAS

Figura III.2 - Estrutura proposta para os ácidos húmicos (Adaptado de SILVA, 2009)	7
Figura III.1: Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação (Adaptado de FERREIRA FILHO, 2009).....	13
Figura IV.1 - Aparelhagem de “Jar-Test” utilizada nos experimentos de coagulação/floculação.....	22
Figura IV.2 - Esquema dos experimentos de POA.....	27
Figura IV.3 - Aparato para reação com radiação Ultravioleta: Foto-Fenton	31
Figura V.1 - Percentual de remoção de DQO obtido com a variação do valor do pH utilizado no ensaio de “Jar-Test” com 1071 mg/L de coagulante	34
Figura V.3 - Percentual de remoção de DQO obtido pela variação de tempo e velocidade de mistura rápida no ensaio de “Jar-Test” com 1228 mg/L de coagulante e pH 4,0.....	38
Figura V.5 - Efluente bruto e após a coagulação/floculação.	39
Figura V.6 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido pela variação na forma de adição de H ₂ O ₂	41
Figura V.7 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para variação da concentração de H ₂ O ₂	42
Figura V.8 - Aspecto visual das amostras: lixiviado bruto; após coagulação/floculação; e após o ensaio D2 (1500 mg/L de H ₂ O ₂) de POA.....	43
Figura V.9 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de POA com pH 7 (E2).	44
Figura V.10 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para variação da concentração de Fe ²⁺	45

Figura V.11 - Aspecto visual das amostras: lixiviado bruto; após coagulação/floculação; e após o ensaio G2 (1330 mg/L de H ₂ O ₂ e 265 mg/L de Fe ²⁺) de POA.....	46
Figura V.12 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para os ensaios H2, I2 e J2.....	47
Figura V.13 - Concentração de DQO e H ₂ O ₂ ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de Foto-Fenton com lixiviado pré-tratado (J2).	48
Figura V.14 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para ensaios com lixiviado bruto: A3 (Fenton); B3 (Foto-Fenton).	49
Figura V.15 - Aspecto visual do efluente bruto e tratado por POA para o ensaio de Foto-Fenton (B3).	50
Figura V.16 - Concentração de DQO e H ₂ O ₂ ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de Fenton com lixiviado bruto (A3).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Diferenciação entre qualidades do lixiviado de aterros de diferentes idades	5
Tabela III.2: Parâmetros físico-químicos de lixiviados de aterros brasileiros de acordo com a fase ácida e a fase metanogênica da decomposição dos resíduos	6
Tabela III.3: Pesquisa bibliográfica de parâmetros ótimos de coagulação de lixiviados de aterro sanitário.	10
Tabela IV.1: Metodologia APHA utilizada para determinação de parâmetros da amostra	21
Tabela IV.2: Condições dos ensaios para determinação do pH.....	24
Tabela IV.3: Condições dos ensaios para determinação da concentração de coagulante	25
Tabela IV.4: Condições dos ensaios para determinação do tempo e velocidade de mistura rápida	26
Tabela IV.5: Condições avaliadas nos ensaios de Processo Oxidativo Avançado	28
Tabela IV.6: Condições de reação para os ensaios de POA com o lixiviado pré-tratado	30
Tabela IV.7: Condições de reação para os ensaios de POA com o lixiviado bruto.....	32
Tabela V.1: Caracterização da amostra de lixiviado do Aterro de Gramacho estudada	33
Tabela V.2: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição do valor de pH ótimo para o processo de Coag./Floc. da amostra de lixiviado de aterro analisada	34
Tabela V.3: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição da concentração de coagulante ótima para o processo de Coag./Floc. da amostra de lixiviado analisada	36

Tabela V.4: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição das melhores condições de mistura rápida para o processo de Coag./Floc. da amostra de lixiviado de aterro	37
Tabela V.5: Parâmetros ótimos encontrados para o tratamento através do processo de Coagulação/Floculação de lixiviado de aterro sanitário.	39
Tabela V.6: Resultados obtidos para os ensaios de POA: A2 e B2.	41
Tabela V.7: Resultados obtidos para os ensaios de POA: C2 e D2.....	42
Tabela V.8: Resultados obtidos para os ensaios de POA: F2 e G2.	45
Tabela V.9: Resultados obtidos para os ensaios de POA: H2, I2 e J2.....	46
Tabela V.10: Resultados obtidos para os ensaios com o lixiviado bruto.....	48
Tabela V.17 – Resumo dos principais resultados obtidos.....	51

Capítulo I - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, um processo intenso de industrialização e urbanização tem ocorrido em grandes centros brasileiros, como é o caso do Rio de Janeiro e de São Paulo. A industrialização fez crescer o consumo de bens e produtos, em muitos casos considerados supérfluos e descartáveis. Somente no município do Rio de Janeiro, a produção de lixo é de 1,505 kg/hab.dia (COMLURB, 2009). Este intenso processo tem como consequência o aumento da geração de resíduos sólidos urbanos per capita, e tais resíduos necessitam de um destino, seja ele a reciclagem, reúso ou a sua disposição final.

Os Aterros Sanitários são utilizados largamente em diversos países para a disposição de resíduos sólidos urbanos, uma vez que este método geralmente oferece o menor custo de operação e de manutenção se comparado aos demais métodos disponíveis. No Brasil, outros métodos utilizados para disposição final de resíduos sólidos são: vazadouro a céu aberto (lixão), vazadouro em áreas alagadas, aterro controlado, aterro de resíduos especiais, usina de compostagem, usina de reciclagem e incineração (IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2000).

O lixiviado, também chamado de percolado ou chorume, é gerado por meio da percolação da água das chuvas através dos resíduos dispostos no aterro, pelos processos de degradação biológica da matéria orgânica e também pela própria umidade presente nos resíduos. Estes fatores unidos dão origem a um efluente escuro, cujas propriedades dependem fortemente da idade do aterro (RIVAS et al., 2004). A composição do lixiviado depende também da natureza dos resíduos depositados, de fatores hidrogeológicos e meteorológicos, da operação do aterro e da idade do aterro sanitário (SILVA et al., 2004).

Este líquido recolhido pelo sistema de drenagem dos aterros não pode ser lançado diretamente em corpos receptores. A descarga do percolado pode gerar sérios problemas ambientais, já que este contém grande quantidade de matéria orgânica (tanto carbono biodegradável quanto não-biodegradável), nitrogênio amoniacal, metais e sais inorgânicos (WANG et al., 2002). Existe, portanto, a necessidade do

recolhimento, controle e tratamento do percolado gerado, para impedir que este se torne fonte de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, reduzindo-se seu potencial poluidor e o impacto que poderá causar na fauna e flora destes ambientes aquáticos.

O lixiviado é, reconhecidamente, o principal problema associado aos aterros sanitários. Uma problemática enfrentada no seu tratamento encontra-se na grande variabilidade das características do lixiviado do aterro no tempo, o que torna seu tratamento complexo. Fatores como a maior ou menor incidência de chuvas, a temperatura do meio ambiente, os tipos de resíduos dispostos no aterro, entre outros, afetam as características do percolado recolhido e, conseqüentemente, poderão afetar sua tratabilidade (SILVA, 2009).

O Município do Rio de Janeiro conta com o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho, implantado em 1978, como um dos destinos finais de resíduos domiciliares. O aterro recebe diariamente cerca de 8.200 toneladas de lixo, proveniente dos municípios do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, São João de Meriti, Nilópolis, Belford Roxo, Queimados e Mesquita (COMLURB, 2009).

Por possuir cerca de 30 anos de operação, o Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho representa um aterro antigo que gera um tipo de lixiviado muito recalcitrante, e portanto, de baixa biodegradabilidade e tratamento complexo.

Dentro do contexto descrito, este projeto tem como finalidade estudar combinações de tratamentos físico-químicos e químicos para o lixiviado de aterro sanitário, buscando minimizar seu impacto ao meio ambiente, ocasionado pela elevada concentração de substâncias recalcitrantes, para que o lixiviado tratado alcance o limite de DQO de descarte em corpos receptores exigido pela legislação do Estado do Rio de Janeiro (menor do que 200 mg/L).

Capítulo II - OBJETIVO

Este trabalho tem como escopo a realização de estudos laboratoriais para a investigação da eficácia da combinação de processos físico-químicos e químicos na remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de um lixiviado de aterro sanitário estabilizado.

Como proposta para o tratamento do lixiviado oriundo do Aterro Metropolitano de Gramacho foram avaliados os processos de coagulação/floculação, e os processos oxidativos Fenton e Foto-Fenton.

Objetivos específicos:

- Estudo de otimização dos parâmetros de coagulação/floculação da amostra de lixiviado, tendo como coagulante o cloreto férrico, sendo eles: concentração de coagulante, pH, tempo e velocidade de mistura rápida;
- Estudo sobre viabilidade de aplicação de um Processo Oxidativo Avançado (POA) contando como oxidante o peróxido de hidrogênio e como catalisador o ferro residual do processo de coagulação, presente na amostra pré-tratada;
- Estudo de otimização dos parâmetros importantes para a realização de um POA por peróxido de hidrogênio do lixiviado pré-tratado e do bruto, sendo eles: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro.
- Avaliação da introdução de radiação Ultravioleta no tratamento por POA;

Capítulo III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Características de Lixiviado de Aterro Sanitário:

Os resíduos sólidos depositados nas células de um aterro sanitário estão submetidos a processos de decomposição química e biológica, que originam efluentes líquidos e gasosos. O gás é composto majoritariamente por metano (CH_4), gás carbônico (CO_2) e vapor de água. A fração líquida, ou o percolado, é formada pela umidade contida nos resíduos e pelo aporte das precipitações e outros tipos de infiltrações que percolam o aterro, carreando os produtos de degradação (MORAIS, 2005).

Segundo Souto (2009), um aterro sanitário passa por mudanças no decorrer dos anos e tanto o lixiviado quanto os gases gerados por um aterro também apresentam variações com o tempo. Além disso, o líquido apresenta, além das variações nas concentrações dos parâmetros físico-químicos, variações em sua vazão, fator este que dificulta muito o projeto de estações de tratamento.

A literatura internacional classifica o lixiviado de aterro de acordo com suas características físico-químicas (principalmente pH e razão DBO/DQO) em novo (jovem), intermediário e estabilizado (velho, maduro) (MORAIS, 2005).

Kang et al. (2002) mostraram que a qualidade do lixiviado varia nos aterros de diferentes idades, conforme parâmetros encontrados na Tabela III.1. O valor do pH tende a crescer com a idade do aterro, enquanto que a demanda química de oxigênio (DQO) diminui, assim como a biodegradabilidade (relação DBO_5/DQO) do percolado.

Tabela III.1: Diferenciação entre qualidades do lixiviado de aterros de diferentes idades

Parâmetro	Menos de 5 anos Novo	De 5 a 10 anos Intermediário	Mais de 10 anos Estabilizado
pH	6.6	7.9	8.2
DQO (mg/L)	41 507	5 348	1 367
DBO ₅ /DQO	0.79	0.50	0.11

Fonte: Adaptado de KANG et al., 2002

Entretanto, mais recentemente, no âmbito nacional, nas redes de pesquisas financiadas pela FINEP (Programa de Pesquisas em Saneamento Básico - Prosab), este tipo de classificação está caindo em desuso, tendo como preferência, a classificação apenas como “Lixiviado Novo” e “Lixiviado Velho”, que leva em consideração a fase dos aterros, uma vez que em um mesmo aterro pode existir a simultaneidade das diversas fases de decomposição (SOUTO, 2009). Ainda segundo este autor, não existe a necessidade de definir um “lixiviado intermediário”, uma vez que os períodos de transição entre as fases são curtos.

Souto (2009) define as fases de um aterro ligadas aos efluentes gerados (lixiviado e gases). Na fase ácida, os microrganismos que predominam são acidogênicos e convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos menores e calor. Nesta etapa, parte da matéria orgânica se dissolve na água de percolação, que possui elevada concentração de DQO e DBO, e as razões DBO/DQO são altas, demonstrando que há boa parte de matéria orgânica facilmente biodegradável.

Já a fase metanogênica que segue a fase ácida, segundo SOUTO (2009), representa um período de elevada atividade microbiana. É de se esperar, portanto, que a matéria orgânica seja convertida ao máximo possível, gerando um lixiviado quase que exclusivamente composto por materiais recalcitrantes. A Tabela III.2 mostra valores de alguns parâmetros que diferenciam estas fases para aterros brasileiros.

Tabela III.2: Parâmetros físico-químicos de lixiviados de aterros brasileiros de acordo com a fase ácida e a fase metanogênica da decomposição dos resíduos

Parâmetro	“Lixiviado Novo”		“Lixiviado Velho”	
	Fase Ácida		Fase Metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
DBO (mg O ₂ /L)	1	55 000	3	17 200
DQO (mg O ₂ /L)	90	100 000	20	35 000
Turbidez (NTU)	100	540	0,02	620

Fonte: Adaptado de SOUTO, 2009

A grande variabilidade dos valores para os parâmetros da Tabela III.2 é devido ao extensivo levantamento de dados realizado no trabalho de Souto (2009), e também ao fato desta apresentar apenas valores extremos, mínimo e máximo, não indicando valores intermediários.

À dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza, mais especificamente pela ação microbiana, associa-se o termo recalcitrância (SOUTO, 2009).

Aterros mais antigos produzem lixiviados recalcitrantes, sendo caracterizados por: Demanda Química de Oxigênio (DQO) variando entre 500 e 5000 mg/L; pH de 7,5 a 8,5; baixa biodegradabilidade (razão DBO₅/DQO); quantidade significativa de compostos de elevada massa molar, como substâncias húmicas e fúlvicas (RIVAS et al., 2004). Relata-se que parte da DQO do lixiviado de aterro sanitário estabilizado é dada pela presença de ácidos húmicos e fúlvicos (SILVA, 2009).

Devido à elevada recalcitrância e concentração de amônia do lixiviado de aterros estabilizados, os métodos biológicos são inapropriados para o seu tratamento, e estes devem receber outros métodos de tratamento, capazes de remover parte da matéria orgânica recalcitrante, como coagulação-floculação (TATSI et al., 2003).

Tratamentos de lixiviados recalcitrantes por processos físico-químicos têm demonstrado capacidade para promover a remoção da matéria poluente recalcitrante, reduzindo seu potencial poluidor (SILVA, 2009).

Alguns autores (BILA, 2000; MORAIS, 2005; BAHÉ, 2008; SILVA, 2009) afirmam que a recalcitrância do lixiviado estaria associada à presença de compostos com elevada massa molecular e estruturas muito complexas, como as substâncias húmicas. Estes compostos também contribuem para a coloração escura do lixiviado (AZIZ et al., 2006; BAHÉ, 2008).

Substâncias húmicas são uma mistura de compostos orgânicos de ocorrência natural, onipresentes na natureza, que desempenham um importante papel na composição química de águas e solos (AIKEN et al., 1985). São substâncias de enorme heterogeneidade de composição elementar, de funções químicas, e de distribuição de tamanhos moleculares, uma vez que podem ser originadas a partir de qualquer material orgânico, incluindo fragmentos de plantas e animais, microfauna, resíduos biológicos, pesticidas, entre outros (KANG et al., 2002).

A Figura III.2 representa a complexidade do material húmico, conforme descrito anteriormente.

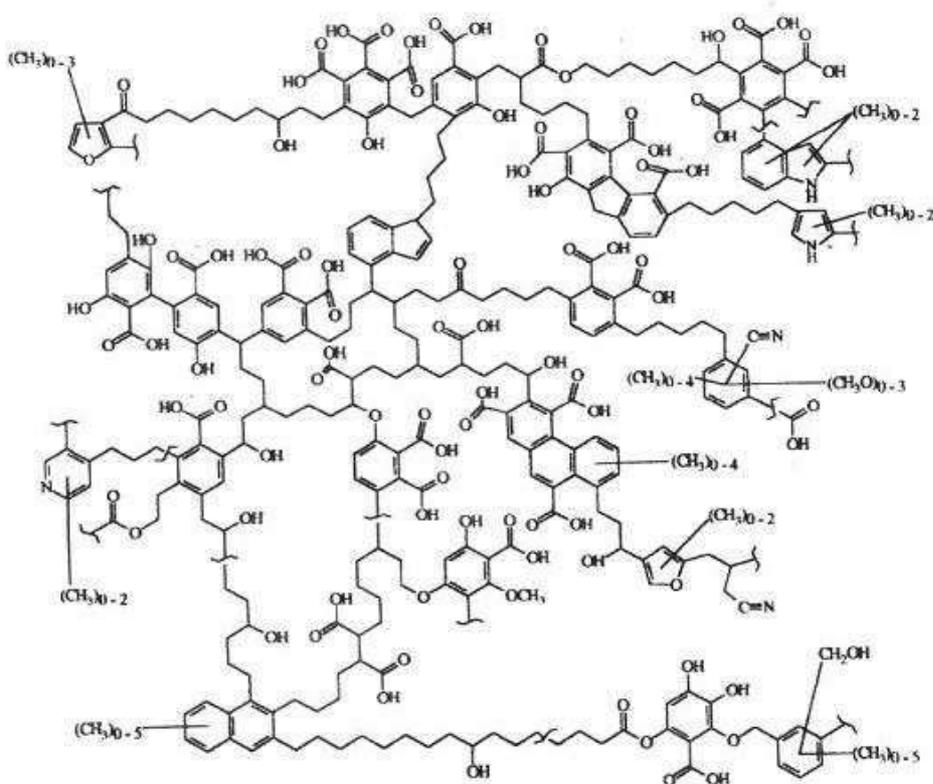


Figura III.2 - Estrutura proposta para os ácidos húmicos (Adaptado de SILVA, 2009)

III.2 Tratamentos Propostos para um Lixiviado Recalcitrante

Para o lixiviado de aterro sanitário, as opções de tratamento disponíveis são geralmente as mesmas destinadas a efluentes industriais, incluindo tratamentos de natureza física, química e biológica (TATSI et al., 2003; SILVA et al., 2004). O tipo de tratamento mais utilizado, em geral, é o biológico, principalmente devido ao seu baixo custo. Mas, devido à baixa relação DBO/DQO encontrada para os lixiviados antigos, o tratamento biológico só se torna viável se algum tipo de pré-tratamento for realizado para elevar essa relação, onerando o tratamento final.

Dentre as técnicas de tratamento físico-químico mais empregadas usualmente no tratamento de lixiviados, destacam-se a coagulação/floculação, os processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado (SILVA, 2009). A seguir serão descritas as técnicas selecionadas para objetivo deste trabalho.

III.2.1 Processo de Coagulação/Floculação

A coagulação é uma técnica empregada para a remoção de material em suspensão ou coloidal. Consiste da desestabilização de partículas coloidais e suspensas, realizada através de reações químicas e mecanismos físicos que ocorrem entre o coagulante (usualmente sais de ferro ou alumínio), a água e os contaminantes presentes (LIBÂNIO, 2005).

Colóides representam partículas com faixa de tamanho de 1 nm (10^{-7} cm) a 0,1 nm (10^{-8} cm) e causam cor e turbidez. As partículas suspensas e coloidais apresentam cargas em suas superfícies, sendo estas predominantemente negativas na vasta maioria dos efluentes. Fato que cria uma força de repulsão entre elas, impedindo sua aglomeração e sedimentação (ECKENFELDER, 1989).

As etapas do processo de coagulação/floculação são (LIBÂNIO, 2005):

a) Hidrólise e Mistura rápida: Nesta etapa é requerida elevada energia. A hidrólise ocorre quando íons férricos (no caso do coagulante cloreto férrico) formam fortes

ligações com átomos de oxigênio, coordenando moléculas de água e liberando átomos de hidrogênio (íons H^+), o que acarreta redução do valor de pH da solução. Os produtos gerados são as espécies de ferro hidrolisadas. Quando ocorre o contato das espécies hidrolisadas com os contaminantes presentes, estas causam sua desestabilização ou envolvimento nos precipitados. Esta etapa está relacionada com a dosagem de coagulante e pH de coagulação;

b) Mistura lenta: Nesta etapa é requerida baixa energia. Ocorre quando as partículas desestabilizadas se aproximam e colidem, e há a formação dos flocos (floculação), que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração.

O potencial elétrico na superfície das partículas pode ser medido e seu valor é conhecido como *potencial zeta*. Este parâmetro traduz a grandeza da carga superficial das partículas coloidais e está relacionado à mobilidade eletroforética das partículas. Para realizar o agregamento das partículas adiciona-se um eletrólito (coagulante) que irá reduzir a magnitude do potencial zeta próximo à zero (denominado ponto isoelétrico) e, correspondentemente, uma queda na magnitude das forças repulsivas que mantêm as partículas suspensas (TCHOBANOGLIOUS, 1991).

Libânio (2005) cita a existência de diferentes mecanismos para a ocorrência do processo de coagulação, entre eles a *adsorção-desestabilização* e a *varredura*.

Segundo este autor, o processo de *adsorção-desestabilização* ou neutralização ocorre imediatamente após a adição de coagulante no meio e, dependendo do pH, formam-se espécies hidrolisadas de carga positiva que são adsorvidas na superfície das partículas e as neutralizam. Neste caso o pH governa a formação das espécies hidrolisadas e a eficiência do processo. A dosagem de coagulante é proporcional à concentração e à área superficial dos colóides.

Ainda segundo o mesmo autor, no mecanismo de *varredura* é utilizada elevada concentração de coagulante e, em função do pH do meio, ocorre a precipitação de hidróxidos de ferro ou alumínio. As partículas coloidais são, então, adsorvidas e as suspensas envolvidas pelo precipitado. Com a adição de elevadas dosagens de coagulante, o floco adquire maior peso e sedimenta com maior facilidade.

Processos de coagulação seguidos de floculação são um modo eficiente de promover a remoção de altas concentrações de poluentes orgânicos (WANG et al., 2002). O processo é capaz de remover matéria orgânica coloidal, substâncias tóxicas de origem orgânica e inorgânica e microrganismos (LIBÂNIO, 2005). Além disso, é uma técnica relativamente simples.

Segundo Kurniawan et al. (2006), a técnica de coagulação com o cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é efetiva para a remoção de compostos orgânicos e de metais pesados, porém, alguns inconvenientes deste processo são seu alto custo devido ao consumo de substâncias químicas, à sensibilidade do processo ao pH e a geração de lodo. O lodo formado por este processo acrescenta a necessidade de tratamento deste resíduo sólido, além de sua disposição controlada.

Alguns dos principais fatores que podem interferir no processo de coagulação/floculação são: tipo de coagulante; pH da solução; dosagem de coagulante; velocidade de mistura rápida; natureza e distribuição dos tamanhos de partículas (LIBÂNIO, 2005).

Um resumo dos principais trabalhos encontrados na literatura, nos quais o lixiviado de aterro sanitário é tratado por meio do processo de coagulação/floculação, pode ser visto na Tabela III.3.

Tabela III.3: Pesquisa bibliográfica de parâmetros ótimos de coagulação de lixiviados de aterro sanitário.

Referência Bibliográfica	Coagulante	Dosagem de Coagulante	pH	Velocidades	Remoções obtidas %	Floculante
Aziz et al., 2006	FeCl ₃	800 mg/L	4	Mistura rápida: 1 min - 350 rpm Mistura lenta: 19 min - 50 rpm Sedimentação: 60 min	94% - Cor	Não cita
Wang et al., 2000	FeCl ₃	500 mg/L	3	Não cita	64% - DQO 90% - Cor	Não cita
Tatsi et al., 2003	FeCl ₃	1500 mg/L 2.000 mg/L	pH livre (9-12) pH 10	Mistura rápida: 5 min - 200 rpm Mistura lenta: 55 min - 60 rpm Sedimentação: 60 min	75% de DQO 80% - DQO	Não afetou significativamente a eficiência.
Amokrane et al., 1997	FeCl ₃	9460 mg/L	5	Mistura rápida: 3 min - 200 rpm Mistura lenta: 15 min - 40 rpm Sedimentação: 120 min	55% - DQO	polímero não-iônico
Bila et al., 2005	FeCl ₃	700 - 950 mg/L	4 - 5	Mistura rápida: 5 min - 150 rpm Mistura lenta: 15 min - 15 rpm Sedimentação: 30 min	43% - DQO	polieletrólito catiônico
Rivas et al., 2004	FeCl ₃	2700 mg/L	3,5	Não cita	40% - DQO	Não cita
Ntampou et al., 2006	FeCl ₃	1890 mg/L	4,5	Não cita	72% - DQO 98% - Cor	Não cita

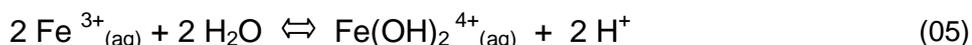
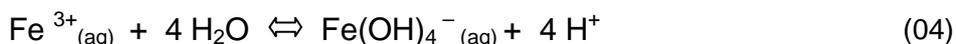
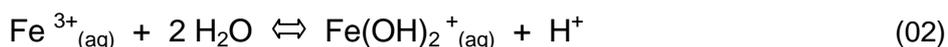
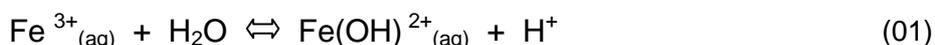
A seguir, serão discutidos os principais fatores que influenciam no processo de coagulação.

➤ **Tipo de coagulante:**

A principal característica para um coagulante consiste em sua capacidade de produzir precipitados e espécies hidrolisadas, capazes de desestabilizar ou envolver as partículas coloidais e suspensas (LIBÂNIO, 2005).

De acordo com o trabalho de Amokrane et al. (1997), os sais de ferro tendem a ser mais eficientes do que os sais de alumínio estudados como coagulantes no tratamento de lixiviado. O percentual de remoção de DQO obtido para lixiviados de aterros jovens é baixo (10 a 25%), enquanto que para lixiviados de aterros estabilizados (recalcitrantes) pode-se remover de 50 a 65% da DQO.

Encontram-se, a seguir, as reações de hidrólise correspondentes ao cloreto férrico em meio aquoso de acordo com Libânio (2005).



A Figura III.1 mostra o diagrama de solubilidade do ferro, onde é possível observar a divisão entre os dois mecanismos de coagulação/floculação mencionados anteriormente. Os mecanismos dependem fortemente da espécie hidrolisada que se encontra em solução, e esta depende do valor do pH do meio e da concentração de ferro adicionada. Pela figura, nota-se que para valores de pH entre 6 e 10, prevalece o mecanismo da *Varredura* já para valores de pH menores, o mecanismo da *Adsorção-Desestabilização* se destaca.

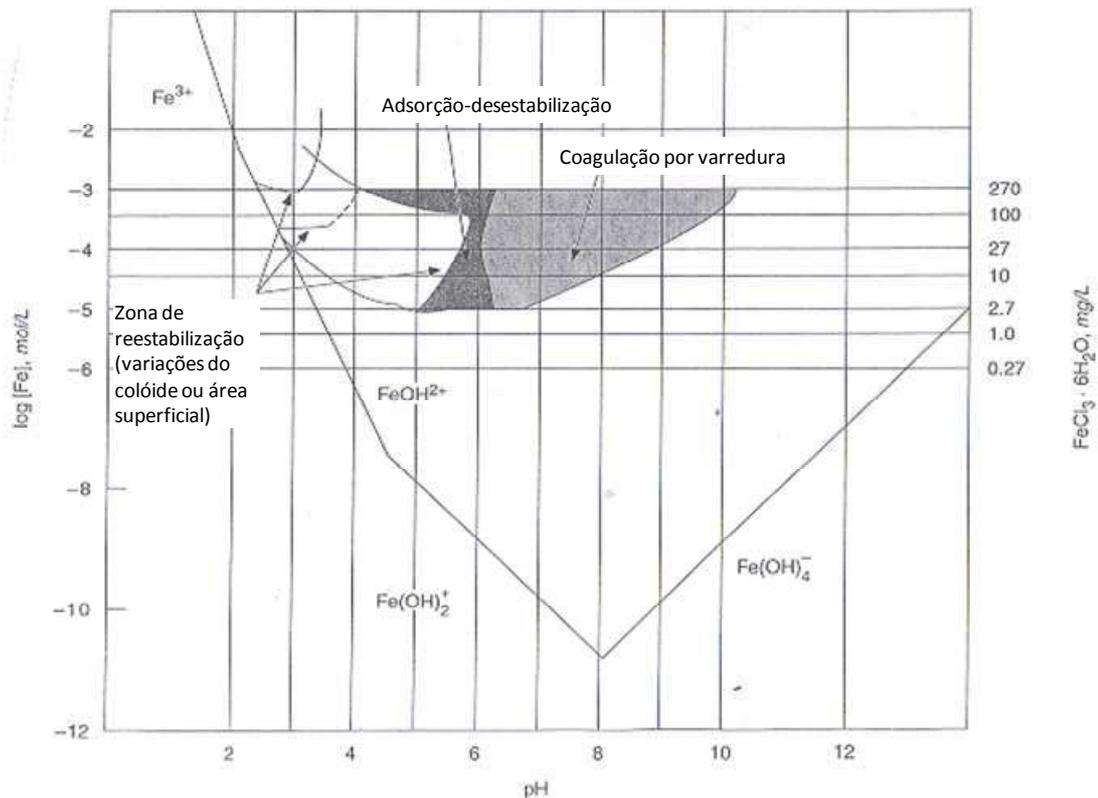


Figura III.1: Diagrama de solubilidade do ferro em um sistema aquoso, representando os mecanismos de coagulação/floculação (Adaptado de FERREIRA FILHO, 2009).

➤ **Concentração do coagulante:**

Aziz et al. (2006) testaram a influência de diferentes dosagens de coagulante para remoção de cor a diferentes valores de pH para lixiviado de aterro. Os resultados mostram que a remoção de cor aumentou com o aumento da dosagem de coagulante, até atingir um valor ótimo, a partir do qual a remoção caiu, o que se atribuiu ao fato de que houve a reestabilização de partículas coloidais quando a dosagem de coagulante excedia o valor ótimo. Ainda segundo este autor, o cloreto férrico exibiu bom desempenho na remoção de cor de lixiviado de aterro com uma menor dosagem do que os demais coagulantes.

➤ **Velocidade de mistura rápida:**

É importante garantir a homogeneização do coagulante no efluente, processo que exige alta turbulência ao sistema, para impedir que as espécies hidrolisadas combinem-se mutuamente nos pontos de maior concentração de coagulante. Se isto ocorre, há maior gasto de coagulante para alcançar a desestabilização dos colóides e/ou menor formação de flocos (LIBÂNIO, 2005).

➤ **pH da solução:**

O valor do pH do processo tem importante papel no tipo de espécie hidrolisada que estará presente em solução, conforme elucidado anteriormente pelas equações 01 a 05 e pela Figura III.1, por meio do gráfico de solubilidade do ferro. O valor do pH afetará, também, o mecanismo de coagulação predominante (LIBÂNIO, 2005).

➤ **Natureza e distribuição dos tamanhos de partículas:**

Os poluentes presentes no lixiviado, em razão de sua natureza e dimensões, podem se apresentar na forma coloidal, suspensa ou dissolvida. A predominância de uma destas características influencia o processo de coagulação, seja na dosagem de coagulante, seja no valor do pH de coagulação (LIBÂNIO, 2005).

Quando o mecanismo predominante é a adsorção, a coagulação é muito influenciada pelo tamanho das partículas, pois sua área superficial irá influenciar na dosagem de coagulante, como ressaltado anteriormente. Já no caso da varredura, a dimensão das partículas influencia na densidade e velocidade de sedimentação dos flocos (LIBÂNIO, 2005).

Tatsi et al. (2003) citam a importância da presença de substâncias húmicas nos lixiviados como um fator que afeta em grande proporção processos como a hidrólise, precipitação e adsorção de cátions de ferro. Interações específicas aparecem entre tais substâncias, a superfície dos flocos e as espécies de ferro dissolvidas, o que influencia na eficiência do processo de coagulação/floculação e como resultado, a dosagem de

coagulante cloreto férrico requerida é controlada pela concentração de substâncias húmicas presentes no percolado (KANG et al., 2002; TATSI et al., 2003).

Amokrane et al. (1997) consideram também que os colóides orgânicos são mais favoráveis à coagulação/floculação em pH em torno do 4 a 4,5 quando se utiliza sais de ferro para a coagulação. Além disso, em pH alcalino há maior precipitação de Fe(OH)_2 e Fe(OH)_3 , ocasionado uma maior remoção de ferro.

De acordo com Ntampou et al. (2006), existem dois mecanismos principais envolvendo a remoção de substâncias húmicas da fase aquosa pela aplicação de Coagulação/Floculação, sendo eles:

a) Ligação de espécies catiônicas de metal em sítios aniônicos, resultando na neutralização das substâncias húmicas e na redução de sua solubilidade;

b) Adsorção das substâncias húmicas nos hidróxidos amorfos de metal precipitados.

Embora seja muito difícil distinguir entre os dois mecanismos, sabe-se que estes são fortemente dependentes do pH. Para soluções com valores de pH de 5 a 6, as substâncias húmicas encontram-se negativamente carregadas, enquanto o hidróxido de ferro está carregado positivamente, resultando em forte adsorção e neutralização das cargas (NTAMPOU et al., 2006).

III.2.2 Processos Oxidativos Avançados - POA

A oxidação química geralmente se refere ao uso de agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), permanganato (MnO_4^-) e mesmo o oxigênio (O_2) para o tratamento de efluentes (ECKENFELDER, 1989). Tal oxidação ocorre quando elétrons são removidos de uma substância, elevando seu número de oxidação. Em grande parte dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos é de cinética lenta, sendo necessária a adição de catalisadores (SILVA, 2009).

De acordo com Pacheco et al. (2004) os POA têm sido considerados uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos com características do lixiviado de aterro: volumes relativamente pequenos, elevada DQO, baixa DBO, além da presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas. Tais processos são muito eficazes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação biológica, como as substâncias húmicas (SILVA, 2009). No entanto, no Brasil, os POA ainda são pouco aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários (CASTILHOS JR, 2006).

A degradação de materiais orgânicos e a remoção de nitrogênio podem ser alcançadas por processos oxidativos avançados (MORAIS, 2005). Embora estes processos sejam muito efetivos na mineralização dos poluentes, se forem utilizados como a única técnica de tratamento, o custo do sistema será elevado.

Apesar do elevado custo, os POA são utilizados na indústria há mais de 30 anos e são os mais viáveis no tratamento de efluentes com conteúdo recalcitrante, tóxico e não-biodegradável (FURTADO, 2008). A oxidação química também é muito efetiva na remoção de muitos compostos inorgânicos e na eliminação de odores (ECKENFELDER, 1989).

Os POA têm sido utilizados, também, para melhorar a biotratabilidade de efluentes contendo compostos orgânicos e substâncias tóxicas e/ou não-biodegradáveis (MORAIS, 2005). De acordo com Silva et al. (2004), não só as altas concentrações de compostos orgânicos recalcitrantes encontrados em lixiviados de aterros estabilizados são causas de preocupação, mas também sua elevada toxicidade.

Nos Processos Oxidativos Avançados, o mecanismo de oxidação é baseado na produção de radicais livres hidroxila ($\text{HO}\bullet$), que apresentam alto potencial de oxidação (2,8 eV). Tais radicais são capazes de oxidar, degradar e até mineralizar a maioria dos poluentes orgânicos. A elevada reatividade dos radicais $\text{HO}\bullet$ impede sua estocagem, o que obriga a utilização de sistemas de geração *in situ* (PACHECO, 2004).

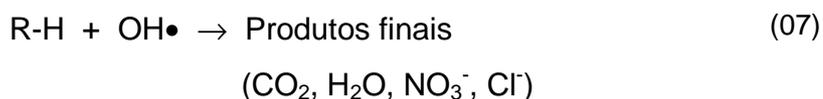
Um dos principais oxidantes utilizados nos POA é o peróxido de hidrogênio, em função de ser considerado um oxidante limpo (não gera subprodutos tóxicos) , baixo custo (quanto comparado ao ozônio) e facilidade de operação.

Entretanto, segundo Neyens e Bayens (2003), a oxidação com o H₂O₂ sozinho não é tão efetiva para altas concentrações de certos contaminantes refratários devido às baixas taxas de reação às concentrações razoáveis de H₂O₂. Metais de transição (i.e. sais de ferro), ozônio e luz ultravioleta podem ativar o H₂O₂ para a formação de radicais hidroxila. Alguns sistemas de oxidação avançada utilizando o peróxido de hidrogênio são expostos a seguir.

III.2.2.1 Sistema UV / H₂O₂

Segundo Furtado (2008), a combinação da radiação UV com o peróxido de hidrogênio é amplamente utilizada para o tratamento de efluentes aquosos. Ainda segundo este autor, a fotólise do peróxido absorve mais energia na faixa de 200 a 300nm.

A fotólise do H₂O₂ pela radiação UV gera dois radicais hidroxila (reação 06), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (reação 07). Se o H₂O₂ estiver em excesso, poderá ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica (reação 08). Isso ocorre porque o H₂O₂ em excesso age capturando radicais hidroxilas para formar um radical menos reativo HO₂• (ARAUJO et al., 2006).



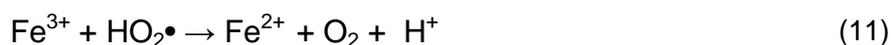
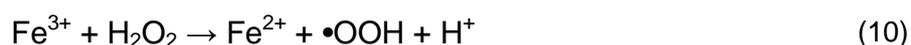
De acordo com Pacheco et al. (2004), este sistema é de simples implementação, tendo como único limitante a alta energia associada à decomposição do peróxido.

III.2.2.2 Reagente de Fenton

Na presença de sais de ferro (Fe^{2+}), a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada, produzindo radicais hidroxilas altamente reativos, capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos. A mistura de peróxido com íons ferrosos (Fe^{2+}) é conhecida como reagente de Fenton (NEYENS e BAYENS, 2003).



A decomposição do peróxido de hidrogênio também pode ser catalisada pelo íon Fe^{3+} . Essa reação é conhecida como *Fenton-like* ou *Tipo-Fenton*, e ocorre em menor proporção que a Reação de Fenton, permitindo a regeneração do Fe^{2+} (reações 10 e 11) (GARCIA-MONTAÑO *et al.*, 2006).



Os radicais hidroxila têm tempo de vida curto e são agentes oxidantes poderosos, capazes de degradar uma variedade de compostos orgânicos. Quando na presença de matéria orgânica desencadeiam uma série de reações, podendo levar, finalmente, a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Entretanto, isto envolveria um grande uso de produtos químicos, o que reduziria o custo-benefício do processo (PARSONS, 2005).

Os principais reagentes do sistema Fenton são relativamente baratos. Os sais de ferro são muito abundantes e não-tóxicos e o peróxido de hidrogênio é relativamente fácil de transportar e manusear (PARSONS, 2005).

Rivas *et al.* (2004) estudaram a degradação de um “lixiviado velho” de aterro proveniente de uma etapa prévia de precipitação com cloreto férrico a pH 3,5 através da oxidação com o reagente de Fenton, obtendo redução de cerca de 90% na DQO do pré-tratado.

Os fatores considerados mais importantes para o estudo do sistema Fenton são: pH, dosagem de ferro, dosagem de peróxido de hidrogênio e presença ou ausência de oxigênio (SILVA, 2009). A seguir, estes fatores serão discutidos mais a fundo.

➤ **pH:**

A eficiência de um POA, principalmente com reagente de Fenton, é muito influenciada pelo valor do pH. São recomendados valores de pH ácido para este tipo de reação, sendo o valor ótimo em torno de 3 (FURTADO, 2008).

O processo Fenton é eficiente na faixa de pH de 2,0 a 4,0. Em valores de pH maiores que 4,0, há uma tendência a precipitação de hidróxidos férricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou FeOOH . Os hidróxidos de ferro têm baixa atividade e praticamente não reagem com o peróxido de hidrogênio (PARSONS, 2005).

Uma desvantagem do uso do reagente de Fenton é que, faz-se necessário o pH reduzido para a reação, conforme citado anteriormente. Após o término da reação, uma neutralização é requerida, visando precipitar os hidróxidos de ferro, removendo-os da solução (NEYENS e BAYENS, 2003). Além disso, o pH para descarte em corpos receptores não pode ser ácido, seu valor deve estar entre 6 e 9, de acordo com a legislação ambiental vigente: Resolução 375/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005).

➤ **Concentração de peróxido de hidrogênio:**

A taxa, ou velocidade, de reação tende a aumentar com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio no sistema Fenton (PARSONS, 2005). Entretanto, o excesso de H_2O_2 pode funcionar como “sequestrante” de radicais hidroxilas, conforme reação 12.



➤ **Concentração de ferro:**

Uma vez que o ferro é o catalisador da reação e responsável pela velocidade de formação dos radicais hidroxila, a concentração deste elemento é uma importante variável para o sistema Fenton (NEYENS e BAYENS, 2003).

Ainda segundo estes autores, o reagente de Fenton é conhecido por apresentar diferentes funções para tratamento, dependendo da razão $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ empregada. Se a quantidade de ferro excede a de H_2O_2 , o tratamento tende a ter o efeito de uma coagulação química. Quando ocorre o oposto, o tratamento tende a apresentar o efeito de oxidação química.

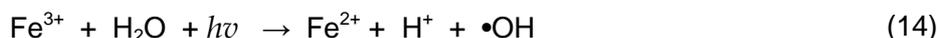
A presença de Fe^{2+} em excesso tende a favorecer a reação (13), onde os íons ferrosos capturam radicais HO^\bullet para produção de íons férricos, terminando a reação.



III.2.2.3 Sistema UV / Fenton: Foto-Fenton

A combinação da radiação UV, com o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos é conhecida como Processo Foto-Fenton.

O uso da radiação UV faz com que a taxa de degradação dos poluentes aumente, uma vez que estimula a redução do Fe^{3+} ao Fe^{2+} , gerando mais radicais hidroxila (PARSONS, 2005).



Uma limitação ao tratamento de lixiviado de aterro pelo processo de Foto-Fenton pode ocorrer devido à elevada concentração de ácidos húmicos, que absorvem fortemente na região do ultravioleta-visível, reduzindo a eficiência dos processos irradiados (PACHECO et al., 2004). Para contornar este problema, estes autores propuseram a associação do POA com uma etapa preliminar de separação de substâncias húmicas, no caso, a precipitação em meio ácido com pH próximo a 1, e alcançaram redução no parâmetro DQO de 75% com o sistema UV/ H_2O_2 .

Capítulo IV - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são descritos os procedimentos utilizados para os ensaios de laboratório realizados para o tratamento da amostra de lixiviado.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da UFRJ.

A amostra estudada é proveniente do Aterro Metropolitano de Gramacho e foi armazenada em bombonas de polietileno e mantida sob refrigeração à temperatura de 4°C.

IV.1 Caracterização da amostra

A amostra foi caracterizada de acordo com metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Na Tabela IV.1 são encontrados os métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos parâmetros da amostra de lixiviado estudada.

Tabela IV.1: Metodologia APHA utilizada para determinação de parâmetros da amostra.

Parâmetro	Metodologia APHA	Equipamentos Utilizados
DBO ₅	5210 B	Medidor de Oxigênio Dissolvido: ORION 3 STAR
DQO	5220 D	Reator/digestor: HACH; Espectrofotômetro: HACH (Modelo DR-2800)
pH	4500-H ⁺ B	Medidor de pH: Quimis (Modelo Q-400M)
Turbidez	2130	Turbidímetro: HACH (Modelo 2100P)
Abs. 254nm	5910 B	Espectrofotômetro Shimadzu

A leitura da absorbância na região do UV a 254nm é proporcional à concentração dos constituintes orgânicos em uma amostra (APHA, 2005). Para leitura deste parâmetro, foi necessário diluir em 10 vezes todas as amostras estudadas, uma vez

que a escala da absorbância à UV 254nm era ultrapassada para as amostras sem diluição.

IV.2 Rotas de Tratamento Testadas

No presente trabalho foram testadas 3 rotas de tratamento físico-químico e químico para a amostra de lixiviado do Aterro de Gramacho, sendo elas:

- Rota 1: Processo de Coagulação/Floculação aplicado ao efluente bruto.
- Rota 2: Processo de Coagulação/Floculação seguido de Processo Oxidativo Avançado.
- Rota 3: Processo Oxidativo Avançado aplicado diretamente ao efluente bruto.

Os ensaios detalhados para os testes com cada uma destas rotas são descritos a seguir.

IV.3 Rota 1: processo de coagulação/floculação

Os ensaios de coagulação foram realizados no aparato de “Jar-Test” (Modelo Nova Ética), conforme ilustra a Figura IV.1, com capacidade para a realização de 6 ensaios simultâneos.

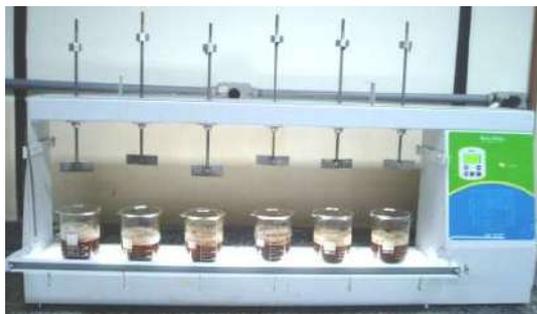


Figura IV.1 - Aparelhagem de “Jar-Test” utilizada nos experimentos de coagulação/floculação

Os experimentos foram conduzidos para se determinar as condições ótimas de operação para a remoção de DQO, entre elas: pH ótimo, concentração de coagulante ótima, velocidade e tempo de mistura rápida.

Em virtude dos resultados encontrados na literatura e citados na Tabela III.3 e ao fato de objetivar-se combinar o processo de coagulação/floculação com um POA que utiliza ferro como catalisador, optou-se neste trabalho por utilizar sais de ferro, mais especificamente o cloreto férrico, como agente coagulante.

Para todos os procedimentos foi utilizado como coagulante inorgânico uma solução de Cloreto Férrico, preparada com cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca VETEC.

Os cálculos de percentuais de remoção de DQO foram realizados de acordo com a fórmula:

$$\text{remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (\text{Equação 01})$$

Onde, C_i e C_f representam os valores inicial e final de matéria orgânica, representada pela DQO, respectivamente.

IV.3.1 Efeito do pH

Para o ensaio de determinação do pH ótimo de coagulação foram preparados 06 bécheres contendo 300 mL de amostra de lixiviado.

Como ainda não se conhecia a melhor concentração de coagulante, estabeleceu-se que a cada bécher se adicionaria um volume de 36 mL de solução de coagulante cloreto férrico com concentração de 10 g/L. A concentração final da solução, portanto, é de 1071 mg/L. Esta concentração representa um valor intermediário aos descritos na literatura, conforme a Tabela III.3, que traz valores entre 500 e 2700 mg/L.

Após a adição do coagulante, ácido sulfúrico com concentração 2,5 mol/L foi utilizado para o ajuste do pH das amostras em 4, 5, 6, 7 e 8. Em um dos bécheres realizou-se a coagulação com o pH natural da amostra que era de 8,33 e, após a adição de coagulante, se reestabilizava no valor de 7,56. A Tabela IV.2 apresenta a descrição e a preparação do ensaio.

Tabela IV.2: Condições dos ensaios para determinação do pH

Parâmetros		A1	B1	C1	D1	E1	F1
<i>Variante</i>	<i>pH</i>	4	5	6	7	8	Natural (7,56)
<i>Fixos</i>	<i>Concentração de Coagulante (mg/L)</i>	1071					
	<i>Tempo e Velocidade de Mistura Rápida</i>	60 segundos / 150 rpm					

Os bécheres foram dispostos na aparelhagem de “Jar-Test”, onde a etapa de mistura rápida deu-se por 60 segundos a uma velocidade rotacional de 150 rpm. Esta etapa foi seguida da mistura lenta, que teve duração de 20 minutos à velocidade de 15 rpm. A decantação foi, então, realizada por 30 minutos.

Ao final, amostras de sobrenadante (clarificado) foram coletadas e tiveram prosseguimento as seguintes análises: testes de turbidez, absorvância em 254nm e quantificação da DQO, sendo utilizados os mesmos procedimentos descritos para caracterização da amostra.

IV.3.2 Efeito da concentração de coagulante

No procedimento para otimização da concentração de coagulante foram preparados seis bécheres contendo 300 mL de amostra de lixiviado.

A cada bécher adicionou-se volume de: 15, 24, 33, 42, 51 e 60 mL de solução de coagulante cloreto férrico com concentração 10 g/L. As concentrações finais das

soluções são encontradas na Tabela IV.3, que descreve a preparação do ensaio. Após a adição do coagulante, o pH das amostras foi ajustado para 4,0 com H₂SO₄ (2,5 mol/L).

Tabela IV.3: Condições dos ensaios para determinação da concentração de coagulante

Parâmetros		G1	H1	I1	J1	K1	L1
<i>Variante</i>	<i>Concentração de Coagulante (mg/L)</i>	476	741	991	1228	1453	1667
<i>Fixos</i>	<i>pH</i>	4					
	<i>Tempo e Velocidade de Mistura Rápida</i>	60 segundos / 150 rpm					

Os bécheres foram dispostos na aparelhagem de “Jar-Test”, onde a etapa de mistura rápida deu-se por 60 segundos a uma velocidade rotacional de 150 rpm. Esta etapa foi seguida da mistura lenta, com duração de 20 minutos a 15 rpm. Seguiu-se a etapa de decantação por 30 minutos.

O sobrenadante foi, então, coletado e tiveram prosseguimento as análises, como: testes de turbidez, absorvância em 254nm e quantificação da DQO, sendo utilizados os mesmos procedimentos descritos para caracterização da amostra.

IV.3.3 Efeito do tempo e velocidade de mistura rápida

No procedimento para otimização de tempo e velocidade de mistura rápida foram preparados seis bécheres contendo 300 mL de amostra de lixiviado.

A cada bécher adicionou-se um volume de 42 mL de solução de coagulante cloreto férrico com concentração 10 g/L, ficando a solução final com uma concentração de 1228 mg/L, conforme cálculos descritos anteriormente. Após a adição do coagulante, o pH das amostras foi ajustado para o valor de 4,0 com H₂SO₄ (2,5 mol/L). A Tabela IV.4 descreve a preparação do ensaio.

Tabela IV.4: Condições dos ensaios para determinação do tempo e velocidade de mistura rápida

Parâmetros		M1	N1	O1	P1	Q1	R1
Variante	Tempo e Velocidade de Mistura Rápida	30 seg.	60 seg.	30 seg.	60 seg.	30 seg.	60 seg.
		150 rpm	150 rpm	300 rpm	300 rpm	500 rpm	500 rpm
Fixos	pH	4					
	Concentração de Coagulante (mg/L)	1228					

Cada ensaio foi realizado separadamente na aparelhagem de “Jar-Test”, onde a etapa de mistura rápida ocorreu conforme descrito na Tabela IV.4. Esta etapa foi seguida da etapa de mistura lenta, com duração de 20 minutos a 15 rpm. Subsequentemente, procedeu-se a etapa de decantação por 30 minutos. Após, amostras do sobrenadante foram coletadas para a realização das análises: testes de turbidez, absorvância em 254nm e quantificação da DQO, sendo utilizados os mesmos procedimentos descritos para caracterização da amostra.

IV.3.4 Volume de lodo gerado

A medida dos sólidos sedimentáveis gerados pelo processo de coagulação/floculação pode ser realizada através do teste do Cone de Imhoff, que quantifica o volume de lodo gerado no processo, segundo metodologia 2540 F do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Para a realização deste ensaio, utilizou-se uma célula da aparelhagem de “Jar-Test” e adicionou-se 1 litro de lixiviado, juntamente com 140 mL de solução de coagulante, chegando a uma concentração final de 1228 mg/L. O pH foi ajustado para o valor 4.0 com H₂SO₄ (2,5 mol/L).

Após o ajuste de pH, a célula foi disposta na aparelhagem de “Jar-Test” para o início do processo de mistura rápida, que se deu por 30 segundos a uma velocidade de 150 rpm. Esta etapa foi seguida da mistura lenta, que teve duração de 20 minutos a 15 rpm. Seguiu-se, então, o teste do Cone de Imhoff.

O conteúdo da célula foi despejado no Cone de Imhoff. Após sessenta minutos, tempo estabelecido pelo teste, encontrou-se o valor do volume de lodo gerado para o tratamento de um litro de lixiviado.

IV.4 Processo Oxidativo Avançado

Os ensaios de POA, excetuando-se os que utilizam luz UV, foram efetuados em bécher contendo 300 mL de amostra. O pH foi monitorado durante toda a reação com o auxílio de um medidor de pH e a agitação foi mantida constante ao longo da reação com a aparelhagem de placa de agitação e agitador magnético, conforme ilustra a Figura IV.2. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.



Figura IV.2 - Esquema dos experimentos de POA

Os ensaios de POA se dividem em duas rotas: **2)** Processos combinados com a coagulação/floculação, utilizando-se do pré-tratado para os ensaios e **3)** Processos com o efluente bruto.

Para os ensaios da rota **2** foi utilizado o efluente pré-tratado, proveniente da etapa ótima de coagulação e que contém certa quantidade de íons férricos (Fe^{3+}) residual do processo de coagulação/floculação, que pode ser aproveitada para catalisar a quebra radicalar do peróxido de hidrogênio do POA, através de reações Tipo-Fenton.

Ainda para a rota **2**, foram realizados diversos ensaios buscando definir as melhores condições para a realização do POA, entre elas: pH reacional, tempo de reação, forma de adição do peróxido de hidrogênio, quantidade de peróxido de

hidrogênio adicionado, necessidade de adição de íons ferrosos (Fe^{2+}) como catalisador e sua proporção, além da aplicação da radiação UV.

Os íons férricos remanescentes em solução do processo de coagulação/floculação foram quantificados através da análise de ferro total, com a utilização de kits Hach para ferro total (FerroVer cat. 21057-691), baseado em método colorimétrico.

Para os dois ensaios da rota **3** (lixiviado bruto) foram utilizadas as duas melhores condições encontradas na rota **2**.

Foram testadas diferentes condições de operação e forma de dosagem de reagentes, com o objetivo de definir a melhor condição para o POA. A Tabela IV.5 descreve as condições dos ensaios, que incluem avaliar diferentes formas de dosagem e concentração de H_2O_2 , a adição de outra fonte de ferro (solução de FeSO_4) e presença de radiação UV artificial.

Tabela IV.5: Condições avaliadas nos ensaios de Processo Oxidativo Avançado

Rota	Tipo de Amostra	Condições Testadas				
		Forma de Adição de H_2O_2	Concentração de H_2O_2	pH	Proporção de Fe^{2+}	Introdução de Radiação UV
2	Pré-tratado por Coag./Floc.	Em etapas	Estequiom.	4	1/10	Sim
		No início	50% Estequiom.	7	1/5	
3	Bruto	No início	50% Estequiom.	4	1/5	Sim

Para os ensaios com o lixiviado pré-tratado, não houve a necessidade de ajuste no valor do pH antes de iniciar a reação, visto que a amostra proveniente da coagulação apresentava valor de pH em torno de 4. Já para os ensaios com o efluente bruto, o valor do pH foi ajustado para 4,0 com solução diluída de ácido sulfúrico (2,5 mol/L) antes de ter início a reação.

Nos intervalos de tempo escolhidos as alíquotas eram coletadas. Nos ensaios onde houve adição de sulfato ferroso, o pH era ajustado para cerca de 8, ocorrendo precipitação de hidróxidos de ferro, e a alíquota era posteriormente filtrada para remoção dos hidróxidos, evitando que o ferro cause interferência na análise de DQO.

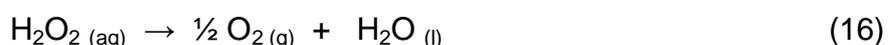
Durante os estudos de degradação, os parâmetros acompanhados foram pH, DQO, espectroscopia UV a 254nm (conforme metodologia descrita na caracterização) e peróxido de hidrogênio residual.

Análises de DQO foram realizadas para avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica, calculada conforme a Equação 01.

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi medida para que os cálculos necessários pudessem ser aplicados, uma vez que o peróxido de hidrogênio pode ocasionar interferência na análise da DQO. O procedimento para determinação do peróxido de hidrogênio residual é fundamentado na reação do peróxido de hidrogênio com vanadato de amônio, com a conseqüente formação do cátion peroxovanádio que absorve radiação fortemente em 446 nm (MORAIS, 2005).

A curva de calibração utilizada para realizar a correlação entre as concentrações de H₂O₂ e DQO encontra-se no Anexo 1 deste trabalho.

A dosagem de peróxido de hidrogênio está relacionada, teoricamente, com a DQO inicial de cada amostra utilizada nos ensaios, de acordo com a reação 16.



Para a amostra pré-tratada, por exemplo, com DQO de 1250 mg/L, a relação estequiométrica 1:1 demanda uma concentração de peróxido de hidrogênio de 2660 mg/L. Para avaliar o efeito da concentração de peróxido, foram realizados ensaios com a concentração estequiométrica (1:1) e com o valor de concentração referente a 50% o valor demandado pela estequiometria 1:1.

IV.4.1 Rota 2: ensaios com o efluente pré-tratado

A Tabela IV.6 mostra as condições dos ensaios realizados nesta rota.

Tabela IV.6: Condições de reação para os ensaios de POA com o lixiviado pré-tratado

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Adição do H ₂ O ₂	Adição de Fe ²⁺	Relação Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Luz UV	pH inicial	Tempo de Reação (minutos)
A2	3500 (Estequiom.)	Em etapas	Não	NA*	Não	4	120
B2	2600 (Estequiom.)	No início	Não	NA*	Não	4	120
C2	3100 (Estequiom.)	No início	Não	NA*	Não	4	90
D2	1500 (50% Estequiom.)	No início	Não	NA*	Não	4	90
E2	1500 (50% Estequiom.)	No início	Não	NA*	Não	7	120
F2	1330 (50% Estequiom.)	No início	Sim	1/10	Não	4	120
G2	1330 (50% Estequiom.)	No início	Sim	1/5	Não	4	120
H2	1260 (50% Estequiom.)	No início	Não	NA*	Sim	4	90
I2	2520 (Estequiom.)	No início	Não	NA*	Sim	4	90
J2	1260 (50% Estequiom.)	No início	Sim	1/5	Sim	4	90

(NA*): Nestes ensaios não foi adicionado Fe²⁺. Havia no sistema somente a concentração de Fe³⁺ residual em solução (22mg/L) após o processo de coagulação/floculação.

Foram realizados dois ensaios preliminares, **A2** e **B2**, para determinar a melhor forma de adição do peróxido de hidrogênio: em etapas ou ao início da reação. No

ensaio **A2**, adicionou-se o peróxido em três etapas, nos tempos de 0, 20 e 40 minutos. Já no ensaio **B2**, todo o peróxido foi adicionado no tempo zero.

Uma vez determinada a melhor forma de adição de peróxido, foram realizados os ensaios **C2** e **D2** para determinar a melhor dosagem de H_2O_2 em relação à DQO do pré-tratado.

No ensaio **E2** o valor do pH foi ajustado para 7 com adição de uma solução de hidróxido de sódio e deu-se início à reação com a adição de peróxido de hidrogênio em concentração equivalente a 50% a estequiométrica. Não foi adicionado ferro neste ensaio.

Os ensaios **F2** e **G2** foram realizados para avaliar duas relações mássicas de Fe^{2+}/H_2O_2 , para isto, foi adicionado sulfato ferroso à reação.

O efeito da radiação Ultra-Violeta foi testado nos ensaios **H2**, **I2** e **J2**. Esses ensaios foram realizados no aparato experimental ilustrado pela Figura IV.3, contendo uma lâmpada que emite radiação UV em seu interior.



Figura IV.3 - Aparato para reação com radiação Ultravioleta: Foto-Fenton

IV.4.2 Rota 3: ensaios de POA com o lixiviado bruto

A Tabela IV.7 mostra as condições dos ensaios realizados para esta rota. Na qual o efluente foi tratado diretamente em sua forma bruta por processos oxidativos avançados.

Tabela IV.7: Condições de reação para os ensaios de POA com o lixiviado bruto

Ensaio	Relação H ₂ O ₂ /DQO	Adição do H ₂ O ₂	Adição de Fe ²⁺	Relação Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Luz UV	pH inicial	Tempo de Reação (minutos)
A3	2570 (50% Estequiom.)	No início	Sim	1/5	Não	4	90
B3	2720 (50% Estequiom.)	No início	Sim	1/5	Sim	4	90

Nesta etapa, foram realizados dois ensaios com o efluente bruto, uma reação de Fenton (**A3**) e uma reação de Foto-Fenton (**B3**), reproduzindo os ensaios que obtiveram o maior percentual de remoção de DQO da rota 2.

Capítulo V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Caracterização da amostra

Os valores obtidos para caracterização encontram-se na Tabela V.1. Cabe ressaltar que todos os experimentos foram realizados com o lixiviado de uma única amostragem.

Tabela V.1: Caracterização da amostra de lixiviado do Aterro de Gramacho estudada

Data da Amostra	pH	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	DBO ₅ /DQO	UV 254nm
29/04/2009	8,33	89	2460	30	0,012	19,02

A amostra estudada no presente trabalho, lixiviado proveniente do Aterro de Gramacho, pode ser considerada como um “lixiviado velho”, uma vez que este aterro possui cerca de 30 anos de idade e a amostra apresenta as características descritas anteriormente para percolados deste tipo, como a elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante e pH na faixa alcalina.

Conforme elucidado anteriormente, é recomendado que este tipo de lixiviado passe por tratamentos físico-químicos e químicos capazes de reduzir a concentração das substâncias recalcitrantes para que, então, este possua características menos poluentes e danosas ao meio ambiente.

V.2 Processo de Coagulação/Floculação

O principal objetivo do processo de coagulação/floculação é a remoção de parte do material orgânico recalcitrante, mensurado, em parte, pelo valor de DQO e que pode ser representado pelas substâncias húmicas, no caso da amostra de lixiviado estudada.

Para obtenção da melhor remoção de DQO diversos ensaios foram realizados, buscando estimar as melhores condições para a realização do processo de coagulação/floculação.

V.2.1 Efeito do pH

Os resultados obtidos para os parâmetros analisados após os ensaios encontram-se na Tabela V.2.

Tabela V.2: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição do valor de pH ótimo para o processo de Coag./Floc. com 1071 mg/L de coagulante

Ensaio	Valor de pH	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	UV 254nm
<i>Condição Inicial</i>	<i>8,33</i>	<i>2460</i>	<i>89</i>	<i>19,02</i>
A1	4	1640	246	8,59
B1	5	1910	165	10,66
C1	6	2180	113	11,95
D1	7	1930	127	13,93
E1	8	1830	128	13,34
F1	Natural (7,56)	2060	149	14,54

Pode-se visualizar pela Figura V.1 o percentual de remoção de DQO atingido para cada valor de pH estudado.

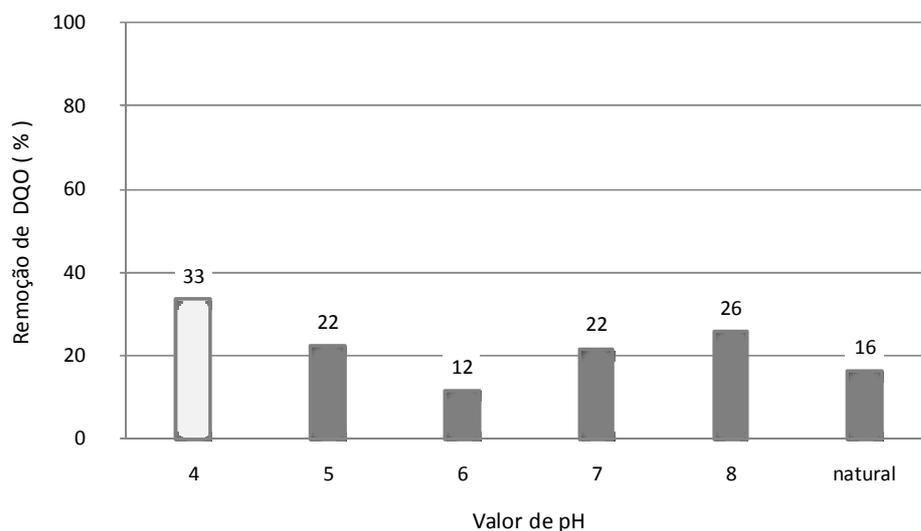


Figura V.1 - Percentual de remoção de DQO obtido com a variação do valor do pH utilizado no ensaio de “Jar-Test” com 1071 mg/L de coagulante

Os resultados indicam que a remoção de DQO é mais efetiva em pH 4, região na qual ocorre a predominância de cátions multivalentes quando se utiliza o cloreto férrico como agente coagulante.

O resultado da absorvância no UV 254nm para o valor de pH 4,0 também foi o melhor, uma vez que apresenta o menor valor de absorvância, indicando que houve remoção de substâncias húmicas.

O resultado que indica melhor remoção de DQO em pH 4,0 está de acordo com o encontrado por alguns dos autores citados na Tabela III.3, que também estudaram o processo de coagulação/floculação com o lixiviado recalcitrante. A quarta coluna desta tabela indica que, na maioria dos casos, o valor de pH ótimo encontra-se na faixa ácida, entre 4 e 5.

Uma explicação plausível para este resultado foi sugerida por Bila (2000), indicando que devido à natureza das partículas presentes no lixiviado é favorecida a formação de complexos dos poluentes com os cátions presentes. Com isto, haveria redução das cargas das partículas que se aglomerariam formando flocos.

Para Silva (2009), o grande efeito da clarificação do lixiviado pelos íons férricos em pH baixo pode estar associado à presença significativa de ácidos húmicos.

Um fato observado durante o experimento é que o pH das amostras cai com a adição do coagulante cloreto férrico. Este efeito pode ser explicado pelas reações de hidrólise, nas quais os íons férricos coordenam as moléculas de água, aumentando a concentração de H^+ em solução (LIBÂNIO, 2005).

Para Ntampou et al. (2006), as melhores condições de remoção ocorreram em pH ácido (em torno de 5), o que indicaria a predominância do mecanismo de adsorção como principal mecanismo para remoção de material orgânico do lixiviado estudado. Observa-se, pela Figura III.1 (diagrama de solubilidade do ferro), que nesta região de pH e concentração de coagulante deve predominar o mecanismo de adsorção no processo de coagulação/floculação. Os flocos observados no ensaio **A1** (pH 4) eram mais finos do que para os valores de pH 7, 8 e natural, fato que explica o elevado valor de turbidez para pH 4 e que corrobora com a informação de que o mecanismo foi de adsorção, pois no mecanismo de varredura os flocos são maiores.

V.2.2 Efeito da concentração de coagulante

Os resultados dos parâmetros analisados para o ensaio para determinação da melhor concentração de coagulante encontram-se expostos na Tabela V.3.

Tabela V.3: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição da concentração de coagulante ótima para o processo de Coag./Floc. com pH 4,0

Ensaio	Concentração de Coagulante (mg/L)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	UV 254nm
<i>Condição Inicial</i>	-	2460	89	19,02
G1	476	1850	160	10,34
H1	741	1800	151	9,34
I1	991	1260	212	7,82
J1	1228	1090	218	6,27
K1	1453	1250	265	6,22
L1	1667	993	171	5,47

Pode-se visualizar pela Figura V.2 o percentual de remoção de DQO atingido para cada concentração de coagulante testada.

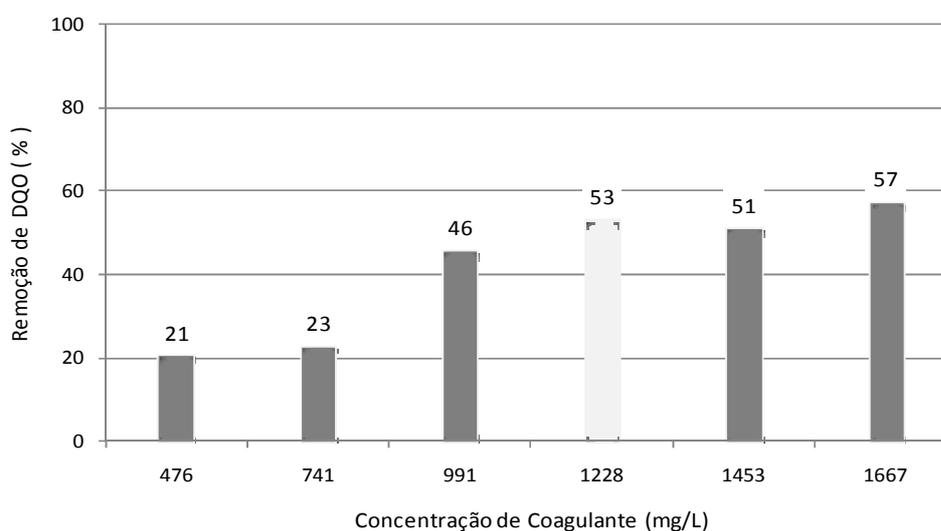


Figura V.2 - Percentual de remoção de DQO obtido pela variação da concentração de coagulante no ensaio de “Jar-Test” com pH 4,0

Embora tenha sido atingido um percentual de remoção um pouco maior com a concentração de 1667 mg/L (57%), por questões econômicas optou-se pela concentração de 1228 mg/L (ensaio **J1**) para continuidade dos experimentos. Nessa condição, foi alcançado 53% de remoção de DQO, sendo que a diferença para a condição **L1** não foi muito significativa.

V.2.3 Efeito da velocidade de coagulação

Após a realização dos ensaios anteriormente discutidos, foram estabelecidos como valores ótimos: pH 4, e concentração de coagulante de 1228 mg/L . Foi, então, avaliada a variação na velocidade e tempo de mistura rápida. A Tabela V.4 mostra os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela V.4: Resultados obtidos após o ensaio de “Jar-Test” para definição das melhores condições de mistura rápida para o processo de Coag./Floc. com 1228 mg/L de coagulante e pH 4,0

Ensaio	Tempo e velocidade de mistura rápida	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	UV 254nm
<i>Condição Inicial</i>	-	2460	89	19,02
M1	30seg - 150 rpm	1080	140	8,36
N1	60seg - 150 rpm	1370	145	9,86
O1	30seg - 300 rpm	1270	158	10,06
P1	60seg - 300 rpm	1160	127	8,83
Q1	30seg - 500 rpm	1120	130	8,72
R1	60seg - 500 rpm	1170	123	8,91

Pode-se visualizar pela Figura V.3 o percentual de remoção de DQO atingido para cada tempo e velocidade de mistura rápida testada.

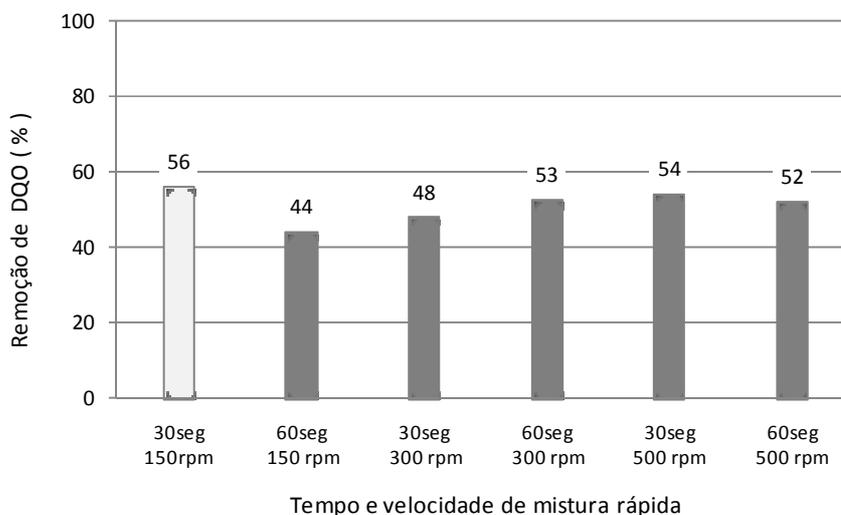


Figura V.3 - Percentual de remoção de DQO obtido pela variação de tempo e velocidade de mistura rápida no ensaio de “Jar-Test” com 1228 mg/L de coagulante e pH 4,0

Embora a diferença entre os resultados dos ensaios não tenha sido significativa, o ensaio **M1** (pH 4, 1228mg/L de coagulante e mistura rápida de 30seg. a 150rpm) alcançou maior remoção de DQO (56%), sendo a escolha para otimização do processo. Associa-se a esta decisão o fato de que para as condições deste ensaio (30 seg./150 rpm) foi aplicada menos energia ao sistema, o que implica em menor custo operacional.

V.2.4 Volume de lodo gerado

O volume de lodo gerado pelas melhores condições de processo estudadas (pH 4,0, 1228mg/L de coagulante de mistura rápida de 30seg. a 150rpm) foi de 190mL/L., ou seja, em torno de 20% do volume de lixiviado tratado, o que não é desprezível. Existe, portanto, a necessidade de tratar também este resíduo sólido gerado no processo de coagulação/floculação e promover sua destinação adequada.

V.2.5 Resumo dos resultados para o processo de coagulação/floculação

Tendo em vista os resultados obtidos através dos ensaios de “Jar-Test” para a amostra de lixiviado estudada, os valores dos parâmetros ótimos em relação a remoção de DQO podem ser encontrados na Tabela V.5.

Tabela V.5: Parâmetros ótimos encontrados para o tratamento através do processo de Coagulação/Floculação de lixiviado de aterro sanitário.

Classificação da Amostra	Coagulante	Valor de pH	Concentração de Coagulante (mg/L)	Tempo e Velocidade de Mistura Rápida	Remoção de DQO (%)	Volume de lodo gerado (mL/L)
“Lixiviado Velho” (recalcitrante)	Cloreto Férrico	4,0	1228	30 segundos 150 rpm	53	190

A remoção de matéria orgânica recalcitrante, e concomitantemente da cor, após o processo de coagulação/floculação, pode ser observada na Figura V.5 nas melhores condições de processo.

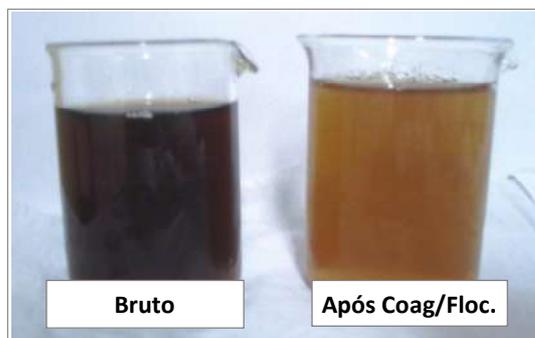


Figura V.5 - Efluente bruto e após a coagulação/floculação.

De acordo com SOUTO (2009) uma das dificuldades do tratamento de lixiviados pelo processo de coagulação/floculação pode ser devido à elevada força iônica do lixiviado.

Silva (2009) estudou o processo de coagulação/floculação também para o lixiviado de Aterro de Gramacho, encontrando elevada remoção de DQO (80%) para as

condições de pH 5 e 2000 mg/L de Fe^{3+} . Segundo este autor, estes resultados podem ser caracterizados como indícios da coprecipitação de ácidos húmicos, presença típica em lixiviados de aterros antigos, conforme discutido anteriormente.

Ressalta-se aqui, a grande influência da variabilidade das características dos lixiviados na eficiência dos processos estudados.

V.3 Processos Oxidativos Avançados

Conforme exposto anteriormente, os parâmetros monitorados nessa etapa foram a concentração residual de peróxido de hidrogênio e da DQO da amostra durante a reação.

Em todos os ensaios realizados, a variação do pH monitorada com o tempo se apresentou dentro do limite estabelecido pela literatura estudada como valores ótimos para o POA, ou seja, entre 2 e 4 (PARSONS, 2005). O valor do pH no início da reação se encontrava em torno de 4, e com a adição dos reagentes (peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso) o valor do pH caía mais bruscamente nos primeiros minutos e mais lentamente no decorrer da reação.

Os íons férricos remanescentes em solução da etapa de coagulação/floculação apresentaram concentração de 22 mg/L e foram realizados ensaios para avaliar a eficiência desta concentração de ferro como catalisador no processo Tipo-Fenton.

V.3.1 Rota 2: ensaios com o efluente pré-tratado

V.3.1.1 Ensaios preliminares

Objetivando determinar a melhor forma de adição de peróxido de hidrogênio, utilizou-se uma amostra de lixiviado proveniente da etapa de coagulação. Após a realização dos ensaios, de acordo com o descrito anteriormente na Tabela IV.6, obteve-se a curva de remoção de DQO apresentada na Figura V.6 e os resultados mostrados na Tabela V.6.

Tabela V.6: Resultados obtidos para os ensaios de POA **A2** e **B2**, para 60 minutos de reação.

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ inicial (mg/L)	Adição de H ₂ O ₂	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção de DQO (%)
A2	3500 (Estequiom.)	Em etapas	1610	990	40
B2	2600 (Estequiom.)	No Início	1220	770	40

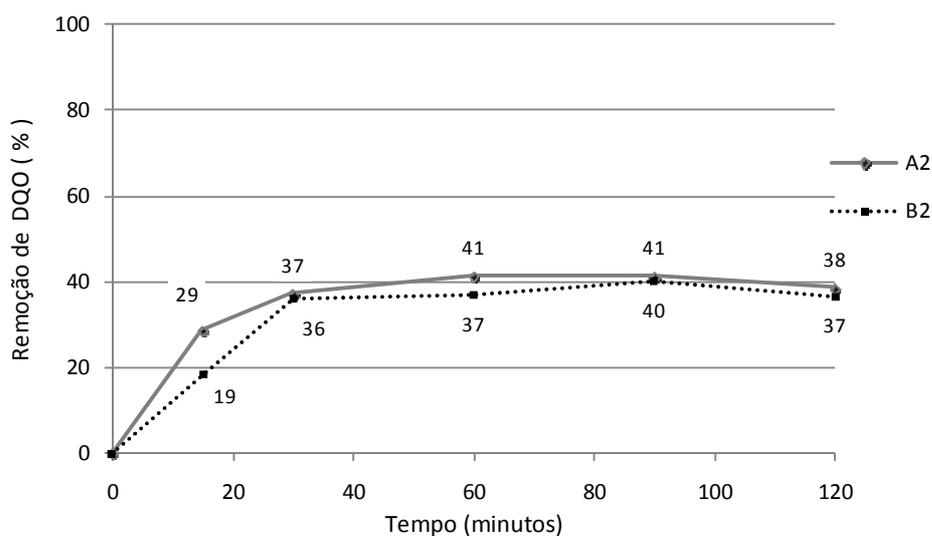


Figura V.6 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido pela variação na forma de adição de H₂O₂.

Analisando os resultados, nota-se que não houve diferença entre os percentuais de remoção de DQO, que ficaram em torno de 40% para ambos os ensaios, **A2** e **B2**.

Determinou-se, através dos resultados dos ensaios **A2** e **B2**, que o peróxido de hidrogênio seria adicionado em apenas uma etapa (ensaio **B2**), fato que facilita a operação do processo.

V.3.1.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A Tabela V.7 e a Figura V.7 apresentam os resultados obtidos para a realização dos ensaios **C2** e **D2**, para determinação da melhor dosagem de H₂O₂.

Tabela V.7: Resultados obtidos para os ensaios de POA **C2** e **D2**., para 60 minutos de reação.

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ inicial (mg/L)	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Concentração residual de H ₂ O ₂ (mg/L)
C2	3100 (Estequiom.)	1440	1138	25	2060
D2	1500 (50% Estequiom.)	1440	1051	25	910

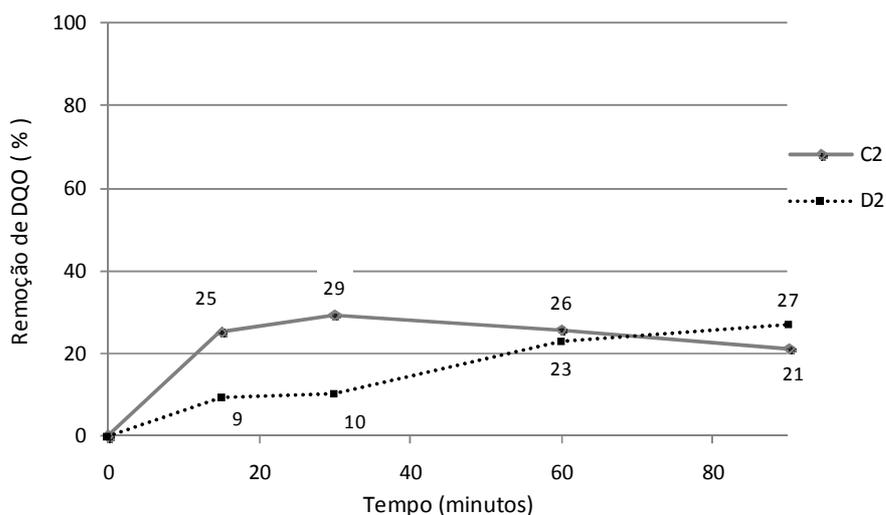


Figura V.7 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para variação da concentração de H₂O₂.

Foram alcançadas praticamente as mesmas percentagens de remoção de DQO para os ensaios **C2** e **D2**, em torno de 25% (para 60 minutos de reação). Entretanto, o ensaio **C2** iniciou com uma concentração duas vezes maior de peróxido de hidrogênio que o ensaio **D2**. Além disto, ao realizar o teste para determinação de peróxido de hidrogênio residual, verificou-se a existência de grandes quantidades deste em solução

para ambos os ensaios, mesmo após os 90 minutos de reação. Tendo em vista estes resultados, opta-se por utilizar a condição **D2** por razões de ordem econômica.

Dosagens maiores de peróxido de hidrogênio não foram estudadas, uma vez que as concentrações residuais após os 90 minutos de reação para ambos os ensaios (**C2** e **D2**) era elevada.

Nota-se que a cinética reacional foi diferente em cada ensaio: a reação com as condições do ensaio **C2** (dosagem estequiométrica de H_2O_2) foi mais rápida, entretanto, as duas alcançaram o mesmo patamar de remoção de DQO.

A concentração de ferro remanescente da etapa de coagulação/floculação em solução (22mg/L) pode ser considerada muito baixa se comparada às relações Fe/ H_2O_2 usualmente utilizadas pelo processo Fenton (1/10; 1/5), como mostra o trabalho de Silva (2009), o que explicaria a baixa eficiência em remoção de DQO nestes ensaios.

A Figura V.8 mostra o aspecto visual das amostras após o ensaio **D2**. Pode-se perceber a grande remoção de cor do lixiviado após os tratamentos.



Figura V.8 - Aspecto visual das amostras: lixiviado bruto; após coagulação/floculação; e após o ensaio **D2** (1500 mg/L de H_2O_2) de POA.

V.3.1.3 Efeito do pH

A Figura V.9 apresenta os resultados obtidos para o ensaio **E2** de POA, realizado com valor de pH 7.

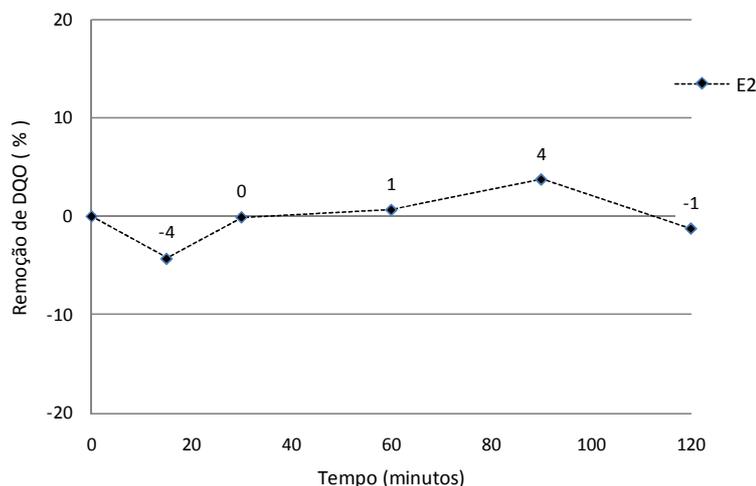


Figura V.9 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de POA com pH 7 (**E2**).

A remoção de DQO para as condições do ensaio **E2** (1500 mg/L de H_2O_2 , pH 7,0) foi praticamente nula, conforme observado no gráfico. Valores negativos podem ser justificados pelo erro experimental no método de determinação da DQO.

Este resultado está de acordo com o que relata a literatura, segundo Parsons (2005), um estudo mostrou que a degradação de um composto orgânico utilizado em estamperia na condição de pH 8 foi desprezível.

Fan et al. (2007) estudaram a influência do pH para o tratamento de um lixiviado de aterro utilizando somente o peróxido de hidrogênio, sem a adição de catalisadores. Para um sistema no valor de pH 8 estes autores relatam a remoção de apenas 8% da DQO da amostra.

Os resultados dos ensaios A2, B2, C2, D2 e E2, discutidos anteriormente indicam que o peróxido de hidrogênio, com a baixa concentração de ferro presente em solução, não foi capaz de reduzir a DQO da amostra de lixiviado, sendo necessário a

adição de um catalisador. Com base nestes resultados, decidiu-se testar a adição de FeSO_4 (como fonte de Fe^{2+}) e aplicação de radiação UV para degradar o lixiviado por POA.

V.3.1.4 Efeito da adição de sulfato ferroso

A Tabela V.8 apresenta os resultados obtidos para a realização dos ensaios **F2** e **G2**, para determinação da melhor concentração de Fe^{2+} .

Tabela V.8: Resultados obtidos para os ensaios de POA **F2** e **G2**, para 120 minutos de reação.

Ensaio	Concentração de H_2O_2 inicial (mg/L)	Relação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Residual de H_2O_2 (mg/L)
F2	1330 (50% Estequiom.)	1/10	1250	640	50	90
G2	1330 (50% Estequiom.)	1/5	1250	435	65	50

A Figura V.10 traz um gráfico comparativo entre os ensaios **F2** e **G2** e o ensaio **D2**, este último utiliza 1500 mg/L de H_2O_2 e apenas o ferro (Fe^{3+}) residual do processo de coagulação/floculação.

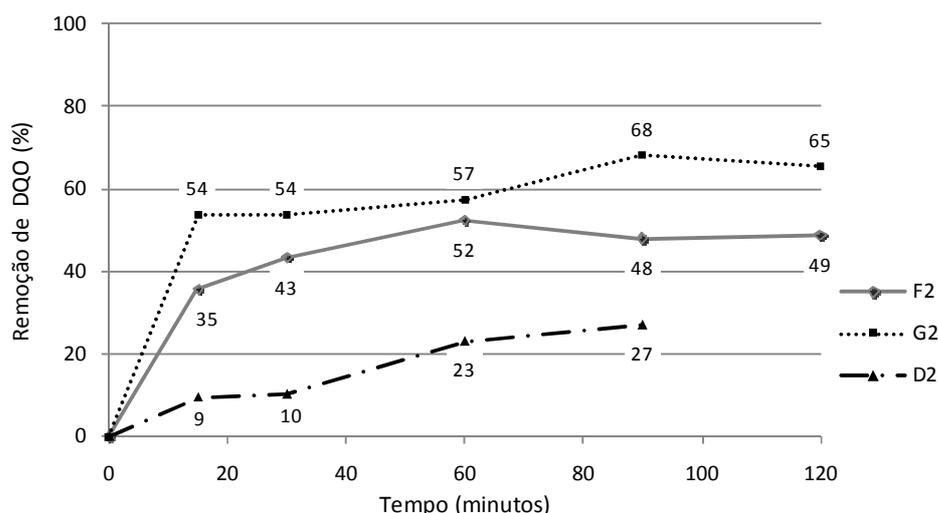


Figura V.10 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para variação da concentração de Fe^{2+} .

A melhora na remoção da DQO com a adição de ferro se comparada com o ensaio **D2** (no qual não foi adicionado ferro, somente H_2O_2) é nítida e está claramente relacionada à adição de ferro. A remoção máxima de DQO, que para o ensaio **D2** estava em torno de 25%, praticamente dobrou para as condições do ensaio **F2** (132 mg/L de Fe^{2+}), que apresenta cerca de 50% de remoção na DQO. A melhora é ainda maior para o ensaio **G2**, que utilizou a maior dosagem de ferro (265 mg/L), onde a remoção alcançou cerca de 65%. A Figura V.11 mostra o aspecto visual da amostra após o ensaio **G2**.

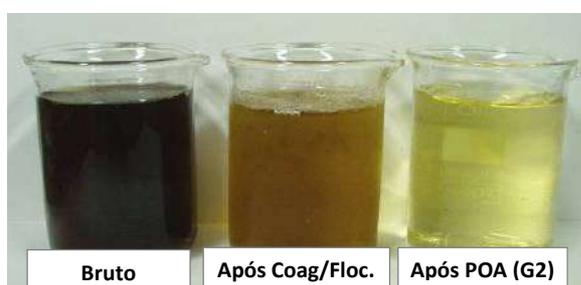


Figura V.11 - Aspecto visual das amostras: lixiviado bruto; após coagulação/floculação; e após o ensaio **G2** (1330 mg/L de H_2O_2 e 265 mg/L de Fe^{2+}) de POA.

Concentrações maiores de ferro não foram testadas no presente trabalho devido a realização prévia do tratamento por coagulação/floculação. Além da problemática envolvendo o lodo gerado pela adição de mais ferro ao sistema e que teria de ser removido de solução por precipitação de hidróxidos, existe também a preocupação com o gasto excessivo de produtos químicos para o tratamento do lixiviado estudado.

V.3.1.5 Efeito da radiação Ultra-Violeta

A Tabela V.9 e a Figura V.12 apresentam os resultados obtidos para a realização dos ensaios **H2**, **I2** e **J2**, para investigação da introdução de luz UV aos ensaios.

Tabela V.9: Resultados obtidos para os ensaios de POA com luz UV: **H2**, **I2** e **J2**, para 60 minutos de reação.

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ inicial (mg/L)	Relação Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Residual de H ₂ O ₂ (mg/L)
H2	1260 (50% Estequiom.)	NA*	1190	800	30	180
I2	2520 (Estequiométrica)	NA*	1190	690	40	980
J2	1260 (50% Estequiom.)	1/5	1190	435	63	0

(NA*): Nestes ensaios não foi adicionado Fe²⁺. Havia no sistema somente a concentração de Fe³⁺ residual em solução (22mg/L) após o processo de coagulação/floculação.

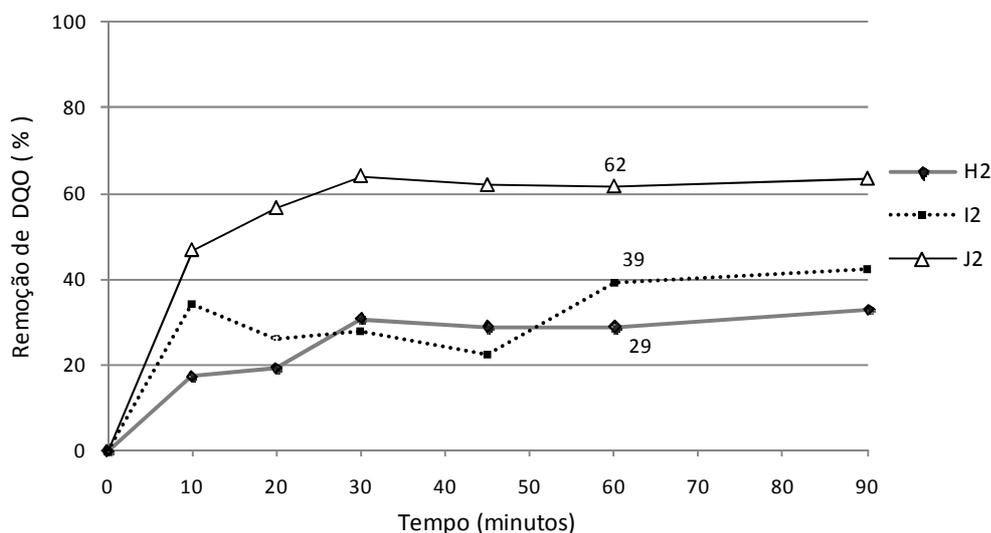


Figura V.12 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para os ensaios **H2**, **I2** e **J2**.

Comparando os resultados para os ensaios **H2** e **I2**, nos quais não foi adicionado ferro, percebe-se a maior remoção de DQO alcançada pelo ensaio com maior dosagem de peróxido (**I2**), com 40% de remoção na DQO.

Ao se comparar os resultados dos ensaios UV/H₂O₂ (**H2** e **I2**) com os ensaios que utilizam o peróxido sem a presença deste catalisador (**C2** e **D2**), nota-se um pequeno aumento na remoção de DQO quando se faz uso do processo com a radiação UV.

Nota-se, também, que o processo Foto-Fenton representado pelo ensaio **J2** (ensaio Foto-Fenton com o efluente pré-tratado) não foi mais efetivo na remoção de DQO do que o ensaio **G2** (processo Fenton com efluente pré-tratado), com as mesmas condições reacionais e diferindo apenas pela adição da luz UV. Entretanto, acompanhando-se o peróxido de hidrogênio residual para o ensaio **J2** observou-se que este foi completamente consumido até os 60 minutos de reação, tempo no qual a remoção de DQO alcançou o patamar representado na Figura V.13.

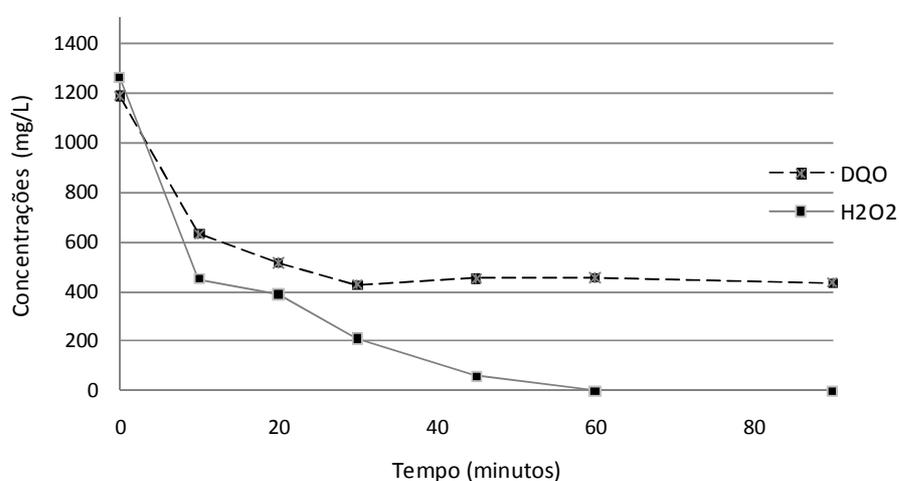


Figura V.13 - Concentração de DQO e H₂O₂ ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de Foto-Fenton com lixiviado pré-tratado (**J2**).

Este fato não ocorreu para o processo **G2** (1330 mg/L de H₂O₂ e 265 mg/L de Fe²⁺), que apresentou residual de H₂O₂. Infere-se que, se fosse utilizada maior concentração de peróxido de hidrogênio, a remoção na DQO para o ensaio **J2** (Foto-Fenton com o efluente pré-tratado) seria maior.

V.3.1 Rota 3: ensaios de POA com o lixiviado bruto

A Tabela V.10 e a Figura V.14 apresentam os resultados obtidos para a realização dos ensaios da rota C, com o lixiviado bruto: Fenton (**A3**) e Foto-Fenton (**B3**).

Tabela V.10: Resultados obtidos para os ensaios com o lixiviado bruto, para 30 minutos de reação.

Ensaio	Concentração de H ₂ O ₂ inicial (mg/L)	Relação Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Luz UV	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Residual de H ₂ O ₂ (mg/L)
A3	2570 (50% Estequiom.)	1/5	Não	2420	1060	63	0
B3	2720 (50% Estequiom.)	1/5	Sim	2560	650	75	0

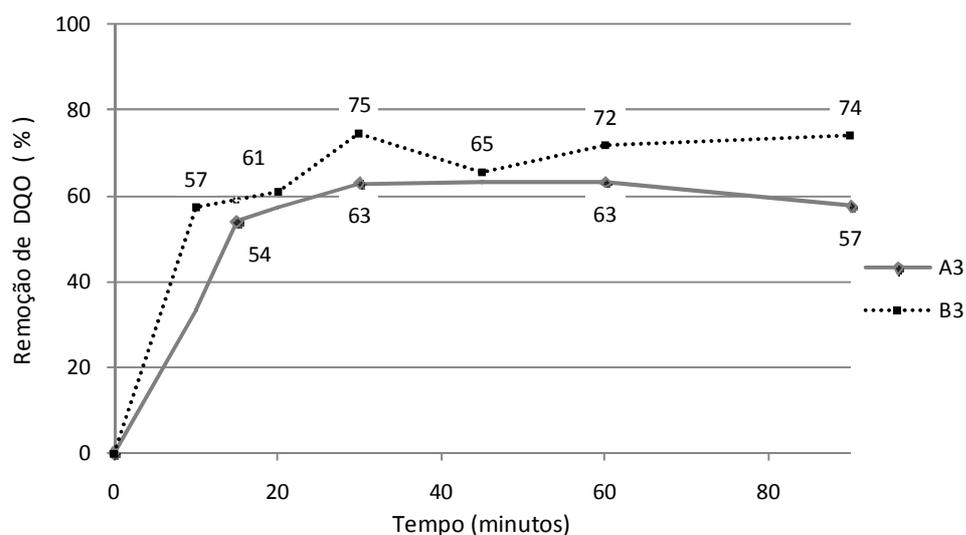


Figura V.14 - Percentual de remoção de DQO ao longo do tempo de reação, obtido para ensaios com lixiviado bruto: **A3** (Fenton); **B3** (Foto-Fenton).

Analisando a Figura V.14, nota-se que para as mesmas condições de dosagem de peróxido de hidrogênio e de ferro a remoção de DQO aumentou com a aplicação da radiação UV, alcançando 75% para o ensaio **B3**, o maior percentual encontrado em todo o estudo, em 30 minutos de reação.

Pela Figura V.15 pode-se notar a grande remoção de cor, obtida juntamente com a remoção de DQO, para o ensaio de Foto-Fenton com o efluente bruto.

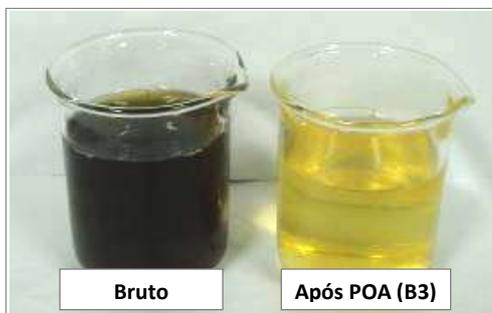


Figura V.15 - Aspecto visual do efluente bruto e tratado por POA para o ensaio de Foto-Fenton (B3).

Embora os resultados alcançados neste trabalho para o tratamento de lixiviado pelo processo Fenton tenham sido bons, estudos anteriores relatam sua menor eficácia. Como exemplo, cita-se o trabalho de Silva (2009), que utilizou razões de $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ na ordem de 1/1 e dosagem de peróxido 0,5 vezes a concentração estequiométrica para tratamento de lixiviado do Aterro de Gramacho pelo processo Fenton, alcançando a remoção de 55% da DQO do lixiviado bruto e uma DQO final de 1660 mg/L. Esse dado mostra que a variabilidade das características do lixiviado tem que ser levada em conta na definição do seu tratamento.

No ensaio Fenton com o efluente bruto (A3), o mesmo fato descrito anteriormente para o ensaio J2 (ensaio Foto-Fenton com o efluente pré-tratado) foi evidenciado. O peróxido de hidrogênio foi completamente consumido antes dos 60 minutos de reação, tempo no qual a remoção de DQO alcançou o patamar representado na Figura V.16.

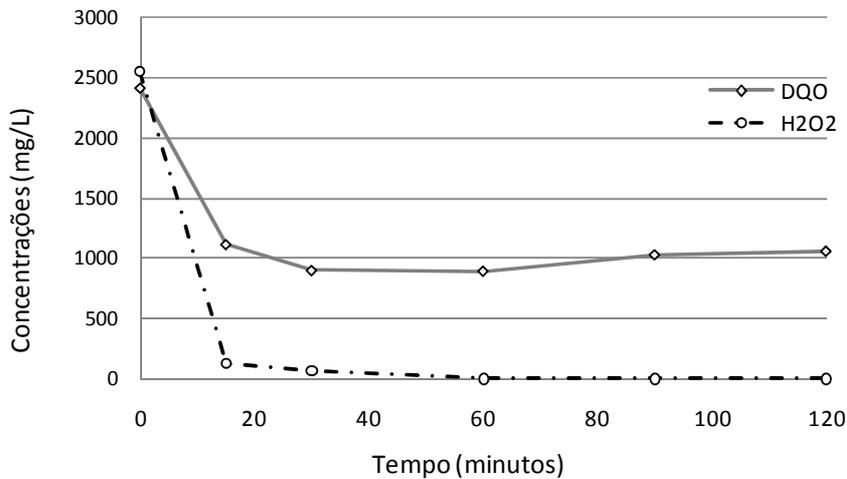


Figura V.16 - Concentração de DQO e H₂O₂ ao longo do tempo de reação, obtido para ensaio de Fenton com lixiviado bruto (A3).

Pacheco et al. (2004) defendem que a aplicação de POAs de maneira isolada para o tratamento de lixiviados de aterro não apresenta boa eficiência, em virtude de certas características deste efluente serem incompatíveis com este tipo de processo, como a elevada carga orgânica e a forte coloração. Este mesmo autor realizou a precipitação química a pH 1 da fração húmica do lixiviado como pré-tratamento e, posteriormente, o ensaio de POA, obtendo melhor resultado no sistema UV/H₂O₂, com redução de DQO de 75%.

Castilhos Jr. (2006) relata a remoção de 75% da DQO para o tratamento de um “lixiviado velho” através do processo Fenton, utilizando como condição uma relação Fe/H₂O₂ de 1/10 em 30 minutos de reação.

V.4 Resumo dos Resultados

O resumo dos principais resultados alcançados durante a realização deste estudo encontra-se na Tabela V.10.

Tabela V.17 – Resumo dos principais resultados obtidos.

Rota	Processos	Ensaio	Remoção de DQO (%)
Rota 1	Coagulação/floculação	M1	53
Rota 2	Coagulação/floculação + H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ residual	Global *	63
	Coagulação/floculação + Fenton	Global *	82
	Coagulação/floculação + H ₂ O ₂ /UV/Fe ³⁺ residual	Global *	72
	Coagulação/floculação +Foto-Fenton	Global *	82
Rota 3	Bruto + Fenton	A3	63
	Bruto + Foto-Fenton	B3	75

(*): Remoção Global: baseada na DQO inicial do efluente bruto.

De acordo com os resultados obtidos, nota-se que nenhum dos ensaios realizados alcançou a eficiência de tratamento satisfatória para descarte do efluente (DQO < 200 mg/L). Entretanto, este estudo demonstrou a efetividade do processo de coagulação/floculação como proposta de tratamento primário, alcançando remoção de 53% na DQO para as condições de pH 4 e 1228 mg/L de cloreto férrico.

O ensaio que alcançou maior remoção na DQO foi o ensaio **B3**: POA do sistema Foto-Fenton, com 2720mg/L de H₂O₂ e 544mg/L de Fe²⁺ na presença de luz UV, empregado diretamente ao efluente bruto, obtendo 75% na remoção deste parâmetro. No entanto, pode-se verificar que os melhores resultados globais, com 82% de remoção na DQO, foram os alcançados pela rota 2: combinação do processo de coagulação/floculação com o sistema Fenton (**G2**) ou Foto-Fenton (**J2**).

Capítulo VI - CONCLUSÃO

Para os chamados “lixiviados velhos”, com elevada recalcitrância, este estudo demonstrou a efetividade do processo de coagulação/floculação como proposta de tratamento primário, alcançando remoção de 50% na DQO presente na amostra estudada, para as condições de pH 4,0 e 1228 mg/L de cloreto férrico.

Além disto, o Processo Oxidativo Avançado representado pelo sistema Fenton foi o mais efetivo para remoção da DQO do lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação, alcançando 65% de remoção e apresentando DQO final de 435 mg/L.

O processo Foto-Fenton aplicado diretamente ao efluente bruto também alcançou bom resultado na remoção de DQO (75%), entretanto vale ressaltar que a eficiência dos processos estudados na remoção de DQO poderá variar de acordo com as características do lixiviado ao longo do tempo, o que faz com que a combinação de tecnologias de tratamento (Coagulação/floculação + POA) seja o método mais seguro de opção de tratamento, enfatizando a necessidade de realização de um estudo detalhado de otimização dos processos.

➤ Sugestões para trabalhos futuros

Novos ensaios, reproduzindo as condições dos ensaios J2 e A3, porém utilizando-se de concentrações maiores de peróxido de hidrogênio podem ser realizados, buscando avaliar a possibilidade de maior remoção pelo sistema Fenton e Foto-Fenton.

É importante ressaltar a grande variabilidade das características de lixiviados de aterros, conforme descrito anteriormente, que podem trazer diferentes respostas à eficiência das tecnologias de tratamentos estudadas. A realização de um estudo mais detalhado, com amostras coletadas em tempos diferentes e caracterizadas com maior abrangência de parâmetros, seria interessante para determinar a eficácia dos resultados alcançados sobre esta possível variabilidade.

Também se pode avaliar a toxicidade do efluente após as melhores condições de processo oxidativo alcançadas e verificar se houve a remoção/transformação de substâncias tóxicas.

É interessante realizar um estudo de avaliação econômica das tecnologias de tratamento propostas (combinação Coagulação/Floculação com POAs), visando estudar a viabilidade financeira da aplicação dos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, GR, McKnight DM, Warshaw RL, MacCarthy P. “**An introduction to humic substances in soil, sediment, and water.**” In: Aiken GR, McKnight DM, Warshaw RL, editors. Humic substances in soil, sediment, and water. New York: Wiley, 1985. p. 1–9.
- AMOKRANE, A., Comel, C., Veron J.. “**Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation**”. *Water Research, Volume 31, Issue 11, November 1997, Pages 2775-2782*
- APHA, AWWA, WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st Ed., 2005.
- ARAUJO, F. V.da F., Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C.. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, 11-14, 2006
- AZIZ, A. A.; Alias S., Adlan N.; Faridah; Asaari A.H.; Zahari S. “**Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes**”. *Bioresource Technology, Volume 98, Issue 1, January 2006, Pages 218-220*
- BAHÉ, J.M.C.F, **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: testes em bancada**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2008.
- BILA, D. M. **Aplicação de processos combinados no tratamento do chorume**, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- BILA, D. M.; Montalvao, A. F.; Silva, A. C.; Dezotti M. “**Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement**”. *Journal of Hazardous Materials, Volume 117, Issues 2-3, 31 January 2005, Pages 235-242*

- BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.
- CASTILHOS JR, A. B. (Coordenador). **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2006. Projeto PROSAB, ABES. Rio de Janeiro. 494p.
- COMLURB – Companhia de Limpeza Urbana da Prefeitura do Rio de Janeiro. **Produção de Lixo no Rio**, 2009. Disponível em: http://comlurb.rio.rj.gov.br/ma_lcoletado.asp#aterro_recebe. Acesso em Agosto de 2009.
- ECKENFELDER., J. W. W. **Industrial Water Pollution Control**, 2ª ed., 1989. Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environment Engineering. New York, USA.
- FAN, Huan-Jung; Chen, Ien-Whei; Lee, Ming-Hsien; Chiu, Tzuchen. **“Using FeGAC/H₂O₂ process for landfill leachate treatment”**. *Chemosphere, Volume 67, January 2007, Pages 1647–1652*.
- FERREIRA FILHO, S. S. Notas de aula. Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Disponível em <Http://www.phd.poli.usp.br/phd/docentes/sidney>. Acesso em agosto de 2009.
- FURTADO, C. J. A., **Processos Oxidativos Avançados – Revisão Bibliográfica**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia – UFRJ, Rio de Janeiro. Julho de 2008.
- García-Montaña, J.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J., **“Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor”**. *J Hazard. Mater.* 2006, B134, 220.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional do Saneamento Básico**, 2000. Disponível em

<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaoodevida/pnsb/pnsb.pdf>. Acesso em Julho de 2009.

- KANG, K.-H.; Shin, H.S.; Park, H. **“Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications”**. *Water Research*. Volume 36, no. 16, September 2002, Pages. 4023-4032
- KURNIAWAN, T. A.; Lo, W.; Chan, G. Y. **“Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate”**. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 129, Issues 1-3, 28 February 2006, Pages 80-100
- LIBÂNIO, M.. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**, Marcelo Libânio. Editora Átomo. Campinas – SP. 2005.
- MORAIS, J.L., **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- NEYENS, E.; BAYENS, J. **“A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”**. *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, p. 33-50, 2003.
- NTAMPOU, X.; Zouboulis A.I.; Samaras P.. **“Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates”**. *Chemosphere*, Volume 62, Issue 5, February 2006, Pages 722-730
- PACHECO, J.R.; PERALTA-ZAMORA, P.G., **Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (chorume)**. *Eng. sanit. ambiental*. v.9, n.4, 306-311, 2004.
- PARSONS, S. **“Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment”**. IWA Publishing. 2005.

- RIVAS, F. J.; Beltran F.; Carvalho F.; Acedo B.; Gimeno O. **“Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process”**. *Journal of Hazardous Materials, Volume 116, Issues 1-2, 10 December 2004, Pages 95-102*
- SILVA, A. C.; Dezotti M.; Sant'Anna Jr. G. L. **“Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate”**. *Chemosphere, Volume 55, Issue 2, April 2004, Pages 207-214*
- SILVA, F. B. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Fernanda Barbosa da Silva. – Rio de Janeiro, 2009. UFRJ/EQ 2009.
- SOUTO, G. D. B **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2008. 371 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- TATSI, A. A. ; Zouboulis A. I. ; Matis K. A. ; Samaras P. **“Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates”**. *Chemosphere, Volume 53, Issue 7, November 2003, Pages 737-744*
- TCHOBANOGLOUS, G.. **“Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse”**. METCALF & EDDY, Inc. 3^a Ed. 1991.
- WANG, Z.; Zhang Z.; Lin Y.; Deng N.; Tao T.; Zhuo K. **“Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process”**. *Journal of Hazardous Materials, Volume 95, Issues 1-2, 11 November 2002, Pages 153-159*

ANEXOS

Anexo 1

Tabela e curva de correlação entra as concentrações de DQO e de Peróxido de Hidrogênio

H ₂ O ₂ (mg/L)	0	10	50	100	200	300	400	500	750	850	1000
DQO (mg/L)	0	17.3	24.3	51.5	95	143	183	229	339.2	387.7	443.6

