



TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO DA INDÚSTRIA DE COURO POR PROCESSOS COMBINADOS

Alberto Dresch Webler

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO DA INDÚSTRIA DE COURO POR
PROCESSOS COMBINADOS

Alberto Dresch Webler

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Claudio Fernando Mahler, D. Sc.

Prof.^a Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D. Sc.

Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira, Ph. D.

Prof.^a Daniele Maia Bila, D. Sc.

Eng.^a Renata Coura Borges, D. Sc.

Prof. Renato Nascimento Elias, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Webler, Alberto Dresch

Tratamento de lixiviado de aterro da indústria de couro por processos combinados/Alberto Dresch Webler. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 116 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 103-116.

1. Processos eletroquímicos oxidativos avançados. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Eletro-Foto-Fenton. I. Mahler, Claudio Fernando *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Tratamento de lixiviado de aterro industrial por processos combinados.

*Dedico esse trabalho
aos meus pais Arno João Webler e Agnes Dresch Webler.
E à minha esposa Angélica Salame.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, especificamente ao Programa de Engenharia Civil – PEC/COPPE, pelo ensino de qualidade e dedicação de todos os membros e setores.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, especificamente ao Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), a qual abriu as portas para o desenvolvimento de todo trabalho aqui apresentado, fornecendo tudo o que foi preciso para o desenvolvimento. Meu muito obrigado a todos.

Ao Programa Ciência sem Fronteiras (CsF) e ao CNPq os quais me propiciaram a experiência de trabalhar em outro laboratório de excelência e com uma equipe extremamente capacitada.

À Universidade Federal de Rondônia, especificamente aos professores e alunos do departamento de Engenharia Ambiental, que me possibilitaram conciliar atividades docentes e o doutorado.

Aos meus orientadores Marcia Dezotti, Claudio Mahler e Vítor Vilar por todos os ensinamentos, confiança e incentivos na elaboração deste trabalho, pelos quais não tenho palavras suficientes para agradecer, fica aqui o meu muito obrigado.

À Francisca, que me auxiliou em todas as etapas desse trabalho com discussões diárias, sem as quais não teria conseguido aprender tanto em 12 meses, meu muito obrigado.

Agradeço aos professores Juacyara Carbonelli Campos, Ricardo Erthal Santelli, Luiz Alberto Teixeira, Renata Coura Borges, Renato Nascimento Elias e Daniele Maia Bila, pelo interesse, considerações e disponibilidade de participar da banca.

Ao meu amigo Inalmar, pelo apoio, recepção, ânimo e ensinamentos, muito obrigado

À minha amiga Josiane, pelo apoio, leitura e incentivo, desde a graduação.

Aos professores Otto Corrêa, Otávio Pecly, Roldão, Isaac Volschan, Iene Christie Figueiredo, Lídia Yokoyama, Paulo Canedo, João Bassin, Geraldo Lippel e demais professores da Poli e da COPPE pelo ótimo ensino no mestrado e no doutorado.

Aos funcionários Jairo e Bethe pelo exemplo de competência.

A Nicolý Dal Santo por todo apoio dado nessa fase final da tese.

Aos meus colegas de laboratório Belisa, Jonatham, Laís, Ana, Tânia, Baturira, Diego, Luciana, que sempre me ajudaram e propiciaram momentos felizes.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO DA INDÚSTRIA DE COURO POR PROCESSOS COMBINADOS

Alberto Dresch Webler

Dezembro/2018

Orientadores: Claudio Fernando Mahler

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Programa: Engenharia Civil

Este estudo apresenta uma estratégia em múltiplos estágios para o tratamento de lixiviado de aterro industrial da indústria de couro. Primeiramente, foi delineada uma linha de tratamento levando em consideração as características físico-químicas do lixiviado. Essa estratégia incluiu: (i) processo biológico para remoção de matéria orgânica biodegradável, nitrogênio amoniacal e alcalinidade, (ii) processo de coagulação/floculação para remoção parcial de matéria orgânica particulada e solúvel, cor, sólidos suspensos e cromo, (iii) processo de oxidação avançada (POA) ou eletroquímico (POEA) para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes e aumentar a biodegradabilidade, e (iv) uma etapa final de polimento biológico. Duas configurações de tratamento biológico foram consideradas como primeiro estágio: uma compreendendo nitrificação e a outra compreendendo nitrificação-desnitrificação. A influência de cada tipo de tratamento biológico nas fases subsequentes foi avaliada. O uso de nitrificação-desnitrificação como primeiro estágio foi selecionado como melhor processo, com remoções de nitrogênio amoniacal e de COD de 94% e 79%, respectivamente. A melhor sequência de tratamentos foi nitrificação-desnitrificação, coagulação/floculação, FEF-UVA (foto-Eleto-Fenton) seguido de um tratamento biológico final atingindo uma remoção total de 99,8%, 98% e 99,2% de DQO, nitrogênio e cromo, respectivamente. Esses resultados atendem aos limites portugueses para o lançamento do lixiviado tratado em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e ao brasileiro para lançamento em corpos hídricos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE FROM LEATHER INDUSTRIES BY
COMBINED PROCESSES

Alberto Dresch Webler

December/2018

Advisors: Claudio Fernando Mahler

Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Department: Civil Engineering

This study presents a multistage treatment strategy for the treatment of industrial landfill leachate from the leather industry. Firstly, a treatment line was designed taking into account the physical-chemical characteristics of the leachate. This strategy included: (i) an initial biological process for removal of biodegradable organics, ammonium and alkalinity, (ii) a coagulation/flocculation process for partial removal of organics, color and suspended solids, and total elimination of chromium, (iii) an advanced oxidation process (POA) or electrochemical POA (POEA) for degradation of recalcitrant organics and biodegradability enhancement, and (iv) a final biological polishing step. Two biological treatment configurations were considered as first stage: one comprising nitrification and the other comprising nitrification-denitrification. The influence of each type of biological treatment in the subsequent phases was evaluated. The highest efficiency of the process was nitrification-denitrification, coagulation/flocculation, FEF-UVA followed by a final biological treatment achieving a total process removal of 99.8%, 98% and 99.2% of COD, nitrogen and chromium respectively, permitting compliance with the Portuguese discharge limits for effluents to be discharged to wastewater treatment plants (WWTP) and Brazilian wastewater treatment plants to be discharged to water bodies after completion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
2.1	Objetivos Gerais	2
2.2	Objetivos Específicos	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	Resíduos sólidos industriais	3
3.1.1	Resíduos sólidos da indústria do couro	5
3.2	Tratamento biológico de Lixiviado	6
3.3	Tratamento físico-químico de lixiviado	10
3.3.1	Coagulação e floculação	10
3.3.2	Processos oxidativos avançados (POAs)	12
3.3.3	Processos eletroquímicos	20
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Procedimento de Coleta e Preservação das Amostras de Lixiviado	30
4.2	Caracterização do lixiviado	30
4.2.1	Métodos analíticos	30
4.3	Processos biológicos	36
4.3.1	Reator aeróbio	36
4.3.2	Reatores anóxico e aeróbio	37
4.4	Processos físico-químico	38
4.4.1	Coagulação/floculação	38
4.4.2	Fenton e foto-Fenton	40
4.4.3	AO, eletro-Fenton e eletro-foto-Fenton	41
4.5	Planejamento experimental	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização do lixiviado da 1ª coleta	45
5.1.1	Ensaio de biodegradabilidade – Zahn-Wellens	48
5.2	Caracterização do lixiviado da 2ª coleta	49
5.3	Tratamento biológico do lixiviado	53

5.3.1 Tratamento aeróbio do lixiviado	53
5.3.2 Tratamento por reator anóxico e aeróbio do lixiviado	60
5.4 Efeito na presença de Cr(III) e NH₄⁺ na nitrificação e remoção de matéria orgânica	63
5.4.1 Remoção de matéria orgânica e nitrificação.....	63
5.5 Tratamento Físico-químico do lixiviado do aterro industrial por coagulação/ e floculação	71
5.5.1 Coagulação/floculação X pH ideal.....	71
5.5.2 Coagulação/floculação X concentração ideal	74
5.5.3 Coagulação/floculação X concentração de polímero ideal.....	78
5.6 Tratamento Físico-químico por processos oxidativos avançados (POA) e processos eletroquímicos avançados (POEA)	83
5.6.1 POAs/POEA precedidos por tratamento biológico compreendendo nitrificação seguida de coagulação/floculação	84
5.6.2 POAs/POEA precedidos por tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação seguida de coagulação/floculação	89
5.6.3 Comparação entre POAs/POEA precedidos por tratamento biológico compreendendo nitrificação ou nitrificação-desnitrificação seguida de coagulação/floculação	92
5.6.4 Quarta etapa - Tratamento biológico (avaliação do aprimoramento da biodegradabilidade)	95
5.7 Nitrificação versus nitrificação-desnitrificação como primeiro estágio e sua influência nas etapas subsequentes	97
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
6.1 Recomendações para trabalhos futuros.....	102
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema dos possíveis caminhos da degradação da atrazina em um sistema DDB e $S_2O_8^{2-}$ (Adaptado de BU; ZHU & ZHOU, 2018)	21
Figura 3.2. Oxidação eletroquímica de poluentes por oxidação (a) direta e (b) indireta (Adaptado de RAJESHWAR et al., 1997).....	21
Figura 4.1. Reator biológico aeróbio contínuo utilizado para tratamento do lixiviado...37	
Figura 4.2. reatores biológicos anóxico, aeróbio e decantador utilizados para o tratamento do lixiviado.....	38
Figura 4.3. Representação esquemática do foto reator UV em escala laboratorial utilizado para os ensaios de Fenton e foto-Fenton do lixiviado.....	41
Figura 4.4. Esquema da unidade experimental utilizada para os ensaios AO, Eletro-Fenton e Eletro-Foto-Fenton.....	42
Figura 5.1. Esquema (a) e foto (b) dos pontos de coleta de lixiviados nas lagoas de tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Resíduos Industriais.....	46
Figura 5.2. Redução de COD em função do tempo durante os ensaios de biodegradabilidade Zahn-Wellens usando os lixiviados coletados nos três diferentes pontos do aterro industrial.....	49
Figura 5.3. Diagrama 1 dos ensaios realizados para o tratamento de lixiviado do aterro industrial.....	51
Figura 5.4. Diagrama 2 dos ensaios realizados para o tratamento de lixiviado do aterro industrial	52
Figura 5.5. Percentual de lixiviado do aterro industrial adicionado ao reator biológico para adaptação do lodo biológico.....	53
Figura 5.6. Concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro industrial após o tratamento por processo aeróbio em função do número de dias de operação do reator biológico.....	54
Figura 5.7. Remoção de COD do lixiviado durante o tratamento por processo aeróbio em função do número de dias de operação do reator biológico.....	58
Figura 5.8. Concentração e porcentagens de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato no lixiviado do aterro industrial em função do número de dias de operação do reator biológico. (●) - NO_2^- -N (%), (○) NO_3^- -N (%) e (▼) NH_4^+ -N (%)......	58

Figura 5.9. Concentração de ácido nitroso e acúmulo de nitrito no lixiviado durante o tratamento em função do número de dias de operação do reator biológico.....	59
Figura 5.10. Remoção de matéria orgânica do lixiviado em função do volume de lixiviado adicionado ao reator biológico em diferentes TRH (anóxico + aeróbio). As amostras foram recolhidas após o decantador.....	61
Figura 5.11. Remoção de nitrogênio do lixiviado do aterro industrial em função do volume de lixiviado adicionado ao reator biológico anóxico.....	62
Figura 5.12. Redução do percentual de carbono orgânico dissolvido (a) e taxa de remoção de carbono orgânico (b) em diferentes dias durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado do aterro industrial	65
Figura 5.13. Redução do percentual de nitrogênio amoniacal (a) e taxa de remoção de nitrogênio amoniacal (b) em diferentes dias durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado do aterro industrial	65
Figura 5.14. Parcelas de probabilidade normal de resíduos brutos em $p = 0,05$ para remoção de matéria orgânica (a) e nitrogênio amoniacal (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado do aterro industrial	67
Figura 5.15. Remoção de carbono orgânico dissolvido no terceiro dia (a) e remoção de carbono orgânico dissolvido do vigésimo oitavo dia (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado aterro industrial	69
Figura 5.16. Superfície de resposta para remoção de nitrogênio amoniacal com sétimo dia (a) e vigésimo oitavo dia (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado aterro industrial	69
Figura 5.17. Superfície de resposta para remoção nitrogênio amoniacal durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado aterro industrial	69
Figura 5.18. Remoção de COD (a) e cor (b) por coagulação/floculação do lixiviado bruto, nitrificado e desnitrificado do lixiviado do aterro industrial	72
Figura 5.19. Remoção de cromo dissolvido (a), ferro dissolvido (b) pelo processo de coagulação/floculação e volume de ácido sulfúrico adicionado para redução do pH (c) no lixiviado bruto, nitrificado e desnitrificado. Lixiviado proveniente do aterro industrial..	74
Figura 5.20. Remoção de COD e COR dos lixiviados bruto (a,d) nitrificado (b,e) e desnitrificado (c,f) por coagulação/ floculação sob pH 4, 3 e 3 respectivamente sob diferentes dosagens de $FeCl_3-Fe^{3+}$. Lixiviado proveniente do aterro industrial.....	75

Figura 5.21. Remoção de COD e TN do lixiviado após tratamento nos reatores anóxico + aeróbio por coagulação/floculação sob pH 4 sob diferentes dosagens de FeCl ₃ (mgFe.L ⁻¹). Lixiviado proveniente do aterro industrial	76
Figura 5.22. Remoção de cromo dissolvido total e ferro dissolvido em lixiviados bruto (a, d) nitrificado (b, e) e desnitrificado (c, f) através da coagulação e floculação sob pH 3, 4 e 4 respectivas sob diferentes dosagens de FeCl ₃ (mg.Fe.L ⁻¹). Lixiviado proveniente do aterro industrial	77
Figura 5.23. Remoção de COD (a), remoção de ferro dissolvido (b), remoção de cor (c) e remoção de cromo total dissolvido (d), pela coagulação/floculação do lixiviado bruto sob pH 4 e 100 mgFe.L ⁻¹ sob diferentes dosagens de polímero Magnafloc 155. Lixiviado proveniente do aterro industrial.....	79
Figura 5.24. Remoção de COD (A), remoção de ferro dissolvido (B), remoção de COR (C) e remoção de cromo total dissolvido (D) e SST (E), pela coagulação/floculação do lixiviado nitrificado sob pH 3 e 400 mgFe.L ⁻¹ sob diferentes dosagens de polímero Ambifloc C58. Lixiviado proveniente do aterro industrial.....	80
Figura 5.25. Remoção de COD (a), ferro dissolvido (b), remoção de cor (c) e remoção de cromo total dissolvido total (d) e SST (e) pela coagulação/floculação do lixiviado nitrificado sob pH 3 e 400 mgFe.L ⁻¹ sob diferentes dosagens de polímero Ambifloc C58.....	82
Figura 5.26. Diagrama de especiação do ferro(III) do efluente nitrificado (a) e desnitrificado (b), os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL ⁺ (Schecher e McAvoy, 2007).....	84
Figura 5.27. Remoção de COD (a) e concentrações de ferro total dissolvido (b) em função do tempo para o processo FEF-UVA sob diferentes concentrações de ferro aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração.....	85
Figura 5.28. Remoção de COD (a) e concentração de ferro dissolvido (b) em função do tempo para o processo FEF-UVA sob diferentes correntes aplicadas (J) aplicado ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração.....	86
Figura 5.29. Remoção de COD em função de tempo para os processos Fenton, Foto-Fenton/UVC, Foto-Fenton/UVA, Oxidação Anódica, Eletro-Fenton e Foto-Eletro-Fenton aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: j = 300 mA.cm ⁻² (para POEA); [H ₂ O ₂] = 200-400 mg.L ⁻¹ (para POAs); [FDI] ₀ =55 mg.L ⁻¹ ; pH = 2,8, T = 20 °C; Q = 55 L.h ⁻¹	86

- Figura 5.30.** Produção de cloro (Cl_2) em função do tempo por oxidação anódica aplicada ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: $J = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$ 87
- Figura 5.31.** Remoção de COD em função do tempo no tratamento com foto-Fenton (FF-UVA) e foto-eleto-Fenton (FEF-UVA) aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (FEF-UVA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ (FF-UVA); $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mg.Fe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$ 88
- Figura 5.32.** Remoção proporcional de carbono orgânico dissolvido (a), e nitrogênio total dissolvido (b), consumo de energia elétrica (KWhm^{-3}) (c) e concentração de ferro total dissolvido (d) em função do tempo com foto-eleto-Fenton (FEF-UVA) aplicado ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (FEF-UVA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mgFe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$ 91
- Figura 5.33.** Remoção de COD(a) e NT(b) em função do tempo com foto-eleto-Fenton (FEF-UVA), oxidação anódica (AO), eletro-Fenton (EF), foto-Fenton-UVC (FT-UVC) e foto-Fenton-UVA (FT-UVA) aplicado ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (para POEA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ (para POAs); $[\text{FDI}]_0 = 140 \text{ mgFe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$ 92
- Figura 5.34.** Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação seguida por coagulação/floculação e arejamento (●) versus lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação seguida de coagulação/floculação (○) para vários POEA em termos de remoção de COD normalizado no tempo-curso (a) e consumo de energia (b). POEA: FEF-UVA (1), AO (2), FEF-UVA (3). Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{FDI}]_0 = 55$ (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) mg L^{-1} ; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L h}^{-1}$ 93
- Figura 5.35.** Remoção de COD em função do tempo no tratamento com Fenton (a) e FF-UVA (b) aplicados ao lixiviado após os processos de coagulação/floculação e aeração (●), aplicados ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação (○). Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{FDI}]_0 = 55$ (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) mgFe.L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L h}^{-1}$ 94
- Figura 5.36.** Percentagem de degradação de amostras no ensaio de Zhan-Wellens com o lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação, coagulação/floculação e aeração (a) e lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação e coagulação/floculação (b). Antes da

aplicação de POAs/POEA (S0) e após 2 h (S2h), 4 h (S4h), 6 h (S6h), 8 h (S8h) e 10 h (S10h) do processo FEF-UVA sob as seguintes condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{TDI}] = 0 = 55$ (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) mg.L^{-1} ; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$. Amostras: S0 (●), S2h (●), S4h (●), S6h (●), S8h (●), S10h (●) e Referência (●).....96

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1. Redução de DQO e cor sob diferentes pH com diferentes coagulantes, após a coagulação de lixiviados.....	11
Tabela 3.2. Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos (BILA; AZEVEDO & DEZOTTI, 2008; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).....	13
Tabela 4.1. Reagentes para a preparação da solução mineral para o ensaio de Zahn-Wellens conforme EMPA n. 302 B (OECD, 1992).....	35
Tabela 4.2. Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 para um tratamento biológico.....	44
Tabela 4.3. Planejamento experimental para ensaio de inibição através do ensaio de biodegradabilidade Zahn-Wellens.....	44
Tabela 5.1. Características do lixiviado nos três pontos do aterro na 1ª coleta no dia 29/02/2016. O lixiviado foi coletado do Aterro Industrial de Portugal.....	46
Tabela 5.2. Caracterização físico-química do lixiviado do aterro industrial de Portugal. Amostra coletada no ponto 1 no dia 11/04/2016.....	50
Tabela 5.3. Parâmetros médios dos reatores anóxico, aeróbio e lixiviado tratado durante o período estudado.....	60
Tabela 5.4. Coeficientes de CCD para prever a nitrificação e remoção de matéria orgânica por análise de regressão para o 28º dia.....	66
Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) para CCD para a matéria orgânica.....	67
Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) para CCD para o nitrogênio amoniacal.....	67
Tabela 5.7. Condições ótimas da coagulação e floculação de lixiviados bruto e pré tratado por reator aeróbio(nitrificado) e reator anóxico+aeróbio (desnitrificado) do lixiviado do aterro industrial	83
Tabela 5.8. Características do COD inicial e final em diversos tratamento de lixiviados bruto e pré tratado por reator aeróbio(nitrificado) e reator anóxico+aeróbio (desnitrificado) do lixiviado do aterro industrial	87
Tabela 5.9. Caracterização de amostras dos ensaios de Zhan-Wellens em termos de Dt no dia 28 e conteúdo de COD e DQO nos dias 0 e 28.....	97

Tabela 5.10. Consumo de reagentes e energia elétrica nas diferentes etapas de tratamento de lixiviados nitrificados e desnitrificados.....	98
Tabela 5.11. Caracterização físico-química de lixiviado de aterro industrial ao longo das diversas etapas do tratamento. Os valores-limites de emissão para os efluentes finais das ETAR, de acordo com a legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 236/98) e a Diretiva Europeia n.º 91/271/CEE e a CONAMA 430/2011 também são exibidos.....	99

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento industrial e o aparecimento de grandes conglomerados urbanos, houve a necessidade de destinar áreas para a disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais de forma organizada. Logo após a revolução industrial, os resíduos, sejam líquidos ou sólidos, começaram a se tornar uma ameaça para o meio ambiente, já que até aquele momento, a capacidade de autodepuração dos corpos de água naturais era capaz de regular a poluição orgânica e inorgânica.

Atualmente, a disposição de resíduos sólidos industriais mais usual é em aterros industriais, onde os riscos ambientais são controlados com técnicas construtivas e de manejo, baseadas em normas técnicas que têm evoluído ao longo do tempo.

Os aterros industriais no Brasil e no mundo vêm sendo amplamente empregados. Dentre os aterros, os de resíduos de curtimento e da indústria de processamento são destaque no cenário nacional, por ser um dos principais produtores de couro no mundo. Os resíduos gerados nesses locais apresentam características de difícil degradação e são ricos em metais tóxicos, como o cromo.

De forma inevitável, nos aterros há produção de efluentes gasosos e líquidos que devem ser tratados antes de serem descartados no ambiente, em virtude de seu elevado potencial poluidor. Os efluentes líquidos, chamados de lixiviados ou vulgarmente de chorume, são completamente distintos dos esgotos domésticos e, conseqüentemente, os processos de técnicas convencionais para o tratamento de esgotos aplicados aos lixiviados podem não ter a eficiência esperada.

O tratamento de lixiviados apresenta dificuldades, devido às tecnologias convencionais de tratamento de efluentes não apresentarem alto grau de remoção da demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio amoniacal e outros constituintes, quando aplicadas ao tratamento de lixiviado. Embora processos avançados sejam eficientes no tratamento de lixiviados, estas técnicas são, de forma geral, bastante onerosas. Portanto, para estabelecer um tratamento adequado e

economicamente viável é preciso buscar uma combinação de tecnologias convencionais e processos de tratamento avançados.

Esse trabalho examina o tratamento de lixiviado da indústria de couro, para que tal efluente possa atingir níveis de eficiência adequados ao lançamento em corpos hídricos em Portugal. Nesse contexto, o Brasil por ser um dos principais produtores de couro bovino e de produtos advindo dele, tal pesquisa busca ampliar soluções para o tratamento de lixiviados de tal natureza.

O lixiviado de aterro industrial do couro apresenta em sua constituição alta concentração de matéria orgânica, além de ser recalcitrante, rico em nutrientes (principalmente nitrogênio na forma amoniacal) e metais pesados, com destaque ao cromo III, necessitando de tratamento adequado. A problemática da poluição da água por compostos orgânicos recalcitrantes e a necessidade de tratamento adequado desses efluentes devem ser realizados por processo físico-químicos, como os processos oxidativos avançados (POAs).

Atualmente, parte dos aterros industriais não apresentam em sua planta um sistema que contemple todas as etapas necessárias para o tratamento de lixiviado. Em muitos casos ocorre o tratamento em conjunto com o esgoto doméstico, o qual pode acarretar a poluição acentuada do corpo receptor, com a liberação de alta carga de metais tóxicos e nutrientes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar o tratamento do lixiviado de um aterro industrial de resíduos de couro de forma a atingir os padrões de lançamento em corpos hídricos preconizados pelas legislações Portuguesa.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o lixiviado e propor diferentes formas de tratamento para possibilitar o seu lançamento em corpos d'água dentro das legislações vigentes;
- Avaliar os processos biológicos anóxico e aeróbio para remover parte do nitrogênio, alcalinidade e a matéria orgânica biodegradável;
- Avaliar o processo aeróbio para promover a nitrificação, remoção da alcalinidade e de matéria orgânica biodegradável;
- Investigar o processo de coagulação/floculação na remoção de substâncias húmicas e matéria orgânica recalcitrante;
- Aplicar processos oxidativos avançados e processos eletroquímicos de oxidação para eliminar compostos orgânicos recalcitrantes e, conjuntamente, aumentar a biodegradabilidade utilizando os seguintes processos: Fenton e foto-Fenton, oxidação anódica (AO), Eletro-Fenton e Foto-Eletro-Fenton.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para um melhor desenvolvimento deste capítulo, este foi dividido em resíduos sólidos industriais e tratamento de lixiviados por processos biológicos e físico-químicos.

3.1 Resíduos sólidos industriais

A norma brasileira da ABNT NBR 10.004:2004 considera as diferentes origens de resíduos sólidos, como os provenientes de atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, de varrição, além dos lodos de estação de tratamento de água (ETA) e estação de tratamento de água residuais (ETAR). Partindo deste princípio, esta norma classifica os resíduos sólidos em:

- a) resíduos classe I – Perigosos.
- b) resíduos classe II – Não perigosos;
 - resíduos classe II A – Não inertes;
 - resíduos classe II B – Inertes.

A resolução CONAMA nº 313 (BRASIL, 2002) dispõe especificamente sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais, que estabelece uma série de regras a respeito destes. O Art. 2º define que os resíduos sólidos industriais nos estados sólido, semissólido, gasoso -quando contido-, e líquido, são aqueles cujas particularidades tornam inviável o seu lançamento/disposição, seja na rede pública de esgoto, ou em outros corpos d'água, ou ainda, que exijam soluções técnicas de emissão economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos industriais podem ou não apresentar características similares aos domiciliares, devendo obedecer como ideia central a sua não geração, passando pela minimização da sua geração, reutilização, reciclagem, tratamento e designação correta (ABNT 10004; COELHO *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2015).

Já os resíduos industriais perigosos são todos os resíduos sólidos, semissólidos ou os líquidos não passíveis de tratamento convencional, os quais ou provenientes do tratamento dos seus efluentes que apresentem periculosidade efetiva ou potencial, requerendo cuidados especiais quanto ao acondicionamento, coleta, transporte, armazenamento, tratamento e disposição (BRASIL, 2010).

O setor industrial de uma forma geral, pode ser subdividido em três grandes segmentos, sendo estes, o setor primário (base), o secundário (de transformação) e o terciário. No Brasil, há uma heterogeneidade na atividade industrial, além de haver regiões densamente industrializadas, especialmente a região sul e sudeste, e por outro lado estados com baixo grau de industrialização, como a região norte (exceto Manaus) (IBGE, 2016).

Independente do setor, as atividades industriais resultam na geração de resíduos que podem representar potenciais impactos ao meio ambiente, à saúde, à qualidade e expectativa de vida. Assim, conhecer o resíduo gerado em uma indústria permite o planejamento do gerenciamento, buscando garantir a curto, médio e longo prazo, a preservação da qualidade do meio ambiente (BRASIL, 2010).

Nesse sentido, as empresas têm reconhecido, seja por iniciativa própria ou movida por forças externas, a importância da busca por alternativas para melhoria de seu

desempenho ambiental (COELHO *et al.*, 2011). Através de várias medidas, como, o tratamento de águas residuais, utilizando processos primários, secundários ou terciários, dependendo da natureza dos poluentes presentes na matriz e mesmo processos que visem ao reúso vem sendo utilizados pelos diversos segmentos industriais (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

3.1.1 Resíduos sólidos da indústria do couro

A indústria de couro (também chamada de curtumes), geralmente produz quantidades consideráveis de resíduos sólidos e efluentes líquidos, gerando preocupações quanto ao seu impacto ambiental, bem como sobre os custos de construção e de operação dos aterros sanitários, que são a maneira mais comum de gerenciar esses resíduos sólidos (YILMAZ *et al.*, 2007; ROMERO-DONDIZ *et al.*, 2016).

Tais resíduos, quando gerados em plantas industriais, contêm altas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio, cromo trivalente (Cr(III)), tanino, sulfato, dentre outros íons (MELLA *et al.*, 2017; CASSANO *et al.*, 2001). Os resíduos da indústria de couro contêm, em geral, compósitos altamente estruturados, cuja organização está intimamente conectada com as fibras de colágeno (de difícil degradação) (BUFALO *et al.*, 2018).

Na indústria do couro, o couro cru é protegido usando sais de cromo. O *Wet-blue*, que é o couro que após a estabilização do bronzeamento cromado é mantido em estado úmido antes das etapas de secagem e acabamento, é um dos resíduos típicos do bronzeamento da indústria do couro (PRIEBE *et al.*, 2016).

Em contrapartida, a indústria de couro está buscando métodos alternativos de eliminação de resíduos ao invés de destiná-los a aterros sanitários, que podem representar entre 17 a 25% do couro cru (MELLA *et al.*, 2017; LAZAROIU *et al.*, 2018). Nesse ensejo, a introdução de tecnologias mais limpas com a reutilização de resíduos, como a produção de biogás e sua utilização para recuperação de energia, pode melhorar o desempenho ambiental dos curtumes (PRIEBE *et al.*, 2016; BUFALO *et al.*, 2018;).

O desafio relacionado ao processamento de resíduos de couro é a conversão/oxidação de Cr(III) para Cr(VI). Os compostos Cr(VI) são mais tóxicos do que

os de Cr(III), devido à sua mobilidade. O Cr(III) pode ser convertido a Cr(VI) sob condições ácidas e na presença de matéria orgânica, pois pode atravessar as membranas celulares e reagir com biomoléculas intracelulares. Em alguns processos biológicos o crescimento biológico é estimulado na concentração de Cr(III) até 15 mg.L⁻¹ (acima do qual é inibido), com doses letais acima de 160 mg.L⁻¹. Para Cr(VI), os efeitos tóxicos aparecem em concentrações acima de 5 mg.L⁻¹, com a dose letal identificada como aproximadamente 80 mg.L⁻¹ (VAIOPOULOU & GIKAS, 2012).

Uma solução é a produção de couro que emprega um nível mínimo de cromo na sua estabilização química (0,33% do teor total de cromo ou 0,97% de Cr₂O₃ em massa) (PRIEBE *et al.*, 2016; MENIKPURA *et al.*, 2013; KANAGARAJ *et al.*, 2015).

Uma outra possibilidade é a utilização, sob monitoramento, dos resíduos da indústria do couro como fonte de nutrientes para áreas cultivadas, proporcionando menor utilização de fertilizantes convencionais e menor acúmulo de resíduos em aterros sanitários, visto que são ricos em nitrogênio (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Essas soluções e práticas de fabricação sustentáveis estão se tornando cada vez mais populares no setor da indústria do couro, como no País de Bangladesh, devido à pressão dos compradores e do mercado global, para o desenvolvimento de práticas sustentáveis de manufatura nas indústrias de couro, assim gerando, benefícios para o desenvolvimento econômico do setor (MOKTADIR *et al.*, 2017).

3.2 Tratamento Biológico de Lixiviado

Dentre os tratamentos, o processo biológico deve ser considerado para qualquer projeto de tratamento de efluentes, visto que existem vantagens com relação aos custos, mas, principalmente, porque os micro-organismos têm uma capacidade excepcional de degradação de matéria orgânica e remoção de nutrientes. Porém, nem sempre esses processos podem ser aplicados unicamente para atingir os padrões mínimos permitidos ao lançamento no corpo receptor, principalmente no que concerne ao lixiviado.

O tratamento biológico é normalmente utilizado quando o lixiviado apresenta uma elevada relação DBO_5/DQO ($>0,5$) (RENOU *et al.*, 2008), que é uma característica de aterro jovem. Já os lixiviados do aterro sanitário de idade elevada, são muito difíceis de serem tratados com os processos biológicos convencionais (AHMED & LAN, 2012).

O lixiviado pode ser tratado por inúmeros processos, com diferentes eficiências e custos, que dependem das tecnologias empregadas. O processo biológico deve ser sempre dotado como parte da planta de tratamento, pois propiciará, possivelmente, uma redução de DQO, DBO_5 , nitrogênio amoniacal e outros. O conjunto de tratamentos aplicado resulta em um efluente menos tóxico para o seu descarte seguro em um corpo hídrico (WEBLER, 2014).

Um das possibilidades que é utilizada atualmente é o co-tratamento em conjunto com sistemas de tratamento de águas residuais urbanas. Entretanto, estudos como de Gomes *et al.* (2009), mostram que muitas vezes as ETARs não suportam o despejo de lixiviados, que apresentam uma alta concentração de matéria orgânica recalcitrante e potencial tóxico muito superior ao do esgoto doméstico. Essa prática de disposição vem sido amplamente empregada no Brasil e em Portugal, como exemplo tem-se o aterro de Seropédica no Rio de Janeiro, Brasil e o Aterro industrial da Empresa Pública Municipal de Ambiente de Felgueiras (EMAFEL), em Portugal

Contudo, o co-tratamento com o esgoto doméstico pode ser interessante em alguns casos, devido ao baixo custo operacional. Um bom exemplo é aplicado em Datansha, na China. Nesse caso, foram realizados experimentos que mostraram que uma proporção ideal de mistura de lixiviado e esgoto era de 1:500, respectivamente. Nessa proporção, em escala piloto, o sistema composto de biorreatores anaeróbio, anóxico e aeróbio apresentaram uma eficiência na remoção de NH_4-N de 96,5%, de DQO de 81,7% e de nitrogênio de 80,9%. Por sua vez, aplicado em escala real (220.000 m^3 /dia), a remoção de NH_4^+-N foi de 92,7%, a de DQO foi de 82,7%, a de nitrogênio foi de 57,1%, e a de fósforo foi de 76,6% (YU; ZHOUA & WANG, 2010).

Processos biológicos também podem ser aplicados como pré-tratamento para outras etapas. O reator batelada sequencial (SBR) apresentou bons resultados, como mostrado em Silva *et al.* (2013) e Moreira *et al.* (2015), com eficiências de 95% de

remoção de nitrogênio total e de 39% de remoção de DQO em Silva *et al.* (2013) e alcalinidade acima de 90% e de COD foi inferior a 34%, restando apenas a fração recalcitrante. Ambos autores recomendam a aplicação do processo biológico como primeira etapa quando se busca utilizar um processo físico-químico *a posteriori*, como coagulação/floculação, Fenton e outros. Nesse caso, a matéria orgânica biodegradável pode ser removida anteriormente, juntamente com o nitrogênio amoniacal e alcalinidade.

Outros autores mostram sucesso na aplicação do processo SBR para remoção de DQO e nitrogênio amoniacal, como Aziz *et al.* (2011). Esses autores realizaram estudos para o tratamento de lixiviado, sem e com a inserção de carvão ativado em pó, obtendo reduções de DQO de 47,1% (de 1.655 para 875 mgO₂.L⁻¹) e 66,1% (de 1.655 para 561 mgO₂.L⁻¹) e nitrogênio amoniacal de 96,9% (de 600 para 18,6 mgO₂.L⁻¹) e 99,7% (de 600 para 2,04 mgO₂.L⁻¹), sem e com carvão ativado, respectivamente, para um lixiviado com DBO₅/DQO de 0,22.

Kheradm, Jashni & Sartaj (2010), mostraram a viabilidade do processo de lodo ativado juntamente com processo anaeróbio, apresentando eficiências, nos três digestores avaliados, de remoção de DQO entre 84 a 94%. Neste caso, os dois primeiros reatores anaeróbios e o último aeróbio apresentaram taxas máximas de redução de DQO de 73%, 19% e 2%, respectivamente. Tais resultados foram obtidos partindo de uma DQO inicial média de 55 gO₂.L⁻¹ com uma relação DBO₅/DQO de 0,89 e TRH de 15, 15 e 5 dias, respectivamente, nos três reatores, mas com uma remoção média de nitrogênio amoniacal entre 48,6-64,7%,

Silva *et al.* (2013), apresentaram em seu estudo que o processo SBR degradou uma fração do carbono orgânico presente em um lixiviado, sendo quase totalmente removido após 24 h de tratamento, com uma constante cinética de 19 mgCOD.h.g⁻¹.SSV⁻¹. O nitrogênio amoniacal foi acumulado em mais de 96% em nitrito, com quase total conversão do nitrogênio amoniacal (98%), reduzindo de 3.876 para 77,52 mg.L⁻¹. Os autores observaram uma ligeira diminuição de 11% na concentração de substâncias húmicas, que foi atribuída principalmente à adsorção no lodo ativado.

O biorreator com membranas (MBR) tem provado ser uma alternativa promissora para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Em recente estudo, Yiting *et al.* (2015), mostraram uma eficiência de remoção de DQO maior que 93% e de nitrogênio amoniacal maior que 97%, em 100 dias de operação utilizando dois tipos de reatores, sendo um biorreator de membrana submersa (S-MBR) e o outro um biorreator de membrana recirculada (MBR-R). Os autores relataram problemas de incrustação, sendo mais pronunciado no reator S-MBR do que no MBR-R.

O acoplamento de processos como MBR e MBBR (reatores de leito móvel com biofilme) também vem como uma forma de reduzir níveis de nitrogênio amoniacal. Canziani *et al.* (2006), mostraram uma boa eficiência nesse acoplamento e obtiveram nitrificação no MBR e desnitrificação em um MBBR posterior.

É preferível adotar processos que visem além da remoção de DQO e nitrogênio amoniacal também de nitrogênio total. Para tanto, um sistema anóxico e aeróbio com MBR para tratamento de lixiviados de aterro apresentou eficiências médias de remoção de DQO, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total de 85,6%, 99,1% e 77,6%, respectivamente, com um lixiviado com DQO variável de 3.156-21.080 mg.L⁻¹, NH₄⁺-N de 1.308-2.835 mg.L⁻¹ (LIU *et al.*, 2018).

Estudos com MBBR na forma conjunta de processos anaeróbio e aeróbio mostraram que este é um processo eficaz e viável na remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal de lixiviado. O estudo de Chen *et al.* (2008), apresentou uma eficiência total de remoção de DQO entre 92 a 95%, onde a contribuição do MBBR anaeróbio na remoção de DQO foi de 80 a 92% e a contribuição do MBBR aeróbio foi de 3 a 12% para DQO e de 97% para o nitrogênio amoniacal.

Contudo, muitos processos que envolvem desnitrificação em aterros, principalmente aterro com idade de operação superior a 5 anos, deve ser adicionado fonte de carbono para favorecer a relação ideal de C/N, necessário para a desnitrificação, como metanol, acetato, etanol, glicerina e outros. Essas fontes de carbono apresentam algumas dificuldades como armazenagem e custo. Nesse contexto, há uma solução que é o uso de líquidos acidogênicos fermentados a partir de resíduos alimentares, no qual, Yan *et al.* (2018), com seu uso obteve uma eficiência de desnitrificação acima de 95% com C/N de

9, com um tempo de retenção hidráulica de 7 h, para um teor de nitrato inicial de 320 mg.L⁻¹ NO₃⁻-N.

3.3 Tratamento físico-químico de lixiviados

O tratamento físico-químico de lixiviados de aterros pode ser dividido entre convencionais e avançados. Aqui serão apresentados, dentre os convencionais, o processo de coagulação/floculação e dentre os avançados, os POAs (processos oxidativos avançados) e os processos eletroquímicos avançados (POEA).

3.3.1 Coagulação e floculação

O processo de coagulação/floculação é amplamente difundido para tratamento de água e efluentes, diante da necessidade de remoção de sólidos em suspensão presentes nas águas captadas dos corpos d'água (águas de abastecimento e processos industriais) e efluentes, favorecendo a remoção de contaminantes e micro-organismos que estão adsorvidos nos mesmos. É uma técnica extremamente simples e amplamente utilizada, que pode ser facilmente inserida para tratar lixiviados (WEBLER, 2014; ZHAO; WEI *et al.*, 2013).

Normalmente, são utilizados coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e outros. Entretanto, hoje se busca coagulantes que apresentem eficiência semelhante aos coagulantes inorgânicos e por sua vez sejam facilmente degradados, por exemplo, o coagulante orgânico a base de tanino ou elementos que se encontrem prontamente disponíveis na natureza como, solo laterítico (SYAFALNI *et al.*, 2012).

Outro fator determinante para a escolha do coagulante é a produção e a decantabilidade do lodo, pois naturalmente o processo gera volumes consideráveis de lodo, resultantes da sedimentação, e pode deixar resíduos dos produtos utilizados solubilizados no efluente.

A Tabela 3.1 apresenta alguns trabalhos que utilizaram a coagulação/floculação no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, destacando o coagulante utilizado, as reduções de DQO, de cor e o pH utilizado. A eficiência de remoção de DQO da coagulação/floculação varia largamente entre 17% e 77% dependendo, principalmente, dos coagulantes, da sua concentração, do pH e dos lixiviados.

Tabela 3.1. Redução de DQO e cor sob diferentes pH com diferentes coagulantes, após a coagulação de lixiviados.

Coagulante	Concentração (mg.L ⁻¹)	pH	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	Cor (mgPtCo.L ⁻¹)
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O (SYAFALNI <i>et al.</i> , 2012)	1.000	4,8	68,9% (de 3.500 para 1.088)	88,9% (de 4.750 para 527)
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (MAHMUD; HOSSAIN; SHAMS, 2012)	15.000	7,0	34% (de 6.600 para 4.356)	66% (de 14.050 para 4.777)
Al ₂ (SO ₄) ₃ .17H ₂ O (MARANON <i>et al.</i> , 2008)	500	6,0	19,9% (de 18.350 para 14.700)	76,7% (de 2.900 para 675)
Solo Laterítico (SYAFALNI <i>et al.</i> , 2012).	2.000	2,0	40% (de 3.500 para 2.100)	61,9% (de 4.750 para 1.809)
FeCl ₃ .6H ₂ O (XIAN LIU <i>et al.</i> , 2012)	10.000	8,0	68,6% (de 10.623 para 3.300)	93,3% (de 284 para 19)
FeCl ₃ .6H ₂ O (VEDRENNE <i>et al.</i> , 2012)	300	3,0	17,8% (de 14680 para 12066)	-
FeCl ₃ .6H ₂ O (MARANON <i>et al.</i> , 2008)	500	3,8	26,4% (de 18.350 para 13.500)	84,0% (de 2.900 para 463)
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O (XIAN LIU <i>et al.</i> , 2012)	12.000	7,5	55,87% (de 10.623 para 4.683)	74,65% (de 284 para 72)
Sulfato poli férrico (XIAN LIU <i>et al.</i> , 2012)	8.000	6,0	56,4% (de 10.623 para 4.633)	63,4% (de 284 para 104)
*Tanfloc SG (TELLES, 2010)	500	5,0	30% (de 4.275 para 2.990)	-
*Tanfloc SL SG (TELLES, 2010)	350	7,0	30% (de 4.275 para 2.985)	-
Al ₂ Cl(OH) ₅ (MARANO <i>et al.</i> , 2008)	4000	8,3	26,4% (de 18.350 para 13.510)	91,2% (de 2.900 para 256)
Poli sulfato férrico (ABOOD <i>et al.</i> , 2014)	1200	5	65,3% (de 2.800 para 971)	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (AMOR <i>et al.</i> , 2015)	2000	6	39% (de 5.700 para 3.477)	-
FeCl ₃ .6H ₂ O (AMOR <i>et al.</i> , 2015)	2000	5	63% (de 5.700 para 2.109)	-
FeCl ₃ (MORADI; GHANBARI, 2014)	1500	7	65% (de 11.280 para 3.948)	80%
FeCl ₃ (ISHAK <i>et al.</i> , 2018)	6600	6	76,9% (de 5.123 para 1.183)	-

*Usados juntamente com polieletrólito catiônico (3,5 e 8 mg.L⁻¹, respectivamente.)

- Não avaliado

Como pode ser observado na Tabela 3.1, existem faixa de valores de pH ideais para diferentes coagulantes. Isso implica que, a depender do lixiviado e do coagulante é necessário elevar ou reduzir o pH. Esse ponto é de suma importância, tanto pela viabilidade do projeto, quanto pelo custo de operação, e ainda, caso ocorra um tratamento combinado, deve-se buscar equilíbrio entre os processos anteriores e posteriores com a

coagulação. Assim, a escolha do coagulante deve ser precedida de sua eficiência e ainda, deve se adaptar a outros processos complementares de tratamento (WEBLER, 2014).

Um exemplo da necessidade de um tratamento primário ocorre quando se utiliza processos fotoquímicos, como UV-C e foto-Fenton. Um lixiviado pode apresentar cor e turbidez, que devem ser removidas antes de um foto-processo. Assim, ao utilizar a radiação UV-C ou foto-Fenton, esta irradiação deverá penetrar através do meio para desencadear a reação de foto-Fenton ou outro processo fotoquímico (VEDRENNE *et al.*, 2012; AMOR *et al.*, 2015).

Outro exemplo é o uso da coagulação/floculação para o processo anterior a um processo com membranas, ou ainda, pode ser empregado para favorecer a remoção de parte das substâncias recalcitrantes, aumentando assim a relação DBO₅/DQO (MORADI & GHANBARI 2014; AMOKRANE & COMEL *et al.*, 1997).

3.3.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são alternativas tecnológicas extremamente eficientes para degradar substâncias orgânicas recalcitrantes e muitas vezes em baixa concentração, pois envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte oxidante, com potencial de oxidação menor apenas que o flúor (BILA; AZEVEDO & DEZOTTI, 2008). A necessidade de remoção eficaz destes contaminantes é imperativa (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

Os POAs têm surgido nos últimos anos como uma prática e, em alguns casos, a solução é de fácil aplicação, como uma barreira para a poluição das fontes de água usadas para abastecimento (GIANNAKISA *et al.*, 2016).

Esses processos podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem reações homogêneas usando H₂O₂, O₃ e/ou luz ultravioleta e os que promovem reações heterogêneas usando óxidos ou metais fotoativos, como dióxido de titânio. Tais processos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos (BILA; AZEVEDO & DEZOTTI, 2008; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

Processos	Homogêneos
Homogêneos	Processos baseados em Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+}$ Fenton like: $H_2O_2 + Fe^{3+}/m^{n+}$ Sono-Fenton: US/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$ Foto-Fenton: UV/ $H_2O_2 + Fe^{2+}$ Eletro-Fenton Sono-eletro-Fenton Foto-eletro-Fenton Sono-Foto-Fenton Processos baseados em O_3 e H_2O_2 O_3 em pH > 7 $O_3 + UV$ $O_3 + H_2O_2$ $O_3 + UV + H_2O_2$ $H_2O_2 + UV$
Heterogêneos	$H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+}/m^{n+}$ - sólido $TiO_2/ZnO/CdS + UV$ $H_2O_2 + Fe^0 /Fe$ (Nanopartículas de Ferro-Zero Valente) $H_2O_2 +$ Nanopartículas de Ferro-Zero Valente imobilizado

Estes processos de oxidação são capazes de produzir produtos biodegradáveis intermediários e mineralizar poluentes de forma eficaz. No entanto, na maioria das indústrias, as tecnologias de tratamento de efluentes utilizadas são as convencionais, que geram efluentes que podem não atender a todos os parâmetros estabelecidos pela legislação vigente, além de não haver padrões de lançamento de muitos poluentes recalcitrantes (POURAN; AZIZ & DAUD *et al.*, 2015). Portanto, os processos de oxidação avançados são uma boa alternativa para degradar tais compostos orgânicos presentes nos mais diversos efluentes (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

A versatilidade do POAs também é reforçada pelo fato de que eles oferecem diferentes maneiras para a produção de radicais hidroxila, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de tratamento (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

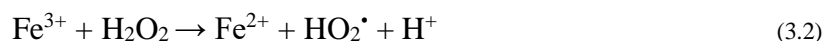
Estes tratamentos permitem a destruição completa dos poluentes e não apenas a transferência de fase como acontece com alguns dos métodos, como carvão ativado ou processos com membranas (CATALAO, 2012). A grande variedade de efluentes industriais significa que diversificações das técnicas devem ser buscadas, adaptando o tratamento para cada situação, tanto quanto possível (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO 2006).

Assim, quando os métodos convencionais não são suficientemente eficazes, rápidos e econômicos na conversão do poluente, é necessário encontrar técnicas alternativas.

3.3.2.1 Fenton

A reação de Fenton foi descoberta por Henry John Horstman Fenton, em 1894, que relatou que o H_2O_2 pode ser ativado por sais ferrosos (Fe^{2+}) para oxidar o ácido tartárico (FENTON, 1894).

O processo Fenton envolve a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) conforme a Equação 3.1. Caso esta reação ocorra em meio ácido, a formação de radicais hidroxila, que deve ser realizada sob pH ótimo entre 2,8-3,0. O sucesso da aplicação do processo advém da sua regeneração e assim melhor eficiência; com a diminuição da introdução de sais de ferro e sua posterior remoção. Também pode ocorrer a reação do Fe^{3+} com H_2O_2 , conforme a Equação 3.2, envolvendo o Fe^{3+} , produzindo hidroperóxido ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) e a partir disso, ocorre a regeneração do Fe^{2+} (BRILLAS; SIRE'S & OTURAN, 2009, MALATO *et al.*, 2009, VILAR *et al.*, 2012).



O radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) apresenta um baixo poder de oxidação, comparado com o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e velocidade de reação menor que a reação da Equação 3.1. Sendo assim, é preferível a redução do Fe^{3+} para gerar Fe^{2+} , pela Equação 3.3 (BRILLAS; SIRE'S & OTURAN, 2009).



Moreira (2016), pondera que algumas das principais desvantagens do processo Fenton são:

(i) o custo e os riscos associados com o fornecimento, armazenamento e transporte de H_2O_2 ;

(ii) a utilização de grandes quantidades de ferro, produzindo ainda mais a formação de lodos de ferro, que deve ser removido e adequadamente tratado/disposto no final do tratamento;

(iii) a operação, em pH ácido, necessita de acidificação e subsequente neutralização.

Para o controle do processo deve haver o controle permanente de pontos ótimos nos aspectos de pH, concentração de peróxido, íons ferro e temperatura. Visto que, ao estabelecer tais critérios, evitam-se gastos de reagentes e energia, que podem ser desnecessários, e que podem variar entre diversos efluentes.

Com relação ao pH, Brillas, Sire's & Oturan (2009), mostraram que o pH ótimo está entre 2,8-3,0 e se o pH for maior que 5,0 ocorre a precipitação do Fe (III) na forma de $Fe(OH)_3$, diminuindo a quantidade de catalisador na solução conforme observado por Babuponnusami & Muthukumar (2013).

A relação entre as quantidades de H_2O_2 e de ferro é um fator essencial, visto que, em grandes quantidades, o peróxido de hidrogênio captura radicais hidroxila gerados, assim, a dose de H_2O_2 e de ferro devem ser ajustadas de tal maneira que não haja prejuízos no processo (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2013).

Um inconveniente com relação a utilização do ferro são as normativas vigentes. De acordo com as diretrizes da União Europeia (UE) é determinado um limite de 2 mg.L^{-1} para o descarte direto de águas residuais no meio ambiente. No Brasil, a Resolução 430 (Brasil, 2011) permite o lançamento de até 15 mg.L^{-1} de ferro dissolvido. Dessa maneira, todo o ferro acima deste limite deve ser posteriormente eliminado antes do descarte.

O processo Fenton tem sido aplicado ao tratamento de uma gama de efluentes de difícil degradação por processos biológicos, considerados recalcitrantes, como lixiviados de aterros sanitários (HE *et al.*, 2015; GUPTA *et al.*; AMOR *et al.*, 2016; MORADI & GHANBARI, 2014), efluentes de curtume (WANG *et al.*, 2014; SCHRANK *et al.*, 2005)

e efluentes têxteis (LIN *et al.*, 2016; LIN & LO, 1997). Sua aplicação vem mostrando ser muito eficiente, como será descrita a seguir.

Schrank *et al.* (2005), utilizaram o processo Fenton em efluente de curtume pré tratado pelo processo de coagulação/floculação com sulfato de alumínio, com concentrações de peróxido variando de 100 a 500 mg.L⁻¹ e Fe²⁺ entre 50 a 240 mg.L⁻¹. Tais experimentos apresentaram eficiência de redução de COT de 49% (de 45 para 23 mg.L⁻¹) e DQO de 48% (de 130 para 67 mgO₂.L⁻¹), sob pH 3,5 e tempo de 2 h, com 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg.L⁻¹ de Fe²⁺.

Wang *et al.* (2014), utilizaram o processo Fenton em efluentes de curtume, porém com um pré tratamento composto por uma coagulação química com a adição de sulfato ferroso e poliacrilamida (PAM), para remoção de partículas coloidais, COD, sulfeto e uma posterior degradação biológica. Foi utilizado o processo Fenton, no qual foi removido 55,9% de COD, em pH inicial 4,0, a dosagem de H₂O₂ de 14,0 mM, H₂O₂:Fe²⁺ de 10,6 e tempo de reação de 3 h.

Amor *et al.* (2015), realizaram estudos com lixiviados de aterros municipais, empregando o processo Fenton com e sem pré-tratamento por coagulação. Sem o processo de coagulação houve redução de DQO de 63% (de 5.700 para 2.100 mgO₂.L⁻¹), em pH 3, 6 h de reação, 113 mM de H₂O₂ e 20 mg.Fe³⁺.L⁻¹. Já no processo Fenton (com consumo de H₂O₂ de 96 mM) posterior a coagulação, a eficiência global de remoção de DQO chegou a 89% (de 5.700 para 620 mgO₂.L⁻¹), na qual a coagulação representou 63% da redução de DQO, sendo utilizado FeCl₃ a 2 g.L⁻¹.

He *et al.* (2015), estudaram o tratamento do concentrado de um lixiviado por membranas (ultra filtração e nano filtração). O processo Fenton foi aplicado sob diferentes concentrações de Fe²⁺ (de 100 a 1.000 mgFe²⁺.L⁻¹), pHs (2 a 6,5), relações molares de Fe:H₂O₂ (1 a 15) e tempos de reação (20 a 200 min). O melhor resultado obtido, conforme os autores, foi o de concentração de 400 mgFe²⁺, pH 3, H₂O₂:Fe²⁺ por volta de 9 e o tempo de 2 h. Nesse caso, houve a remoção próxima a 50% de DQO e aumento da relação DQO/DBO₅ de 0,12 para valores acima de 0,4, sendo que antes do processo Fenton, o lixiviado apresentava DQO e DBO₅ de 3.060 mgO₂.L⁻¹ e 288 mgO₂.L⁻¹, respectivamente.

Gupta *et al.* (2014), aplicaram o Fenton como polimento de um lixiviado para propiciar a aplicação do processo UV posteriormente. Foi constatada uma eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) acima dos 70% entre o pH 3 a 5, com ponto ótimo no pH 4. O COT inicial era de 551,2 mg, após 30 min de reação e H_2O_2 : Fe^{2+} na proporção molar de 2,4 os valores de COD foram abaixo de 180 mg.

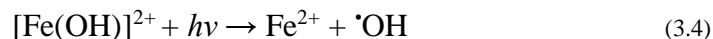
Moradi & Ghanbari (2014), aplicaram o processo Fenton com objetivo de aumentar a biodegradabilidade de um lixiviado de aterro. Inicialmente, foi realizada a aplicação do processo de coagulação/floculação. Em seguida, aplicaram o processo Fenton, o qual apresentou 74,7% de redução de DQO, com 10 mM de íons de ferro, 45 mM de H_2O_2 , tempo de reação de 80 min e pH 3. Observou-se um aumento da biodegradabilidade (DBO_5/DQO) de 0,11 do bruto para 0,24 após coagulação/floculação e para 0,4 após o processo Fenton.

O processo de Fenton ganhou considerável interesse por sua aplicação no tratamento de efluentes, principalmente aqueles recalcitrantes. No entanto, a remoção de lodo que é gerado durante o processo e do residual de ferro que permanece em meio aquoso torna este método complexo e antieconômico, porém estas limitações podem ser superadas em certa medida pela utilização de catalisadores heterogêneos, pois a sua eficácia é mantida mesmo em diferentes valores de pH (POURAN; AZIZ & DAUD *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2018).

3.3.2.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é uma evolução do Fenton, pois se inicia a partir do Fenton de acordo com a Equação 3.1. No entanto, no foto-Fenton o processo se dá a partir das espécies de ferro hidrolisado, em um pH entre 2,8 a 3,5, que é fotoativo sobre a ação da luz e podem ser utilizados UVA ($\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$), UVB ($\lambda = 285\text{-}315\text{ nm}$) e UVC ($\lambda < 285\text{ nm}$). Neste processo, há a regeneração do Fe^{2+} juntamente com a radical hidroxila, de acordo com a Equação 3.4. Este processo pode ainda ser realizado com radiação solar, sendo este ambientalmente e economicamente mais viável (BRILLAS; SIRE'S & OTURAN, 2009).

Um estudo pioneiro que apresentou o processo foto-Fenton foi o de Zepp, Hoigne & Juerg (1992). Os autores aplicaram uma irradiação luminosa no meio reacional de um processo de Fenton.



Segundo Brillas, Sire's & Touram (2009), a radiação a ser aplicada no processo foto-Fenton também pode oxidar outros compostos gerados, além de promover a geração do radical hidroxila, no entanto a radiação acima de 600 nm não tem qualquer efeito. Já a radiação com comprimento de onda inferior a 310 nm, pode levar a produção direta do radical hidroxila pela quebra da molécula de peróxido, que se encontra no meio reacional do foto-Fenton, Equação 3.5.



Além disso, o processo foto-Fenton utilizando a luz solar ou artificial, tem efeitos positivos na inativação de micro-organismos de águas de corpos hídricos poluídos para o consumo humano e/ou para fins de irrigação (POURAN; AZIZ & DAUD, 2015).

O processo foto-Fenton, por utilizar o Fe^{3+} , ao invés do Fe^{2+} para a reação, pode ser realizado utilizando-se o FeCl_3 , por exemplo. No entanto, Vilar et al. (2012), obtiveram uma remoção 34% menor de COT, quando foi utilizado o foto-Fenton (FeCl_3) em relação ao processo foto-Fenton (FeSO_4) para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário domiciliar.

Pouran, Aziz & Daud (2015), através da revisão de 28 trabalhos, com diferentes efluentes, relatam que o pH médio utilizado foi de 3,1 com um desvio padrão de $\pm 0,40$, sendo que em aproximadamente 80% dos casos, o pH foi ≤ 3 . Nesse aspecto, o processo de foto-Fenton homogêneo requer a manutenção do ferro dissolvido ao longo da reação. Por isso, a acidificação é necessária e é frequentemente uma das suas principais limitações.

Silva *et al.* (2015), desenvolveram um estudo completo com um lixiviado de aterros urbanos. Foram avaliados com diferentes concentrações de H_2O_2 (0-180 mM), pH (2,0-3,6), de concentrações de ferro (20-100 mg.L^{-1}) e de radiação (0-40 kJ.L^{-1}) para um lixiviado com COD inicial de 860 mg.L^{-1} . Os resultados mostraram que a melhor combinação foi pH de 2,8, $T = 30^\circ\text{C}$, $I = 40 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ e com concentração de ferro de 60 mg.L^{-1} , onde obtiveram remoções de COD entre 72,7% com consumo de 149 mM de H_2O_2 .

Vilar *et al.* (2012), em um estudo semelhante obtiveram como melhor concentração 80 mg.L^{-1} de Fe^{2+} com remoção de COD perto de 80%, Contudo, a concentração de ferro ótima depende essencialmente da fonte de luz, configuração e, dimensões do foto-reator e do tipo de efluente.

O processo foto-Fenton foi aplicado a uma infinidade de efluentes, especialmente aqueles de difícil degradação por processos biológicos, considerados recalcitrantes, como lixiviados de aterros sanitários (HERMOSILLA *et al.*, 2009; VILAR *et al.*, 2011; VEDRENNE *et al.*, 2012; VILAR *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2015), as águas residuais cítricas (GUZMÁN *et al.*, 2016), contendo herbicida 2,4-D (CONTE *et al.*, 2016) e outras águas residuais.

Outra aplicação para o foto-Fenton é a inativação de micro-organismos, mesmo sob pH neutro ou próximo a ele. Giannakis *et al.* (2016), mostraram que a inativação de *Saccharomyces cerevisiae* de 99% com foto-Fenton.

Guzmán *et al.* (2016), estudaram o tratamento com foto-Fenton de um efluente da produção de suco cítrico (pH natural 3,8-4,5, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 15.937 \text{ mg.L}^{-1}$, 510 mg.L^{-1} de Fe^{3+} e tempo de reação de 30 min), que resultou em uma remoção de 77% da DQO (de 10.000 para 2.300 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$) e 53% do COD (de 4.218-4.260 para 1.898-1.917 mgC.L^{-1}). O ferro total dissolvido, após o tratamento, foi de 287,4 mg.L^{-1} , menor do que a concentração inicial utilizada (510 mg.L^{-1}) decorrente do aumento na formação de complexos estáveis orgânicos e o Fe (III), com uma conseqüentemente aumento da cor e condutividade.

Em outro estudo, Hermosilla, Huang & Pao (2009), compararam Fenton com foto-Fenton, onde a luz UV foi aplicada ao meio reacional de um processo de Fenton

convencional, sob uma concentração do reagente ótima estabelecida. As condições estabelecidas foram: $[Fe^{2+}] = 0,05$ M, $[H_2O_2] = 0,075$ M, $pH = 2,5$ e $T = 25^\circ C$. Os resultados não mostraram nenhuma melhoria significativa nas remoções de DQO e COT quando da aplicação de luz UV em relação ao processo de Fenton convencional. As remoções observadas foram de ~78% de DQO (de 2.072 para 456 $mgO_2.L^{-1}$) e ~80% do COT (de 769 para 154 $mgC.L^{-1}$). Segundo os autores, isso pode ser atribuído ao rápido consumo de H_2O_2 ao longo de alguns minutos de reação Fenton.

3.3.3 Processos Eletroquímicos

A oxidação eletroquímica é realizada pela ação de oxidantes fortes, com a eletrogeração do oxidante *in situ*. Os principais processos eletroquímicos para tratamento de efluentes são oxidação anódica, eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton, sonoeletro-Fenton, processo eletroquímico de peroxidação (ECP), Fenton anódico e outros.

A degradação de poluentes por via eletroquímica direta tem sido investigada com foco no tratamento de efluentes desde o final dos anos 80, usando distintos materiais anódicos para a oxidação de diversos poluentes orgânicos dissolvidos em água. Contudo, muitas matrizes aquosas complexas não apresentam mineralização através da reação anódica. Nesses casos são preferíveis processos eletroquímicos oxidativos avançados (POEA) ou POAs que se baseiam na geração dos radicais $\cdot OH$, sendo que nos POEA os radicais $\cdot OH$ ficam adsorvidos na superfície do eletrodo para degradar os componentes que foram adsorvidos da matriz aquosa (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

A vantagem inerente ao POEA é a sua compatibilidade ambiental, devido ao fato de o reagente principal ser o eletrodo, um “reagente limpo”, não sendo necessário transporte de reagentes como peróxido, sais de ferros e outros (JÜTTNER *et al.*, 2000).

Quando um poluente é tóxico, a conversão eletroquímica transforma esse composto orgânico em uma variedade de subprodutos, que em geral, ainda necessita de um posterior tratamento biológico. A degradação eletroquímica completa de um poluente produz água, CO_2 e sais inorgânicos. No entanto, a viabilidade do processo depende de três parâmetros: (1) a geração de radicais na solução ou fisicamente adsorvidos, (2) a

natureza do material anódico e (3) o processo de competição com a reação de evolução de oxigênio (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

Vários têm sido os materiais de ânodo testados nos últimos anos, mas o material que tem se revelado mais promissor é sem dúvida o anodo de diamante dopado com boro (DDB) (a aplicação da dopagem com boro é utilizada para aumentar a condutividade do diamante) (ALFARO *et al.*, 2006).

Além da geração dos radicais pelo anodo DDB, pode ser utilizado também para ativar o persulfato para gerar radicais sulfato, como demonstrado por Bu; Zhu & Zhou (2018). Esses autores estudaram essas reações para degradação da atrazina (ATZ) sob a ação do DDB e $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (Figura 3.1), no qual com a inserção do persulfato obteve melhora na eficiência de 36,3% para 78.2%. Além do aumento da eficiência, a aplicação do persulfato pode diminuir significativamente a necessidade de se adicionar um eletrólito nos processos de oxidação eletroquímica baseados em anodo DDB, no qual normalmente é utilizado Na_2SO_4 ou NaCl .

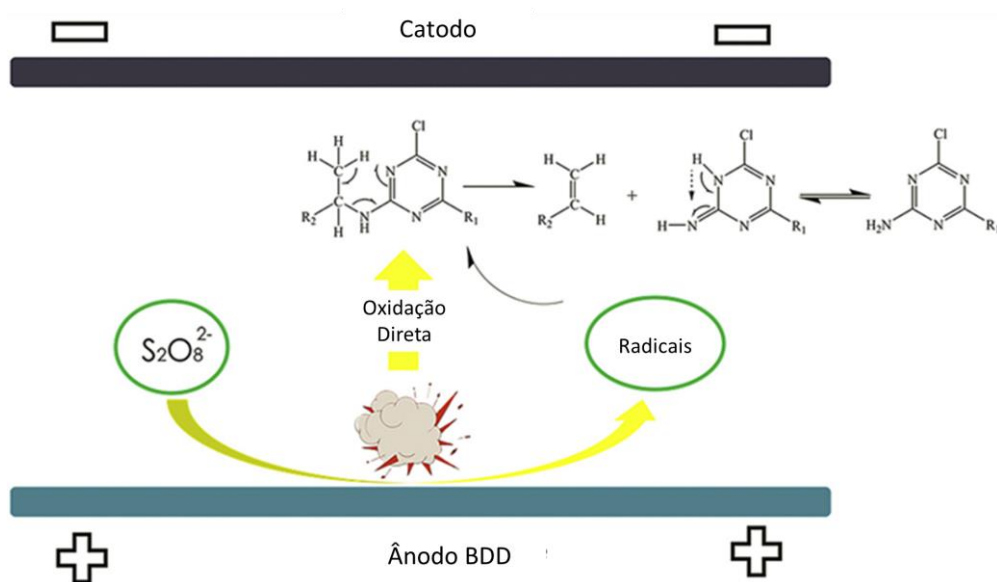


Figura 3.1. Esquema dos possíveis caminhos da degradação da atrazina em um sistema DDB e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Adaptado de BU; ZHU & ZHOU, 2018).

3.3.3.1 Oxidação anódica (AO)

A oxidação anódica pode ocorrer em duas formas, a oxidação anódica direta ou indireta, por intermédio de espécies eletroativas oxidantes formadas no ânodo, conforme a Figura 3.2. Existem diversos fatores que alteram a eficiência, principalmente, a densidade da corrente (J), o pH e a concentração de cloreto ou outros eletrólitos.

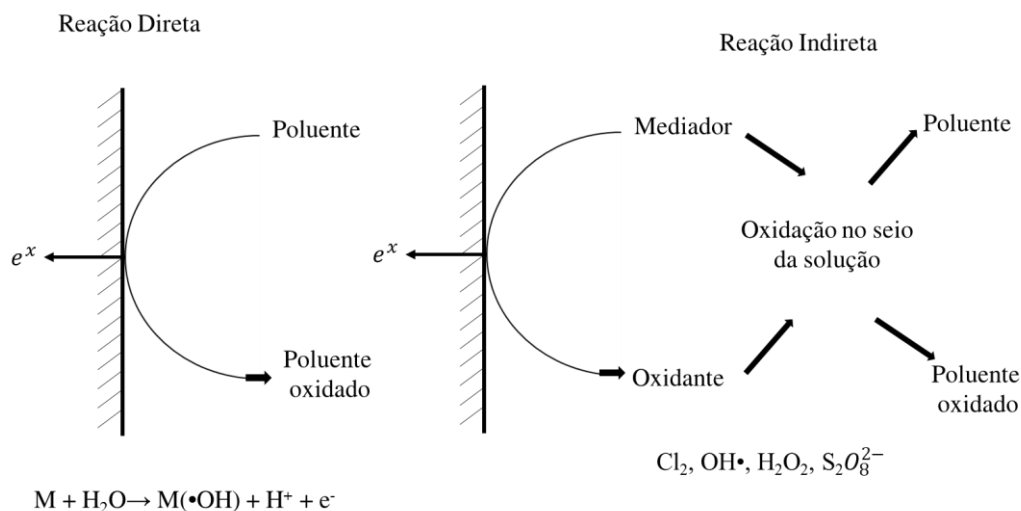
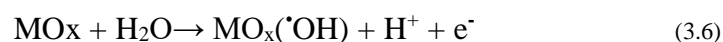


Figura 3.2. Oxidação eletroquímica de poluentes por oxidação (a) direta e (b) indireta (Adaptado de RAJESHWAR et al., 1997).

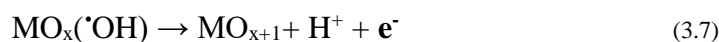
A oxidação eletroquímica de poluentes pode ocorrer diretamente em anodos através da geração de "oxigênio ativo" fisicamente adsorvido (radicais hidroxila adsorvidos) ou quimicamente adsorvido. Este processo é normalmente chamado de "oxidação anódica" ou "oxidação direta". A oxidação anódica foi descrita por Comninellis em 1994 como a destruição completa do substrato orgânico ou sua conversão seletiva em produtos de oxidação. A oxidação anódica não requer a adição de grandes quantidades de produtos químicos em águas residuais ou a alimentação de O_2 para os cátodos, não há tendência para produzir poluição secundária (como lodos) e poucos equipamentos são necessários (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO 2006).

Comninellis (1994), apresenta a reação desencadeada no anodo, em que no primeiro passo, H_2O em solução ácida ou alcalina, produz radicais hidroxila adsorvidos de acordo com a Equação 3.6.

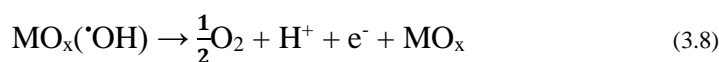


Num segundo passo, os radicais hidroxila adsorvidos podem interagir com o oxigênio já presente no anodo com possível transição de oxigênio do radical hidroxila

adsorvido à estrutura do ânodo, formando o óxido MO_{x+1} , conforme Equação 3.7 (COMNINELLIS, 1994).



Assim, pode-se considerar que na superfície do ânodo podem estar presentes dois estados de "oxigênio ativo": (i) fisicamente e (ii) quimicamente adsorvidos. Na ausência de quaisquer compostos orgânicos oxidáveis, o fisicamente e quimicamente "oxigênio ativo" adsorvido pode ser transformado em oxigênio de acordo com as Equações 3.8 e 3.9 (COMNINELLIS, 1994).



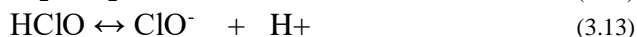
O elemento principal do processo é o anodo, o qual pode ser de aço inoxidável, carbono vítreo, Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, fibras de carbono, MnO₂, Pt/carbono, carbono poroso, feltro e reticulados de carbono vítreo, mais Pt, PbO₂, IrO₂, SnO₂, e filmes de diamante condutores, sendo estes os anodos mais estudados (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006). Outro importante ponto para o anodo é a oxidação direta, nesse caso duas propriedades principais são necessárias para um anodo adequado: alto potencial de produção de oxigênio e estabilidade à corrosão (JÜTTNER *et al.*, 2000).

O DDB representa um material de anodo atraente para a degradação de poluentes refratários, tais como nitrogênio amoniacal, cianeto, fenol, anilina, corantes, surfactantes, álcoois, e muitos outros compostos ((MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006, ZHOU *et al.*, 2016).

Além disso, o peróxido, o reagente Fenton, Cl₂, hipoclorito, peroxodissulfato e ozônio são oxidantes que também podem ser produzidos por via eletroquímica. O cloro e/ou hipoclorito gerados anodicamente podem ser utilizados para oxidar poluentes. Estes oxidantes reagem com os substratos orgânicos, levando eventualmente à sua conversão completa em CO₂, H₂O e outros componentes inorgânicos (JÜTTNER *et al.*, 2000; MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

No processo de reação indireta, existe a possibilidade de introduzir ou usar um componente do próprio efluente para um efeito sinérgico, por exemplo, como a presença de Cl^- em águas residuais ou da adição de íons cloreto no eletrólito, proporcionando um aumento na eficiência de remoção de poluentes. A degradação completa dos poluentes pode ser alcançada devido à participação de cloro ativo, sob a forma de cloro ($E^0 = 1,358$ V), ácido hipocloroso ($E^0=1,63$ V) e hipoclorito ($E^0 = 0,90$ V) (MARTÍNEZ-HUITLE & FERRO, 2006).

O mecanismo proposto na eletrogeração de cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito a partir de uma solução contendo íons cloreto envolve as Equações 3.10 a 13 (HERNLEM, 2005).



A prevalência relativa de Cl_2 , HOCl e espécies OCl^- é dependente do pH. Todas estas possíveis formas são geralmente referidas por "cloro livre". Com o pH 5, mais de 99% do cloro ativo será HOCl e, com o pH 10, mais de 99% será OCl^- (HERNLEM, 2005; FENG *et al.*, 2007).

No entanto, há um problema que é a geração de compostos orgâno-clorados. Anglada *et al.* (2011), realizaram um tratamento eletroquímico de um lixiviado de aterro sanitário doméstico com o anodo DDB e observaram que o clorofórmio foi o principal composto formado, representando, em média, 55% da concentração total de compostos orgânicos clorados detectados. Haloacetonitrilas, nomeadamente DCAN (dicloroacetonitrila) e BCAN (bromocloroacetonitrila), também foram formadas em concentrações elevadas e constituíram 19 e 25% da concentração total de compostos organoclorados. No caso do PCE (tetracloroetileno), do TCE (tricloroetileno) e do TCAN (tricloroacetonitrila), esses foram detectados em níveis abaixo do limite de quantificação do método utilizado ($0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

A influência do material anódico e a densidade de corrente (J) sobre a tendência de reação foi também avaliada. Observou-se que foi necessário uma densidade mínima de corrente de 5 mA.cm^{-2} para uma boa eficiência do processo (RAFFAELLO *et al.*, 1998).

O pH ácido pode diminuir a concentração de íons que são efetivos sequestrantes $\cdot\text{OH}$, como os carbonatos, aumentando assim a remoção de DQO. Tal comportamento pode ser devido a uma diminuição da concentração de íons de CO_3^{2-} e HCO_3^- , sempre presentes no lixiviado. Estes íons podem reagir com $\cdot\text{OH}$ mais rapidamente do que com os compostos orgânicos, de modo que a remoção prévia de carbonato de um lixiviado pode ser vantajosa (RAFFAELLO *et al.*, 1998; ZHOU *et al.*, 2016).

Anglada *et al.* (2011), evidencia que em anodos de DDB, a oxidação de substâncias orgânicas ocorra principalmente por oxidação pelo $\cdot\text{OH}$, enquanto a oxidação do nitrogênio amoniacal ocorre por oxidação indireta por meio de cloro ativo eletrogerado, onde sua eficiência é fortemente dependente do pH, onde é preferível pH 5 no qual o HOCl é predominante. Como o valor inicial do pH do lixiviado de aterro é tipicamente alcalino, OCl^- são esperados para ser a espécie predominante.

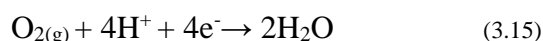
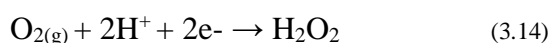
Fernandes *et al.* (2012), realizaram o tratamento eletroquímico de um lixiviado pré-tratado biologicamente utilizando um DDB e densidades de corrente entre 50 e 500 A.m^{-2} . O tratamento mostrou que a remoção de COD aumenta com a densidade da corrente aplicada, alcançando 44% (de 5.800 para 3.828 mgC.L^{-1}), após 6 h de eletrólise, com uma J aplicada de 500 A.m^{-2} .

Um tópico abordado foi a possibilidade de diluição de águas residuais para a aplicação de oxidação anódica. Fernandes *et al.* (2012), utilizaram diluições entre 1:1 a 1:16 e observaram que a diluição na proporção 1:1, resultou em uma remoção de COD de 27% (de 5.800 para 4.234 mgC.L^{-1}) e na proporção 1:8, foi obtida uma remoção de COD de 88% (de 680 para 80 mgC.L^{-1}). Os valores de DQO ficaram abaixo do limite legal português para descarte (150 $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$), com a utilização do DDB Diachem® ânodo.

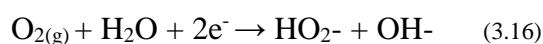
Zhou *et al.* (2016), estudaram a oxidação eletroquímica com anodo DDB/Nb para o tratamento de concentrados de lixiviados por membranas e obtiveram as melhores condições com a J de 50 mA.cm⁻², pH 5,16 (natural), e velocidade do fluxo de lixiviado, de 6 L.h⁻¹. Nestas condições ocorreu 87,5% de redução de DQO (de 3.778 para 472 mgO₂.L⁻¹) e 74,06% de remoção de N-NH₄ (de 791 para 205 mg.L⁻¹), após 6 h de tratamento, com o consumo específico de energia de 223,2 kWh.m⁻³. No entanto, em pH 7 houve uma ligeira diminuição em relação ao pH 5,16, sendo os resultados de 65,02% e 49,85% de redução da DQO e N-NH₄, respectivamente. Logo, a condição ácida favoreceu a remoção de DQO e N-NH₄, e pode ser atribuída ao efeito do pH sobre a formação de radicais hidroxila.

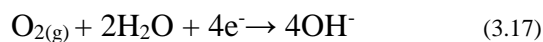
Há uma crescente demanda por processos químicos verdes utilizando catalisadores de alta eficiência e rotas de reação curtas. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é uma das mais importantes *commodities* verdes, que é amplamente aplicada na indústria (OUYANG *et al.*, 2015). A abordagem eletroquímica tem a vantagem de realizar a redução de O₂ e a oxidação de H₂ em duas células separadas, evitando assim o contato entre os dois reagentes e tornando o processo intrinsecamente seguro, em comparação com a reação direta de H₂ com O₂ (SHENG *et al.*, 2015).

H₂O₂ pode ser produzido continuamente em uma solução aquosa ácida contida numa célula eletrolítica a partir da redução de dois elétrons e oxigênio gasoso, diretamente injetado como gás puro ou bolhas de ar, por meio da Equação 3.14. Essa reação ocorre mais facilmente, do que a sua redução por quatro elétrons levando a água, conforme a Equação 3.15.



Em soluções alcalinas, o gás oxigênio é reduzido a íon hidroperóxido (HO₂⁻), a base conjugada de H₂O₂, através de Equação 3.16, que também é favorecida em relação a sua transformação completa utilizando quatro elétrons por cada íon hidróxido formado, conforme a Equação 3.17.





O oxigênio sob forma de gás é inicialmente dissolvido na fase aquosa e depois transferido para a superfície do catodo, onde é reduzido a peróxido de hidrogênio. Isso dependerá de fatores como a configuração da célula, as propriedades de catodo e condições operacionais (BRILLAS *et al.*, 2009). A eficiência de corrente (%) para a produção de H₂O₂ é calculada a partir da Equação 3.18.

$$\text{CE} = \frac{nFc(\text{H}_2\text{O}_2)V}{1000M(\text{H}_2\text{O}_2)Q} \times 100 \quad (3.18)$$

onde **n** representa o número estequiométrico de elétrons transferidos na Equação 3.19, **F** é a constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹), **c** (H₂O₂) é a concentração acumulada de H₂O₂ (mg.L⁻¹), **V** é o volume da solução tratada (L), 1000 é um fator de conversão, **M** (H₂O₂) é a massa molar de H₂O₂ (34 g.mol⁻¹), e **Q** energia consumida durante a eletrólise (BRILLAS *et al.*, 2009).

Os eletrodos de carbono produzem H₂O₂ a partir da redução de O₂. O carbono não é tóxico, diferentemente do mercúrio, e apresenta uma alta sobretensão para a evolução H₂ e baixa atividade catalítica para a decomposição de H₂O₂, juntamente com boa estabilidade relativa, condutividade e resistência química (BRILLAS *et al.*, 2009).

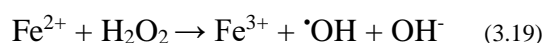
Moreira *et al.*, (2014), analisaram a produção de H₂O₂ usando a célula de ar-difusão DDB por 360 min, a uma taxa de fluxo de 40 L.h⁻¹ e um volume de 1250 mL para diversas densidades de corrente, 2,5, 5, 10, 50, 100 e 150 mA.cm⁻², produzindo as concentrações crescentes de peróxido de 41, 86, 156, 760, 1420 e 2121 mg.L⁻¹. Juntamente com a aplicação de 7,0 g de Na₂SO₄, pH 3,0, 20°C com um ânodo de 10 cm² DDB e catodo de difusão de 10 cm² de carbono-PTFE.

3.3.3.2 Eletro-Fenton

POEA com base na reação de Fenton são tecnologias para remediação de diversos efluentes. Durante a última década, eles têm apresentado um desenvolvimento significativo, mostrando grande eficácia para a descontaminação de águas residuais poluídas com pesticidas tóxicos e persistentes, corantes orgânicos, medicamentos e produtos para cuidados pessoais e uma grande gama de poluentes industriais (BRILLAS

et al., 2009). Para ultrapassar algumas desvantagens e aumentar a eficiência de remoção de poluentes, POEA baseados na reação de Fenton foram desenvolvidos (MOREIRA, 2016).

O processo Eletro-Fenton (EF) baseia-se na eletrogeração contínua de H₂O₂ em um catodo adequado alimentado com O₂ ou ar, juntamente com a adição de um catalisador de ferro na solução a ser tratada para produzir oxidante $\cdot\text{OH}$ em grandes quantidades através da reação de Fenton (Equação 3.19) (BRILLAS *et al.*, 2009).



No EF e demais tecnologias relacionadas, o Fe³⁺ solúvel pode ser catodicamente reduzido a Fe²⁺ por meio de reação apresentada na Equação 3.20, a qual é conhecida como catálise eletroquímica, com o E° = 0,77 V.

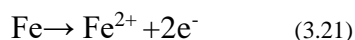


A regeneração rápida de Fe²⁺ pela reação apresentada na Equação 3.20 acelera a produção de $\cdot\text{OH}$ a partir da reação de Fenton, apresentada na Equação 3.19. O processo EF utiliza três ou dois eletrodos colocados em células eletrolíticas, nas quais o H₂O₂ é continuamente gerado eletricamente no catodo, no meio alimentado com O₂ ou ar atmosférico a partir da Equação 3.14. Os materiais catódicos, como grafite e feltro de carbono são tipicamente empregados. Materiais de anodo como platina, óxidos de metal, e o DDB são geralmente preferidos (BRILLAS *et al.*, 2009).

Quando uma célula não dividida é usada, o processo de EF também conta com espécies reativas de oxigênio produzidos no anodo, principalmente M ($\cdot\text{OH}$). Neste contexto, a utilização do anodo DDB aumenta significativamente o poder de oxidação do EF (MOREIRA, 2016).

EF também pode ser realizado com Fe²⁺ a partir de um anodo de sacrifício de ferro, de acordo com a Equação 3.21. Durante este processo, os poluentes são oxidados

pelo ataque pelo $\cdot\text{OH}$ na solução e a sua coagulação também pode ter lugar através da formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a depender do pH (MOREIRA, 2016).



SRUTHI *et al.*, 2018, em um estudo aplicado ao lixiviado de aterro estabilizado com uma DQO inicial de $6.160 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando eletro-Fenton com eletrodos de grafite de 25 cm^2 , obtiveram 87,5% de remoção de DQO, com condições experimentais de pH 3, 4 V, $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador, 90 min de reação, a razão DBO_5/DQO passou de 0,03 para 0,52. Assim, o processo biológico pode ser recomendado para a remoção de poluentes remanescentes no lixiviado.

Em outro estudo, para tratamento do lixiviado de aterro estabilizado, o processo Eletro-Fenton heterogêneo produziu 82% de remoção de DQO a pH 2 (DQO inicial de $7.184 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), dosagem de catalisador de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, voltagem 5 V, área do eletrodo 25 cm^2 de TiO_2/Ti e grafite como anodo e catodo, respectivamente. O Processo EF quando combinado com o tratamento biológico resultou em uma remoção total de COD de 97%, reduzindo a DQO final para $192 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (BAIJU *et al.*, 2018).

Outra possibilidade de aplicação do eletro-Fenton é o tratamento do concentrado de osmose inversa aplicada a um lixiviado de aterro sanitário. No entanto, o pH alcalino desse lixiviado (7,5 a 9) pode ser um empecilho à aplicação do eletro-Fenton, visto o pH ideal é em geral entre 2,8-3, de forma que a acidificação é necessária. Mesmo com essa dificuldade o processo é viável para o tratamento conforme Fernandes *et al.* (2017), que obteve remoção de 40% da DQO do lixiviado após 8 h de tratamento em pH 3, utilizando um catodo de feltro grafite de 110 cm^2 e um eletrodo DDB, com 20 cm^2 , como anodo e uma concentração de ferro de $61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos, assim como a descrição das unidades experimentais, equipamentos

utilizados e as condições operacionais empregadas nos testes de tratabilidade. Além disso, uma descrição das metodologias analíticas utilizadas é apresentada.

4.1 Área de estudo

O lixiviado foi coletado no aterro sanitário de resíduos da indústria do couro em Portugal em recipientes fechados e foram armazenados a temperatura ambiente.

O aterro industrial apresenta uma produção média de lixiviado em torno de 27-33 m³ dia⁻¹. Inicialmente, foi implantado no aterro industrial um sistema de tratamento composto por: Lagoa de equalização; Tratamento físico-químico (filtro de tela + tanque de mistura rápida + tanque de floculação + pontos de dosagem de reagentes); Lagoa de nitrificação; Lagoa de desnitrificação; Decantador e Espessador gravítico. Contudo, no período de elaboração desse trabalho tal sistema estava desativado, sendo realizado diariamente, o transporte do lixiviado para uma estação de tratamento de esgoto, para ser tratado juntamente com esgoto doméstico.

O aterro industrial está autorizado a receber exclusivamente os resíduos não perigosos resultantes das indústrias de calçados. Dentre eles, resíduos de pele curtida (aparas azuis, surragem, poeiras) contendo cromo, resíduos da confecção e acabamentos, resíduos de materiais compósitos (têxteis impregnados, elastômeros, plastificantes) e outros. O aterro teve o início de sua operação em 2001 e apresenta 4 células, com um volume total de 132.126 m³.

4.2 Caracterização do lixiviado

A caracterização do lixiviado foi realizada no Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por meio dos seguintes parâmetros: DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺), nitrito (N-NO₂⁻), nitrato (N-NO₃⁻), nitrogênio total (N), metais, carbono orgânico dissolvido (COD), potencial hidrogeniônico (pH), cor, condutividade, sólidos suspensos

totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), alcalinidade, turbidez, ferro dissolvido, cloro ativo, sulfato, fósforo total e substância húmicas.

4.2.1 Métodos analíticos

4.2.1.1 Demanda Química de Oxigênio

A DQO foi determinada segundo a metodologia descrita no AWWA (APHA, 2005) denominada método colorimétrico – 5220B. A sua digestão foi efetuada em um termo digestor da marca Merck TR420, a uma temperatura de 150°C e por um período de 2 h. Transcorrido este período e com as amostras em temperatura ambiente foi mensurada a sua absorvância em um espectrofotômetro da marca Merck, modelo UV/VIS PHARO 300. Os valores de DQO foram expressos em mg O₂ L⁻¹

4.2.1.2 Sólidos Suspensos Totais e Voláteis

A determinação de sólidos suspensos totais e voláteis foi realizada pelos métodos 2540D e 2540E descritos na AWWA (APHA 2005) e o resultado foi expresso em mg L⁻¹. Inicialmente, com o auxílio de uma bomba a vácuo, passou-se uma alíquota de água destilada por uma membrana de borosilicato de 0,45 µm de porosidade. Esta membrana foi colocada em um cadinho e levada para calcinação em forno mufla da marca *Pyroteca* 550°C por 1 h. Após a calcinação e em temperatura ambiente, a membrana foi pesada para se obter o peso P_1 .

Posteriormente, filtrou-se um determinado volume de lixiviado (V) em uma membrana, e esta seguiu para secagem em estufa (marca *Fabber-Primar*, modelo 219) a 105°C por um período de 24 h. Após o tempo de secagem, a membrana em temperatura ambiente foi pesada e obteve-se o P_2 . A mesma membrana foi novamente levada para mufla a 550°C por 1 h e pesada para se obter o P_3 .

Os SST e SSV foram calculados pelas Equações 4.1 e 4.2.

$$\text{SST} = \frac{(P_2 - P_1) \times 1000}{v} \quad (4.1)$$

$$SSV = \frac{(P_2 - P_3) \times 1000}{V} \quad (4.2)$$

Onde

P_1 = peso da membrana (g ou mg);

P_2 = peso da membrana e os sólidos após 24 h a 105°C (g ou mg);

P_3 = peso da membrana e os sólidos após 1 h a 550°C (g ou mg);

V = Volume de lixiviado filtrado (L).

4.2.1.3 Carbono orgânico dissolvido

O teor de carbono orgânico dissolvido das amostras foi medido em um analisador de Shimadzu TOC-V_{CSN}. O método é baseado na combustão catalítica, à alta temperatura (680°C) seguindo os métodos 5310 A e B padronizados (APHA, 2005), e o CO₂ formado foi quantificado por um detector de infravermelho não dispersivo. As amostras foram previamente filtradas em uma membrana de Nylon VWR (0,45 µm).

4.2.1.4 pH e Temperatura

Determinou-se o pH das amostras pelo método potenciômetro em um medidor de pH da marca Hanna, modelo HI-4522, previamente calibrado com solução tampão de pH 4, 7 e 10.

4.2.1.5 Cor

A cor foi mensurada de acordo com o método padrão Platina-Cobalto, seção 2120 C descrito no APHA (2005). A metodologia se baseia na medida de absorvância de uma solução e sua correlação com a absorvância de uma solução padrão de platina e cobalto e sua unidade é mg Pt-Co L⁻¹.

Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro da marca VWR, modelo UV-6300PC, fazendo-se a leitura de absorvância, no comprimento de onda de 455 nm. No caso da determinação da cor verdadeira, todas as amostras foram previamente filtradas em membranas 0,45 µm (Millipore).

4.2.1.6 Determinação das concentrações de metais

As concentrações de íons metálicos (K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Cr total, Mn^{2+} , As total, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) foram obtidas após uma digestão prévia do lixiviado de acordo com o método descrito por APHA, 2005, e determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando-se o equipamento GBC 932 Plus e GBC GF sistema de forno de grafite 3000.

O Cr(VI) foi determinado a partir procedimento que se baseia na formação de um complexo rosa de Cr(VI) com 1,5-difenilcarbazida em solução ácida, que absorve a 540 nm seguindo os métodos 3500-B padronizados (APHA, 2001)

4.2.1.7 Concentração de peróxido de hidrogênio e ferro

A concentração de H_2O_2 durante os experimentos foi determinada pelo método baseado na reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio em meio ácido. O método resulta na formação de uma solução vermelho-alaranjado, com um máximo de absorvância a 450 nm (NOGUEIRA *et al.*, 2005). A concentração de ferro foi determinada por colorimetria utilizando 1,10-fenantrolina, de acordo com a norma ISO 6332.

4.2.1.8 Concentração de íons inorgânicos

Sulfato, cloreto, nitrato e nitrito foram determinados utilizando um cromatógrafo de íons Dionex ICS-2100 LC equipado com uma coluna IonPac® AS11-HC 250mm × 4mm a 30 °C e um supressor de autorregeneração (ASRS® 300, 4 mm) sob eluição isocrática de NaOH 30 mM a uma taxa de fluxo de 1,5 mL min⁻¹.

Sódio, nitrogênio amoniacal, potássio, magnésio e cálcio foram determinados utilizando um cromatógrafo de íons Dionex DX-120 LC equipado com uma coluna IonPac® CS12A de 250×4mm em temperatura ambiente e um auto-regenerador supressor de cátions (CSRS® Ultra II, 4mm) sob eluição isocrática com ácido metanossulfônico 20 mM a vazão de 1,0 mL min⁻¹ durante 12 min.

4.2.1.9 Concentração cloro ativo, nitrogênio total e fósforo total

O cloro total foi determinado de acordo com a AWWA (APHA 2005), teste 4500-Cl G, por reação com dipropil p-fenilenodiamina na presença de iodeto de potássio (Merck Spectroquant® kits Cat. N.º. 100602 e Merck Spectroquant® Prove 300 Espectrofotômetro UV/Vis).

O nitrogênio total foi determinado por digestão com o procedimento padronizado de peroxidissulfato ISO 11905-1 (ISO11905-1: 1997) seguido por colorimetria baseada na reação com 2,6-dimetilfenol (Merck Spectroquant® kits Cat. No. 114763, termoreator WTW CR4200 e Merck Spectroquant ® Prove 300 espectrofotômetro UV / Vis).

O fósforo total foi medido de acordo com AWWA (APHA 2005), teste 4500 PE, usando colorimetria baseada em ácido ascórbico (kits Merck Spectroquant® Cat. No. 114543, termoreator WTW CR4200 e espectrofotômetro Merck Spectroquant® Prove 300 UV / Vis).

4.2.1.10 Ensaio de Biodegradabilidade Zahn-Wellens

Foram realizados testes de Zahn-Wellens por um período de 28 dias conforme orientação OECD (orientação para testes de produtos químicos) – EMPA n. 302 B (OECD, 1992). O ensaio foi constituído por uma mistura composta de:

- (i) 240 mL de amostra em pH neutro;
- (ii) lodo biológico proveniente de uma ETAR urbana de Portugal previamente centrifugado;
- (iii) nutrientes minerais.

A suspensão foi agitada magneticamente num recipiente de vidro em contato com a atmosfera e mantida no escuro a 25°C.

As soluções minerais A, B, C e D foram preparadas em 1 litro de água destilada conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Reagentes para a preparação da solução mineral para o ensaio de Zahn-Wellens conforme EMPA n. 302 B (OECD, 1992).

<i>Solução A</i>	
Mineral	Massa (g)
Dihidrogenofosfato de potássio, KH ₂ PO ₄	8,5
Fosfato de potássio dibásico, K ₂ HPO ₄	21,75
Fosfato de sódio dibásico dihidratado, Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	33,4
Cloreto de amônio, NH ₄ Cl	0,5
Solução B	
Cloreto de cálcio anidro, CaCl ₂	27,5
Solução C	
Sulfato de Magnésio Heptahidratado, MgSO ₄ .7H ₂ O	22,5
Solução D	
Cloreto Férrico Hexahidratado, FeCl ₃ .6H ₂ O	0,25

Nos ensaios controle (contendo água destilada, nutrientes minerais e lodo biológico) foi utilizado a glicose como matéria orgânica. A massa de glicose adicionada nos experimentos controle apresentava o valor médio de COD das amostras de lixiviado testadas.

A porcentagem de biodegradação foi calculada através da Equação 4.1 [OECD, 1992].

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Onde

- D_t = porcentagem de degradação no tempo t ;
- C_t = COD (mg L⁻¹) na amostra no tempo t ;
- C_B = COD (mg L⁻¹) no branco no tempo t ;
- C_A = COD (mg L⁻¹) na amostra, medida após 3h ± 30 min de incubação;
- C_{BA} = COD (mg L⁻¹) no branco medido após 3h ± 30 min de incubação.

4.2.1.11 Substâncias Húmicas

A extração das substâncias húmicas (HS) dos lixiviados foi realizada pelo método de tratamento da base ácida, de acordo com a *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (Clesceri et al., 2005). As amostras de lixiviado foram filtradas através de filtros de membrana de celulose de 0,45 mm e acidificados para pH 2,0. Lixiviados acidificados foram percolados através coluna contendo a resina XAD-8 (Supelite DAX-8, Supelco).

O preparativo de lavagem da resina é descrito por Thurman e Malcom (1981). Após a percolação de todo o lixiviado através da coluna de adsorção, as substâncias húmicas foram eluídas a partir da resina XAD-8 usando NaOH 0,1 M, em fluxo reverso.

A concentração de substâncias húmicas na solução eluída foi medida, utilizando um Analisador TC-TOC-TN (Shimadzu, modelo TOC-V_{CSN}).

4.2.1.12 Cálculo para determinação

A determinação do ácido nitroso nos reatores foi determinada utilizando a Equação 4.2 (Anthonisen et al., 1976), através de medidas diretas de pH e temperatura através da sonda multiparâmetros HANNA HI-9829 e N-NO₂⁻ (Kit Merck 114547 conforme a APHA 4500-NO₂⁻ B).

$$[\text{N-HNO}_2] (\text{mol L}^{-1}) = \frac{[\text{N-NO}_2^-] (\text{mol L}^{-1})}{e^{-2300/T(\text{K})} \times 10^{\text{pH}}} \quad (4.2)$$

4.3 Processos Biológicos

A seguir serão descritos os procedimentos usados nos ensaios biológicos que foram realizados com o lixiviado.

4.3.1 Reator aeróbio

Para avaliar o processo aeróbio foi utilizado um reator tanque de 76 L de capacidade com inserção de lixiviado de forma contínua, conforme a Figura 4.1. O reator era equipado com um agitador mecânico (CAT Científica, modelo R50D) e uma bomba de ar com uma vazão máxima de 4000 L h⁻¹ (AquaMedic, modelo Mistral 4000) conectada a três difusores de ar localizados na parte inferior do reator, sendo que esses difusores estavam acoplados a um redutor de vazão.

O reator foi inoculado com 7 litros de lodo proveniente de uma ETAR municipal localizada em Porto. O lixiviado de aterro industrial bruto foi continuamente fornecido ao reator por uma bomba peristáltica com vazão entre 50 a 1.650 mL.dia⁻¹ e a carga variou entre 100 a 423 mg.L⁻¹ de COD e, a depender das eficiências encontradas.

O pH foi mantido entre 6,5 e 9,0 por meio da adição de Na_2CO_3 , que forneceu a alcalinidade para o processo de nitrificação. O oxigênio dissolvido foi mantido entre 2 e 4 mg L^{-1} e a temperatura em 27 °C. Ao longo do tratamento foram analisados: o COD, a DQO, o nitrogênio total dissolvido e os íons inorgânicos. A operação do reator foi realizada por um período de 100 dias.

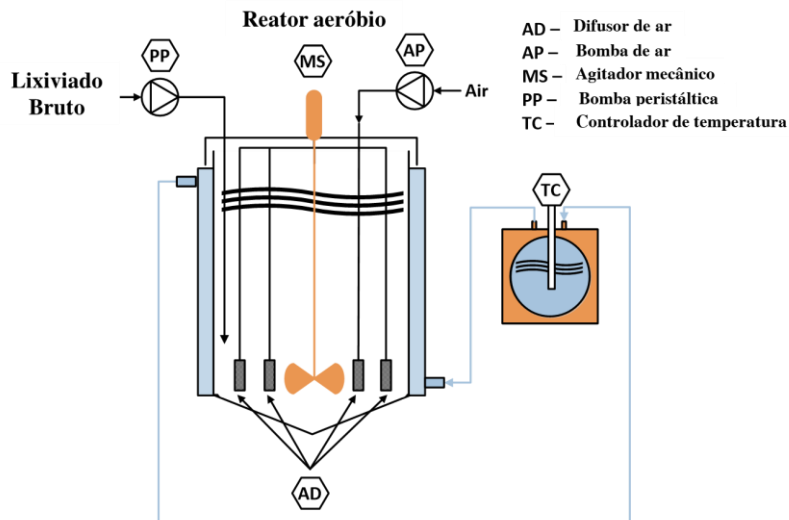


Figura 4.1. Reator biológico aeróbio contínuo utilizado para tratamento do lixiviado.

4.3.2 reatores anóxico e aeróbio

A Figura 4.2 apresenta o diagrama do sistema utilizado para o tratamento do lixiviado pelos processos anóxico e aeróbio de forma contínua. Nesse estudo, ambos os reatores (aeróbio e anóxico) foram confeccionados em acrílico de formato circular. O primeiro reator (anóxico) apresentava um volume total de 12 L e volume útil de 8 L e o segundo reator (aeróbio) apresentava um volume total de 10 L e volume útil de 6 L. O decantador tinha um volume de 6 L e volume útil de 3,2 L.

O reator foi equipado com um agitador mecânico (CAT Científica, modelo R50D) e uma bomba de ar com uma vazão máxima de 4000 L h^{-1} (AquaMedic, modelo Mistral 4000) conectada a três difusores de ar localizados na parte inferior do reator aeróbio, sendo que esses difusores estavam acoplados a um redutor de vazão

O sistema foi inoculado com 2 L de lodo proveniente do reator biológico aeróbio (proveniente do reator aeróbio do item 4.3.1), com SST variando durante o estudo entre 3,5 a 5 g.L⁻¹. O lixiviado bruto de aterro industrial foi continuamente fornecido ao reator por uma bomba peristáltica com vazão entre 50 a 300 mL.dia⁻¹. O decantador apresenta uma saída na parte inferior para retorno de lodo biológico, simultaneamente com reciclagem interna do reator aeróbio para o anóxico.

O metanol foi usado como fonte adicional de carbono e energia no processo de desnitrificação, na quantidade de 3,17 gC.L⁻¹. Esse sistema foi operado por um período de 159 dias.

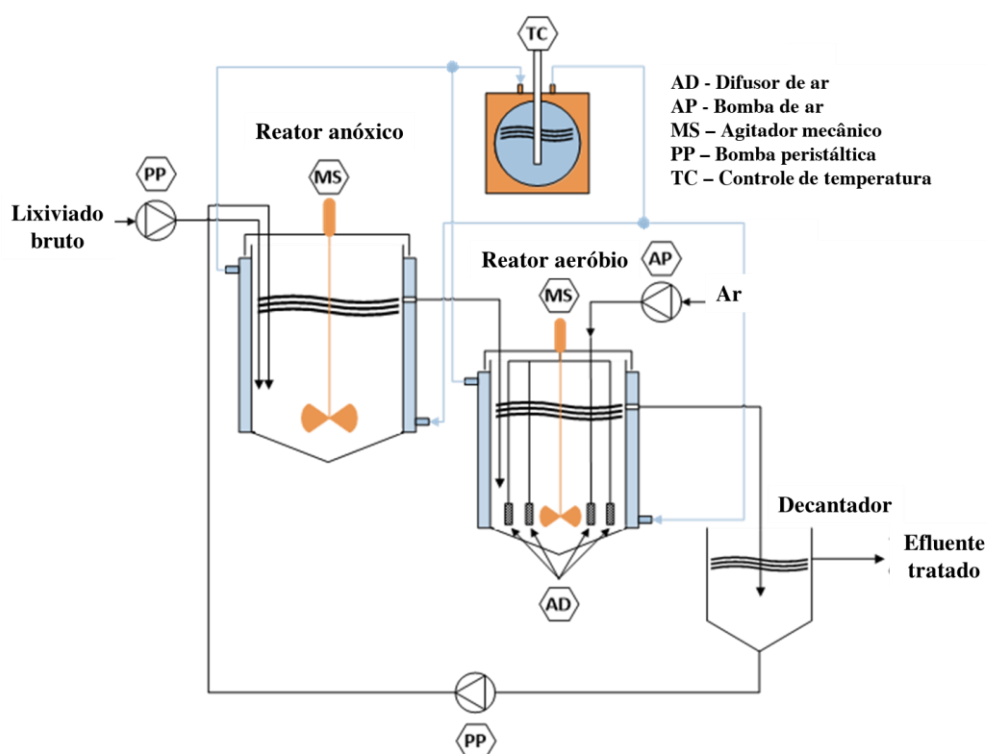


Figura 4.2. Reatores biológicos anóxico, aeróbio e decantador utilizados para o tratamento do lixiviado.

4.4 Processos Físico-Químico

4.4.1 Coagulação/floculação

Foram realizados os ensaios com o coagulante cloreto férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O) da marca Merck, com lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente (aeróbio ou anóxico-aeróbio). Foi utilizado um equipamento *Jar Test*, da marca *Digimed*, com capacidade de realizar seis ensaios simultâneos em becker de 500 mL. Os ensaios foram realizados com um volume de lixiviado de 250 mL. A eficiência do processo foi avaliada

em função do pH (3 a 8) e dosagem de coagulante (50 a 4.000 mg FeL⁻¹). O pH das amostras de lixiviado foi ajustado usando soluções de hidróxido de sódio (5mol.L⁻¹) ou ácido sulfúrico concentrado.

Foi aplicado floculante com uma dosagem entre 0-4 mg L⁻¹ após a mistura rápida (poliacrilamida catiônica Ambifloc C 58 ou poliacrilamida aniônica Magnafloc 155). Adicionado o coagulante, as amostras foram submetidas à agitação rápida (150 rpm) por 5 min seguida pela agitação lenta por um período de 15 min. Após a mistura lenta, as amostras ficaram em repouso por 60 min, e em seguida, foram coletadas amostras do sobrenadante para avaliar a remoção de cor, DQO e COD.

Para a produção de lixiviado tratado, foi aplicado nas condições ótimas pré-determinadas da coagulação/floculação, produzindo 10 L de lixiviado tratado, os quais foram colocados dentro de recipientes de 20 L. Em seguida, o coagulante FeCl₃ foi adicionado e a agitação mecânica foi aplicada por 6 min a 120 rpm, seguida de adição de floculante (quando aplicável) e agitação mecânica por 30 min a 20 rpm. A sedimentação foi realizada por 3 h. O lixiviado foi cuidadosamente transferido para outro recipiente. Este processo foi repetido várias vezes de forma a obter o volume de lixiviado necessário para as posteriores etapas de tratamento.

4.4.2 Conversão de Nitrito a Nitrato

Os ensaios para conversão dos nitritos a nitratos presentes na amostra de lixiviado após a etapa de coagulação/floculação foi realizado por aeração do lixiviado.

A aeração foi realizada para evitar alteração do pH e consumo extra de H₂O₂ nos processos que envolvem o seu uso. Todos os íons nitrito foram previamente oxidados em nitrato, submetendo o efluente a aeração. O valor de pH do lixiviado após a coagulação/floculação foi mantido para a aeração. Testes preliminares revelaram uma oxidação quase nula de nitritos por aeração em valores de pH mais altos (>4) e, além disso, o valor final de pH de 2,2 e 2,9 obtido, permitiu que o EAOPs fossem aplicados quase sem correção.

A aeração foi realizada em 10 L de lixiviado por um período de 3 h através de uma bomba de ar com uma vazão máxima de 4.000 L h⁻¹ (AquaMedic, modelo Mistral 4000) conectada a três difusores de ar localizados na parte inferior do reator, sendo que esses difusores estavam acoplados a um redutor de vazão.

4.4.3 Fenton e Foto-Fenton

Nos ensaios de Fenton foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) da marca Scharlau, com concentração de 30% v/v e o sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) com pureza de 99% da marca Merck. A padronização da solução de peróxido de hidrogênio foi realizada em meio ácido com solução de permanganato de potássio (KMnO₄) previamente padronizada com solução padrão de oxalato de sódio (Na₂C₂O₄), conforme Morita (1993).

O valor do pH do lixiviado foi mantido em torno de 2,8, após adição de uma solução de ácido sulfúrico. As reações foram realizadas à temperatura de 25°C, utilizando diferentes quantidades dos reagentes (H₂O₂ e FeSO₄.7H₂O). Várias adições de H₂O₂ foram realizadas nos ensaios Fenton e foto-Fenton para manter o teor oxidante entre 200 e 400 mg L⁻¹, já que abordagens similares melhoraram a taxa de oxidação, garantindo a presença de H₂O₂ simultaneamente com a minimização do seu consumo (Bacardit *et al.*, 2007).

Amostras de lixiviado foram recolhidas ao longo do tratamento de forma a avaliação a remoção de COD. A eficiência do processo foi avaliada em função do tipo de radiação UV: i) UVC (lâmpada de mercúrio de baixa pressão Philips TUV G6T5; 6 W de potência; 1,7 W de potência útil); ii) UVA (lâmpada fluorescente Philips TL; 6 W de potência; 0,88 W de potência útil). A representação esquemática do fotoreator em escala laboratorial é apresentada na Figura 4.3.

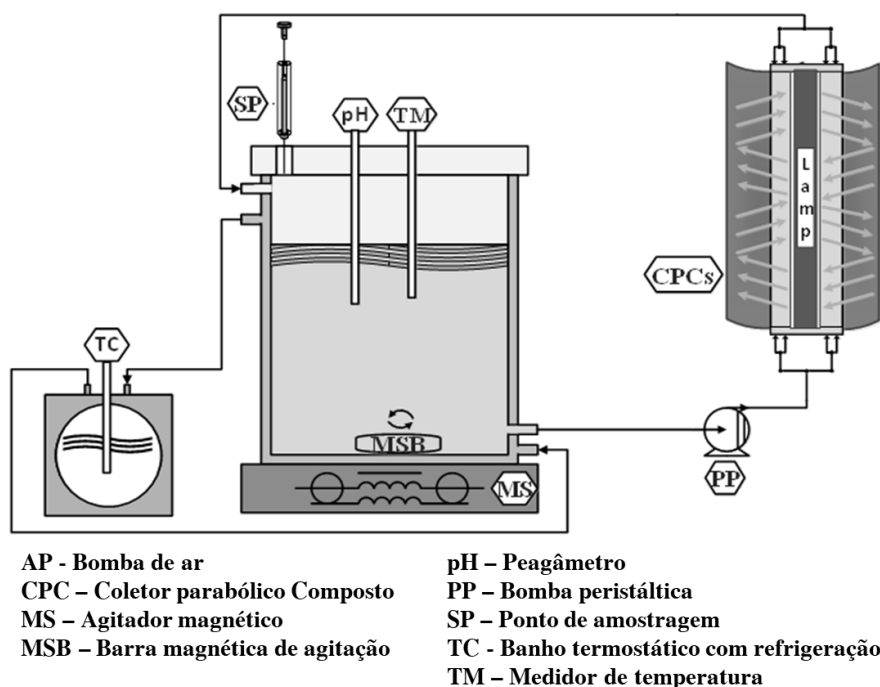


Figura 4.3. Representação esquemática do fotoreator UV em escala laboratorial utilizado nos ensaios de Fenton e foto-Fenton.

4.4.4 AO, Eletro-Fenton e Eletro-foto-Fenton

O tratamento por oxidação anódica, Eletro-Fenton e Eletro-Foto-Fenton foi realizado com o volume de 1,09 L em batelada. A configuração experimental, ilustrada na Figura 4.4, é composta por: (i) um recipiente de vidro cilíndrico com capacidade de 1,5 L, (ii) um foto-reator composto de estrutura de coletores parabólicos compostos (CPC) e (iii) uma célula eletroquímica. Todas as unidades do sistema foram conectadas usando tubo de PTFE (politetrafluoretileno).

A solução foi recirculada na unidade experimental usando uma bomba (Ismatec, modelo BVP-Z) a uma vazão de 55 a 70 L h⁻¹. O recipiente de vidro cilíndrico era equipado com uma camisa de arrefecimento acoplada a um banho termostático refrigerado (Julabo, modelo F12-EH) para regular a temperatura durante os ensaios. Utilizou-se de uma agitação a 300 a 400 rpm, fornecida por um agitador magnético (Velp científica, modelo ARE) para garantir uma boa mistura do lixiviado dentro do recipiente de vidro.

A célula eletroquímica foi acoplada a uma fonte de alimentação Agilent E3634A 200W (7 A, 25 V ou 4 A, 50 V) para fornecer uma densidade de corrente constante. Composto de ânodo 10 cm² de diamante dopado com boro (DDB) e um cátodo de platina (Pt) de 10 cm² (para processo AO) ou de carbono de 10 cm². Cátodo de difusão de ar PTFE (para processos EF e FEF). As unidades do sistema foram conectadas pelo tubo de PTFE. Uma bomba de engrenagens (Ismatec, modelo BVP-Z) a uma vazão de 55 L h⁻¹ proporcionou fluxo contínuo de solução em todo o sistema.

Este sistema de capacidade de 2 L foi equipado com um fotorreator de capacidade de 581 mL com iluminação artificial, chamado fotorreator FluHelik, consistindo de: (i) um revestimento cilíndrico de vidro borossilicato (196,0 mm de comprimento, 65,6 mm de diâmetro interno, 1,8 mm de espessura) com uma entrada e um tubo de saída localizado perpendicularmente ao fluxo do fluido e tangencialmente ao casco no plano horizontal e no topo em lados opostos (3,0 mm de distância das extremidades do reator, 43,0 mm de comprimento, 7,0 mm de diâmetro interno) e (ii) um quartzo interno concêntrico tubo (196,0 mm de comprimento, 23,0 mm de diâmetro externo, 1,0 mm de espessura) a encher com uma lâmpada.

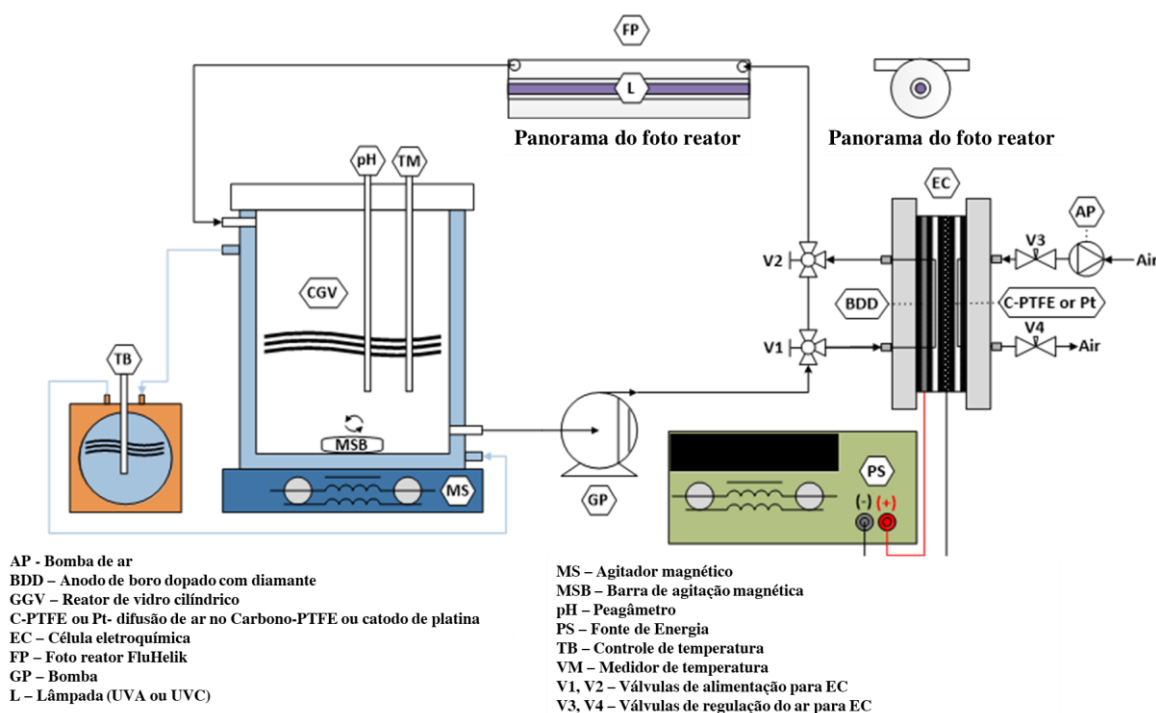


Figura 4.4. Esquema da unidade experimental utilizada para os ensaios AO, Eletro-Fenton e Eletro-Foto-Fenton.

4.4.4.1 Experimentos de AO (oxidação anódica)

O pH foi ajustado para pH 2,8 e a solução homogeneizada durante 10 min a uma temperatura de 20°C. A J foi fixada em 300 mA para um determinado volume de lixiviado (1,09 L), sendo variável apenas a voltagem conforme o meio. Foi utilizado um catodo de platina de 10 cm² e como ânodo de diamante dopado com boro de 10 cm² (BDD) da Adamant Technologies (La-Chaux-de-Fonds, Switzerland).

Amostras foram retiradas em diferentes tempos de reação entre 0 a 360 min com intervalos de 30 minutos para avaliar o processo de tratamento.

4.4.4.2 Experimentos com Eletro-Fenton

O pH foi ajustado para 2,8 e a solução homogeneizada durante 10 min no escuro (uma amostra foi recolhida após esse período). FeSO₄.7H₂O foi adicionado para se obter uma determinada concentração de ferro dissolvido [FTD]₀, levando em conta o teor de ferro presente na amostra de lixiviado. Em seguida, a solução foi novamente homogeneizada durante 10 min no escuro (uma amostra controle foi retirada novamente). A densidade de corrente (J) foi fixada a um determinado valor de acordo com um volume determinado de lixiviado. Amostras foram retiradas em diferentes tempos de reação para avaliar o processo de degradação.

4.4.4.3 Experimentos com Foto-Eletro-Fenton

O pH do lixiviado foi ajustado para 2,8 e a solução homogeneizada durante 10 min no escuro (uma amostra foi recolhida após esse período). FeSO₄.7H₂O foi adicionado para se obter uma determinada [FTD]₀, levando em conta o teor de ferro presente na amostra de lixiviado, propiciando concentrações entre 50 a 150 mg.L⁻¹ Fe- FeSO₄.7H₂O. Em seguida, a solução foi homogeneizada novamente durante mais 10 min no escuro (uma amostra foi retirada novamente). A J foi fixada, variando entre 1 a 4 A e a radiação foi simultaneamente aplicada. Amostras foram retiradas em diferentes tempos de reação para avaliar o processo de degradação.

4.5 Planejamento Experimental

Foi realizado um planejamento para otimizar e entender a influência do Cr(III) e do NH_4^+ no tratamento do lixiviado. Um planejamento composto central (CCD– projeto composto central) pode auxiliar na identificação das condições de um tratamento biológico que apresentem uma influência na remoção de COD e nitrogênio amoniacal.

Foram realizados ao todo treze ensaios, segundo a Tabela 4.2 e 4.3, sendo dois testes para controle, o branco (amostra 12) e de referência (amostra 13). O branco utilizou água destilada, nutrientes minerais e lodo biológico, para verificar a resposta do lodo ativado durante os ensaios.

Tabela 4.2. Planejamento experimental para os ensaios de inibição através do teste de biodegradabilidade Zahn-Wellens.

Fator	Nível	-√2	-1	0	1	√2
A	Cr (III)	6,5	31	90,5	150	174,4
B	NH_4^+	339	460	755	1050	1171

O ensaio de referência utilizou a glicose como fonte de matéria orgânica, juntamente com a solução de sais minerais e lodo biológico, no qual a massa inserida de glicose, apresentava valor médio de COD para as amostras a serem testadas.

Tabela 4.3. Planejamento experimental para ensaio de inibição através do ensaio de biodegradabilidade Zahn-Wellens, volume de 240 mL.

Amostra	Cr(III) mg.L^{-1}	NH_4^+ (mg.L^{-1})	H_2O (mL)	Lixiviado diluído 10x (mL)	Dextrose Monohidratada (g)	Inóculo (g)
1	31,0	460	0	240	0	5,1
2	150,0	460	0	240	0	5,1
3	31,0	1050	0	240	0	5,1
4	150,0	1050	0	240	0	5,1
5	90,5	755	0	240	0	5,1
6	90,5	755	0	240	0	5,1
7	90,5	755	0	240	0	5,1
8	6,6	755	0	240	0	5,1
9	174,4	755	0	240	0	5,1
10	90,5	1171	0	240	0	5,1
11	90,5	339	0	240	0	5,1
12	0	0	240	0	0	5,1
13	0	0	240	0	0,40	5,1

A princípio verificou-se o pressuposto de normalidade, sendo utilizado o teste Kolmogorov-Smirnov. Para os dados que não apresentaram normalidade, prosseguiu-se a análise não paramétrica dos dados, optando-se por usar o método *bootstrap* com 1.000 reamostragens conforme Henderson (2005), através do Software Minitab Statistical 16.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O lixiviado foi coletado em um aterro industrial que recebe resíduos sólidos unicamente da indústria de couro. Inicialmente foram coletadas amostras do lixiviado em três pontos do aterro, como ilustrado na Figura 5.1. Na segunda etapa do trabalho nova amostra de lixiviado foi coletada, agora de um único ponto, uma vez que o sistema de tratamento de lixiviado do aterro foi modificado (eliminando as lagoas 2 e 3). Todas as amostras de lixiviado foram caracterizadas e passaram pelos diversos tratamentos que fazem parte dessa tese.

5.1 Caracterização do lixiviado da 1ª coleta

Para possibilitar uma compreensão do sistema instalado, foram analisados lixiviados de três pontos distintos do sistema (Figura 5.1) por serem os únicos ativos, compreendendo:

- Ponto 1 – Lixiviado bruto: coleta do lixiviado na saída do aterro;
- Ponto 2 – Lixiviado coletado após a primeira lagoa de equalização e;
- Ponto 3 – Lixiviado após os três reatores (esse lixiviado é posteriormente enviado a uma ETAR).

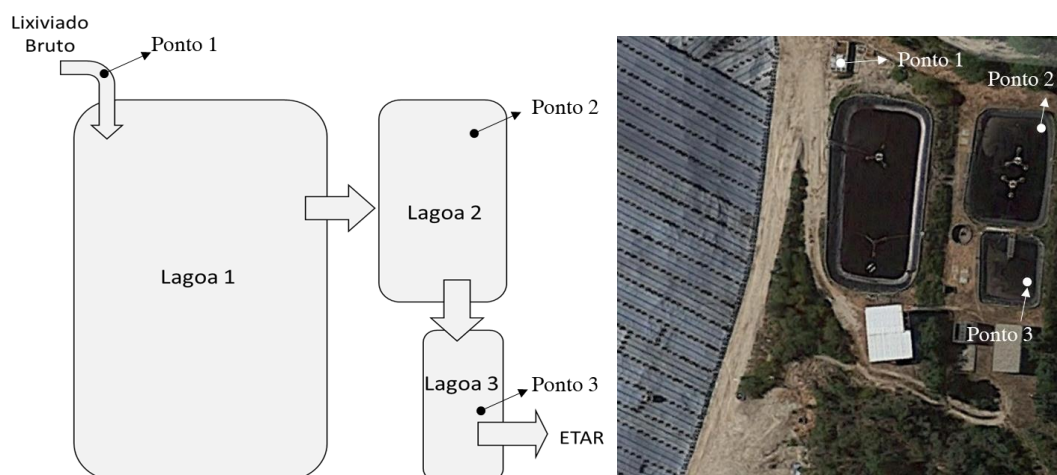


Figura 5.1. Esquema (a) e foto (b) dos pontos de coleta de lixiviados nas lagoas de tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Resíduos Industriais Não Perigosos.

A Tabela 5.1 apresenta a caracterização das 3 amostras de lixiviado da 1ª coleta do aterro industrial.

Tabela 5.1. Características do lixiviado nos três pontos do aterro na 1º coleta no dia 29/02/2016.

Parâmetro	Pontos		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Condutividade (ms.cm ⁻¹)	53,11	43,71	25,72
ORP	-201,9	-66,7	-55,2
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,42	0,85	0,17
pH	7,93	7,98	8,79
T (°C)	20,39	10,03	6,5
Turbidez (NTU)	15,94	17,67	24,5
Cor (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	23000	22000	10800
CTD (mg.L ⁻¹)	17.520	13.256	7.100
COD (mg.L ⁻¹)	13.032	9.980	5.492
CID (mg.L ⁻¹)	4.488	3.276	1.609
NT (mg.L ⁻¹)	14.688	11.248	6.190
Alcalinidade (gCaCO ₃ .L ⁻¹)	18,7	13,6	6,7
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	54.310	39.410	22.320
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	31.500	29.500	- ²
DBO ₅ /DQO	0,58	0,75	- ²
SST (mg.L ⁻¹)	112	67	63
SSV (mg.L ⁻¹)	93	56	57
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	16.140	11.697	5.298
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	116	89	44
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	53	40	16
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	227	151	274

PO₄³⁻ (mg.L⁻¹)	59	42	< 25
Cl⁻ (mg.L⁻¹)	1.345	969	678
Na⁺ (mg.L⁻¹)	602	416	297
K⁺ (mg.L⁻¹)	287	200	105
Mg²⁺ (mg.L⁻¹)	30	11	63
Cr (mg.L⁻¹)	147	117	78
Cromo Hexavalente (mg.L⁻¹)	0,52	nd	0,43

1 Acima do limite de detecção

2. Erro na análise.

nd Não determinado

Nota-se que os lixiviados provenientes dos 3 pontos são distintos. Isso acontece pelo fato de ocorrer liberação constante de lixiviado do aterro industrial para as lagoas de tratamento, porém com variações em função do tempo. Souto (2009) e Grugnaletti *et al.* (2016), por exemplo, comentam que em um aterro há desprendimentos de diferentes volumes de lixiviado da massa de resíduos, devido às mudanças das condições climáticas (por exemplo, precipitação, umidade do ar e outros), taxa de compactação, etc.

Observa-se que entre os pontos 1 e 3, a DQO apresentou uma redução de 59%, auxiliada pela sedimentação de sólidos. Além disso, há oxidação parcial de alguns compostos, uma vez que a biodegradabilidade do efluente expressa pela razão DBO₅/DQO é maior que 0,59. As lagoas apresentam os volumes de 1.000, 400 e 160 m³, com um TRH próximo a 60 dias.

De forma geral, o lixiviado apresenta elevados valores em termos de DQO, COD, nitrogênio total dissolvido, nitrogênio amoniacal e cromo total. O nitrogênio amoniacal apresenta concentrações cerca de 4 a 12 vezes maior do que o normalmente encontrado em aterros sanitários domésticos com até 10 anos de operação (1.300 mg NH₄⁺.L⁻¹), conforme Zhao *et al.* (2017).

Isso condiz com as características do material disposto, rico em nitrogênio. Pode-se observar a presença de compostos reconhecidos como inibidores em um processo biológico de tratamento de efluentes, como o Cr(III), o NH₄⁺-N e salinidade (NOVOTNIK *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; BRENNAN *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2017), entre outros que estão presentes no lixiviado.

De porte dos dados físico-químicos dessas amostras de lixiviado, decidiu-se realizar o ensaio de biodegradabilidade utilizando o Zahn-Wellens, para verificar a biodegradabilidade dos lixiviados e, conseqüentemente, estabelecer uma estratégia de tratamento.

5.1.1 Ensaio de biodegradabilidade – Zahn-Wellens

A biodegradabilidade do lixiviado pode ser avaliada pelo parâmetro DBO_5/DQO , como também pelo método de Zahn-Wellens. O teste de Zahn-Wellens é mais robusto, pois avalia a biodegradabilidade de um efluente, por um período de 28 dias, com análises no dia inicial (dia 0) e nos dias 1, 3, 7, 14, 21 e 28. Como as amostras de lixiviado apresentavam valores de COD e DQO acima do estabelecidos pelo teste, foi feita uma diluição dos lixiviados na proporção de 1:10, para que a DQO estivesse na faixa de $5.000 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$.

Quando a relação DBO_5/DQO está acima de 0,5 o processo biológico é o mais indicado para o tratamento do lixiviado (RENOU *et al.*, 2008), isso ocorre pelo indicativo que a DBO última apresentará valores maiores de redução do que encontrado no 5º dia. No entanto, Webler, (2014) e El-Gohary & Kamel, (2016), observaram em seus estudos que mesmo com valores próximos a 0,5, o processo biológico não apresentou bons resultados na remoção de matéria orgânica de lixiviados, isso decorre da matriz complexa do lixiviado. Dessa forma, faz-se necessário avaliar de outra forma a viabilidade ou não do processo biológico, no qual se insere o ensaio de Zahn-Wellens, que pode ser utilizado para lixiviados de aterros sanitários e efluentes diversos (VILAR *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2015).

Na Figura 5.2, observa-se que as três amostras de lixiviado coletadas nos diferentes pontos são biodegradáveis. Vale ressaltar que a razão DBO_5/DQO foi de 0,58 e 0,75 no ponto 1 e no ponto 2 do aterro, respectivamente (no terceiro ponto houve problema na determinação da DBO_5), indicando que o lixiviado é biodegradável.

O teste Zahn-Wellens indica em que fase do teste ocorrerá uma degradação mais rápida ou mais lenta (SILVA *et al.*, 2013). Até o oitavo dia, a degradação é considerada

rápida e, do oitavo ao vigésimo oitavo dia, é considerada lenta. Pode-se observar na Figura 5.2 que o lixiviado coletado no ponto 3 apresentou uma percentagem de remoção de DQO de 69% e 83% após 7 e 28 dias, respectivamente.

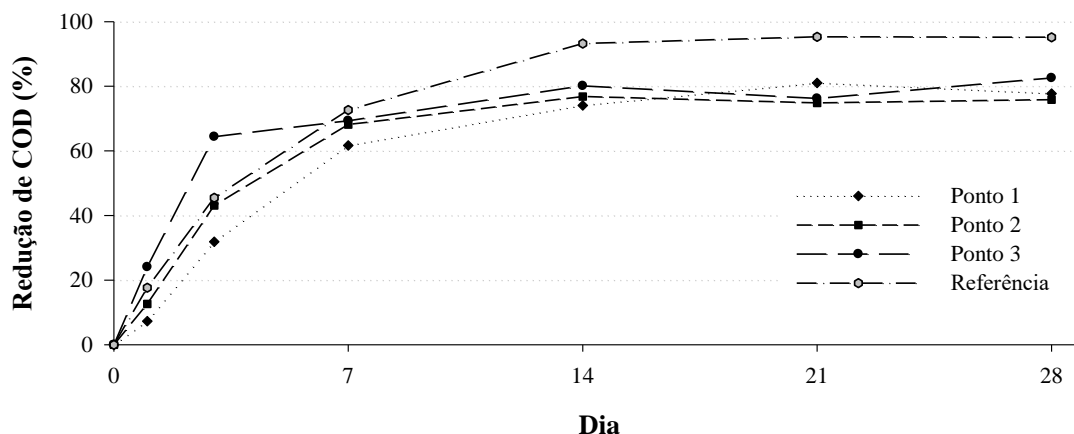


Figura 5.2. Redução de COD em função do tempo durante os ensaios de biodegradabilidade Zahn-Wellens usando os lixiviados coletados nos três diferentes pontos do aterro industrial.

Portanto, o teste mostrou que o lixiviado contém matéria orgânica biodegradável e que não houve inibição do processo biológico por outras substâncias químicas presentes no lixiviado. Dessa forma, a aplicação do tratamento biológico mostra-se favorável.

5.2 Caracterização do lixiviado da 2ª coleta

Após a caracterização da primeira coleta, foi realizada novamente uma visita ao aterro para fazer nova coleta de lixiviado, contudo o sistema havia modificado, não sendo mais utilizadas as lagoas 2 e 3 (Figura 5.1). Assim, foi realizada a coleta na lagoa 1. Não obstante, pode-se observar na Tabela 5.2 que os valores dos parâmetros físico-químicos analisados não destoam dos apresentados na Tabela 5.1. A razão DBO_5/DQO foi de 0,51 e o teste Zahn-Wellens mostrou 77% de remoção de DQO em 28 dias.

Foi acrescentada a análise de substâncias húmicas, devido à sua importância para compreensão da matriz do lixiviado, visto que substâncias húmicas são recalcitrantes e impedem, parcialmente, a reação de redução de Cr (IV) (ZHU *et al.*, 2017).

Tabela 5.2. Caracterização físico-química do lixiviado do aterro industrial. Amostra coletada no ponto 1 no dia 11/04/2016.

Parâmetro	Lixiviado
Condutividade (ms.cm⁻¹)	45,58
ORP (mv)	-83,2
pH	8,6
Turbidez (NTU)	1.000
Cor (mg.L⁻¹ Pt-Co)	23000
CTD (mg.L⁻¹)	17.272
COD (mg.L⁻¹)	13.966
CID (mg.L⁻¹)	3.306
NT (mg.L⁻¹)	10.370
Alcalinidade (gCaCO₃.L⁻¹)	13,78
DQO (mgO₂.L⁻¹)	54.454
DBO₅ (mgO₂.L⁻¹)	27.500
DBO₅/DQO	0,51
SST (mg.L⁻¹)	1127
SSV (mg.L⁻¹)	475
N-NH₄⁺ (mg.L⁻¹)	10.277
N - NO₂⁻ (mg.L⁻¹)	56
N-NO₃⁻ (mg.L⁻¹)	18
SO₄²⁻ (mg.L⁻¹)	71
PO₄³⁻ (mg.L⁻¹)	19
Cl⁻ (mg.L⁻¹)	770
Na⁺ (mg.L⁻¹)	345
K⁺ (mg.L⁻¹)	37
Mg²⁺ (mg.L⁻¹)	40
Cr (mg.L⁻¹)	130
Cromo Hexavalente (mg.L⁻¹)	0,43
Substâncias Húmicas (mg.L⁻¹)	1.500

De posse da caracterização do lixiviado da segunda coleta foram realizados diversos processos de tratamento desse lixiviado, para assim obter informações sobre os diversos processos passíveis de serem aplicados no tratamento desse lixiviado. As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam diagramas para facilitar a compreensão dos processos de tratamento aqui empregados.

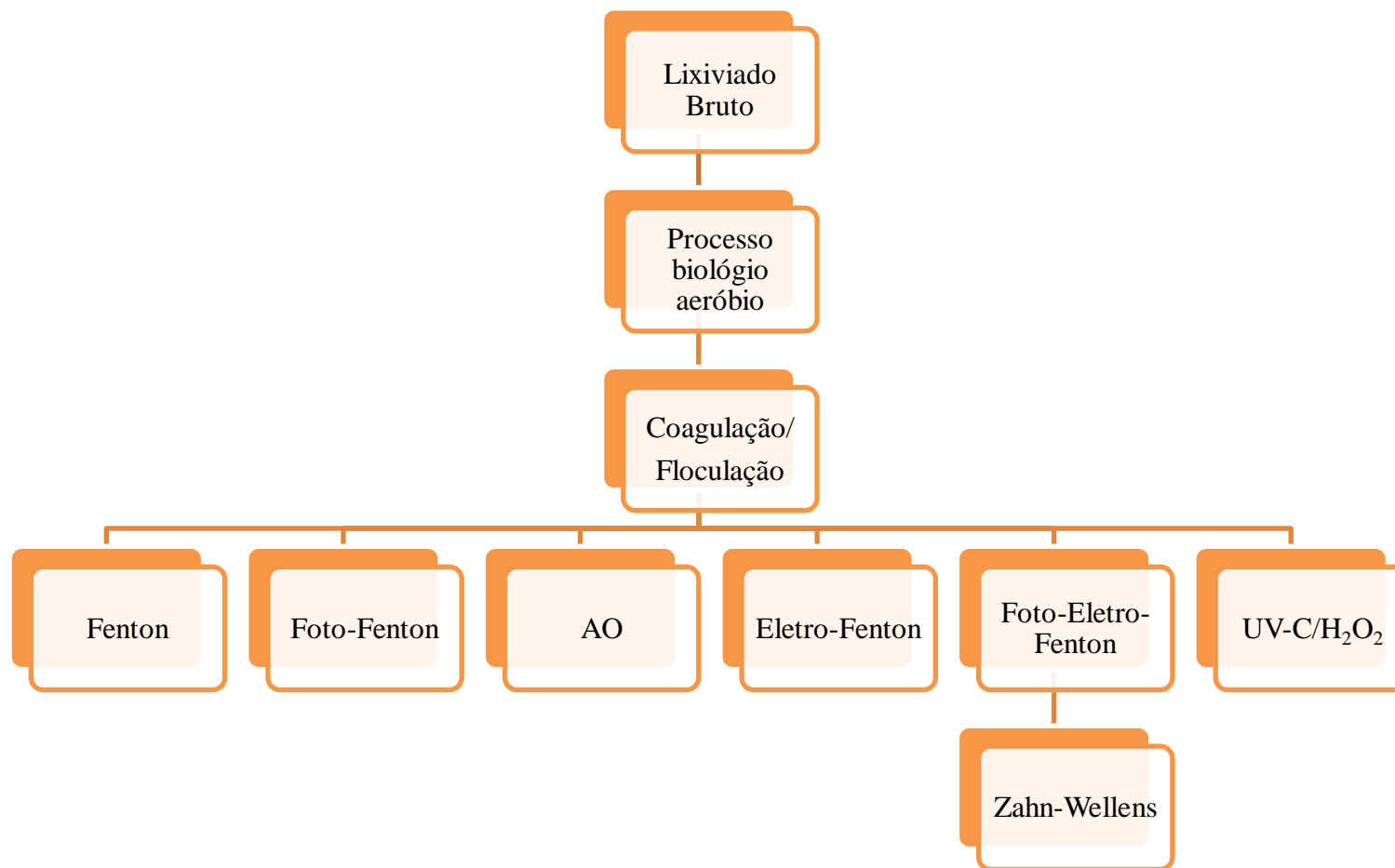


Figura 5.3. Diagrama 1 dos ensaios realizados para o tratamento de lixiviado do aterro industrial.

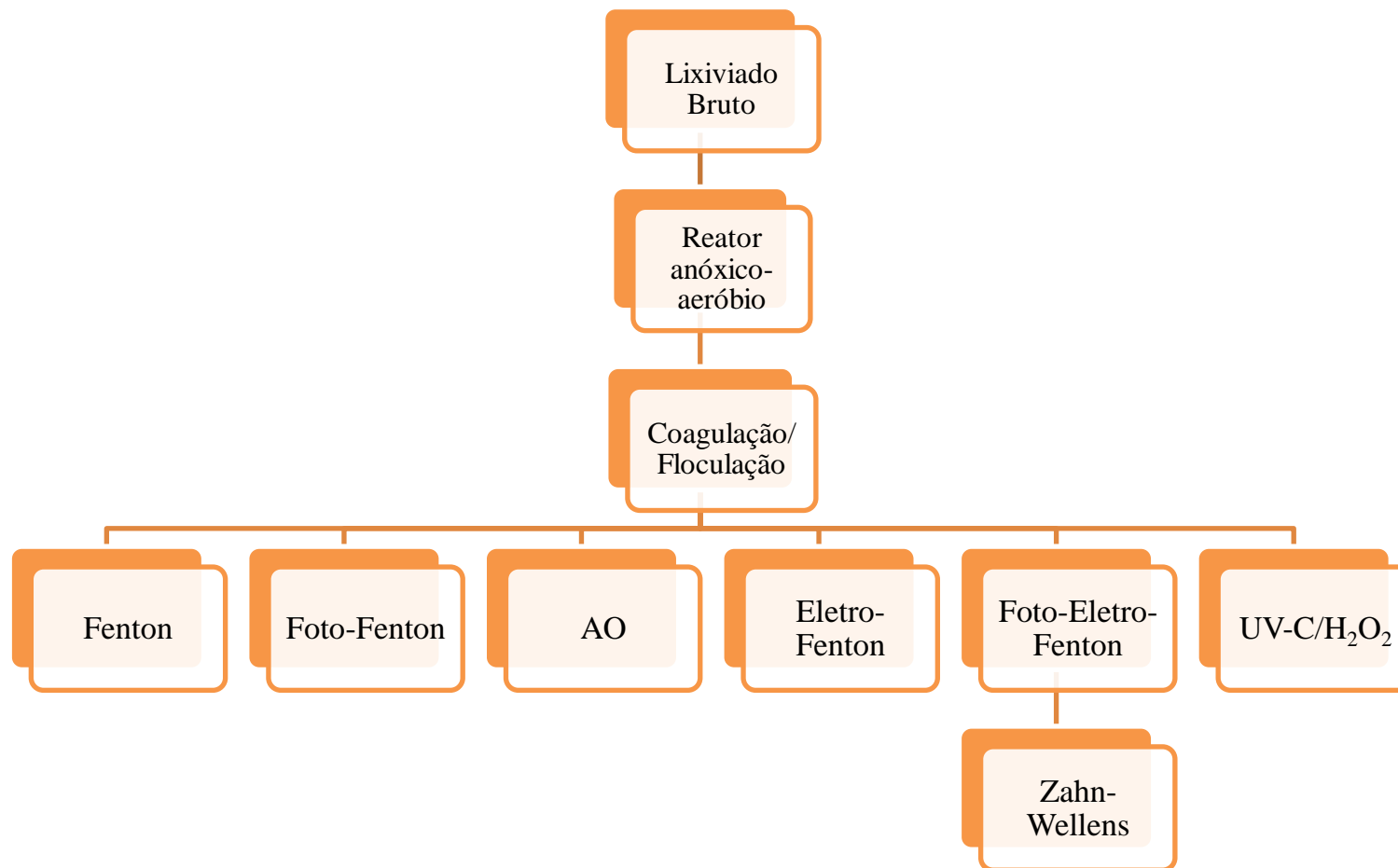


Figura 5.4. Diagrama 2 dos ensaios realizados para o tratamento de lixiviado do aterro industrial.

5.3 Tratamento biológico do lixiviado

5.3.1 Tratamento aeróbio do lixiviado

O tratamento aeróbio foi realizado por 101 dias. Para iniciar o sistema, foi inserido lodo biológico previamente decantado por 24 h, proveniente do reator anóxico e aeróbio, de um sistema de tratamento de lixiviado de um aterro de resíduos domésticos de Portugal.

A adaptação do lodo biológico (Figura 5.5), foi realizada aumentando-se gradativamente o percentual de lixiviado na alimentação do reator biológico em função dos resultados obtidos de remoção de COD e NH_4^+ . As determinações de COD foram feitas a cada 5 dias e as de nitrogênio amoniacal diariamente.

Durante o período de adaptação do lodo biológico o pH médio e mediana ficou em 6,82 e 7,82, respectivamente e o oxigênio dissolvido em torno de $4,2 \text{ mg.L}^{-1}$ no reator biológico.

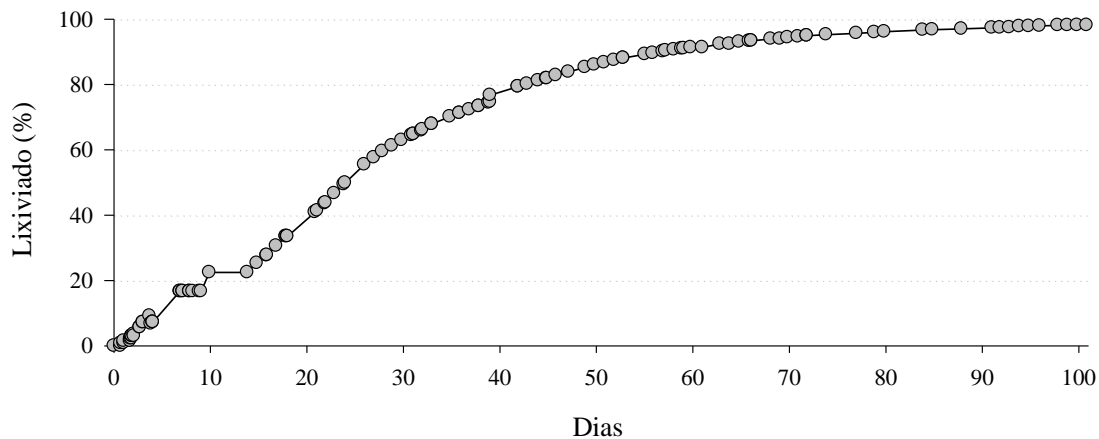
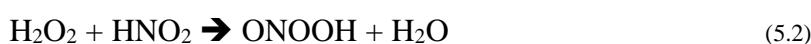


Figura 5.5. Percentual de lixiviado do aterro industrial adicionado ao reator biológico para adaptação do lodo biológico.

O objetivo do processo biológico aeróbio foi remover a matéria orgânica biodegradável e converter o nitrogênio amoniacal a nitrito e, principalmente, a nitrato.

Como observado no Diagrama 1 (Figura 5.3), os processos posteriores utilizaram o H_2O_2 nos processos eletroquímicos e nos oxidativos avançados. Assim, é importante que o nitrogênio inorgânico seja oxidado até nitrato, visto que a oxidação do nitrito a nitrato pode ocorrer na presença de H_2O_2 pela formação de peroxinitrito (ONOOH) em meio ácido através das Equações 5.1 a 5.3 (GOLDSTEIN *et al.*, 2007; EDWARDS; PLUMB, 2007). Portanto, deve-se evitar o consumo de peróxido na oxidação do nitrito para garantir que o peróxido seja consumido apenas nos processos oxidativos subsequentes.



A Figura 5.6 apresenta os valores do nitrogênio amoniacal durante o período de adaptação do lodo biológico, na qual pode-se observar o comportamento de nitrogênio amoniacal no lixiviado tratado. No entanto, houve uma remoção de N-NH_4^+ em torno de 98,5% pelo reator aeróbio.

De acordo com a Tabela 5.2, no lixiviado há 13.780 mg.L^{-1} de alcalinidade e uma concentração de 10.277 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal. Considerando que a relação ideal, de acordo com a literatura, é de $7,14 \text{ mg}$ de alcalinidade por mg de nitrogênio amoniacal (SANTA'ANNA, 2013), essa é superior à encontrada nesse trabalho, sendo necessária adição de alcalinizantes.

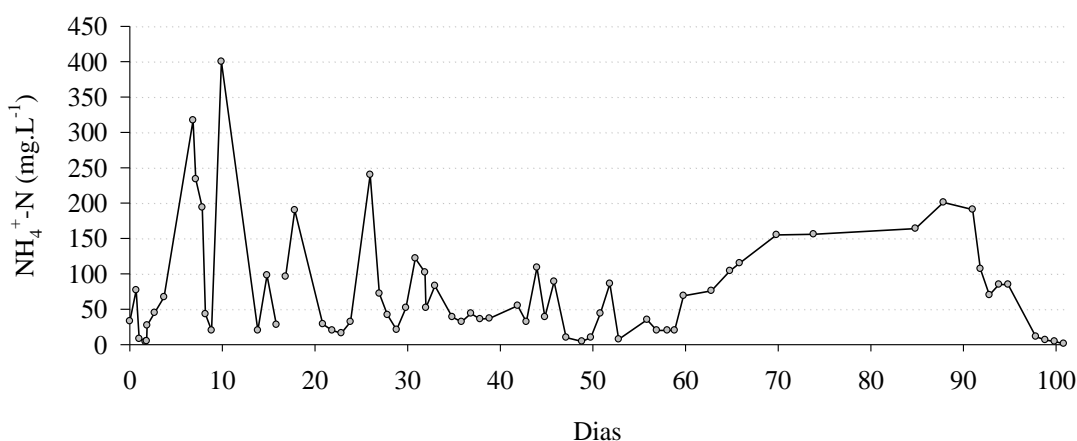
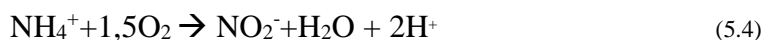


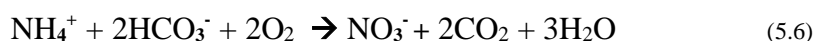
Figura 5.6. Concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado do aterro industrial durante o tratamento por processo aeróbio em função do número de dias de operação do reator biológico.

As Equações 5.4 e 5.5 apresentam as reações da nitrificação que são mediadas por bactérias autotróficas oxidadoras de nitrogênio amoniacal (BOA) e oxidadoras de nitrito (BON) e ocorrem em dois estágios sequenciais. No primeiro estágio, o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrito (Equação 5.4) e, na segunda etapa, o nitrito é oxidado a nitrato (Equação 5.5) (CAO *et al.*, 2018).



Contudo, como pouca energia é produzida a partir da oxidação do nitrogênio amoniacal e do NO_2^- , e a produção de novo material celular requer uma quantidade relativamente grande de energia, o rendimento de massa celular por unidade de massa de nitrogênio oxidado é pequeno (tipicamente aproximadamente $0,05 \text{ g células.g}^{-1}.\text{N}^{-1}$). Assim, quando ocorre nitrificação, aproximadamente 4,57 g de O_2 devem ser fornecidos por grama de nitrogênio oxidado, 3,43 g de O_2 para a oxidação de N- NH_4 a N- NO_2^- , e 1,14 g de O_2 para a oxidação de N- NO_2^- a N- NO_3^- (WEF, 2010, METCALF & EDDY, 2017)).

Negligenciando o tecido celular, a quantidade de alcalinidade requerida para a reação dada pelas Equações 5.4 e 5.5 pode ser estimada escrevendo a Equação (5.6) como segue:



Uma característica importante a ser observada é que, para cada mol de nitrogênio amoniacal oxidado, aproximadamente 2 mols de H^+ são produzidos. Isto significa que a nitrificação resulta em reduções significativas no pH. Como a maioria dos processos biológicos opera melhores na faixa de pH de 6 a 8,5, a nitrificação pode resultar em diminuição da eficiência ou mesmo falha do processo, se não for tomado cuidado para controlar a alcalinidade.

As alcalinidades requeridas em diferentes estudos variam, por exemplo Chen *et al.* (2016), encontraram uma relação de 4,5 mgCaCO_3 por $\text{mgNH}_4^+ \text{- N}$ para uma

nitrificação eficiente. Essa concentração de carbonato foi suficiente para a manutenção do pH (7,2-7,5) e para o desenvolvimento das BOA.

No presente trabalho, para encontrar o valor ótimo de concentração de carbonato, foi adicionado Na_2CO_3 até encontrar o ponto onde todo o nitrogênio amoniacal conseguiu ser convertido a nitrito ou nitrato, que foi de 30 g.L^{-1} . Essa dosagem representa uma adição de em torno de 14.150 mg.L^{-1} de CaCO_3 , que somado a alcalinidade presente no lixiviado, totaliza 27.930 mg.L^{-1} com um consumo de $2,71 \text{ mg}$ de CaCO_3 por mg de NH_4^+ -N. Esse resultado está abaixo da relação encontrada por Chen *et al.* (2016) e abaixo do preconizado pela literatura.

Outro fator observado no reator foi a remoção de nitrogênio em 45% (10.277 para 5.723 mg.L^{-1}), que não era esperada por ser um reator aeróbio. Isso pode ter ocorrido devido aos fatores de crescimento do lodo biológico, *Air Stripping* e desnitrificação no reator.

Relativo ao crescimento de lodo, foi perceptível o aumento de 590 g de SST e 390 g SSV durante todos os 101 dias de tratamento, o que representa um total de 23.630 mg de N que estava na forma de lodo. Conforme Boeira, 2004, cerca de 4% do lodo seco é nitrogênio. Representado um total aproximado de 310 mg.L^{-1} do nitrogênio removido.

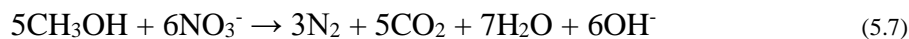
Uma fração do nitrogênio amoniacal pode ter sido removida por *Air Stripping*. Nesse processo, o pH foi inferior a 8,4 em 96% dos dias (NH_3 menor que 11%), contudo houve um período de 4 dias que o pH esteve próximo de 9, e 36% do nitrogênio amoniacal esteve na forma livre, assim, a remoção pode ter ocorrido de fato por *Air Stripping*.

Outro fator que pode estar relacionado é o tempo que o lixiviado permaneceu no reator, sendo que as inserções diárias de carbonato de sódio podem ter favorecido boa parte dessa remoção por *Air stripping*.

Caso seja contabilizada a fração de nitrogênio removida por *Air Stripping* e geração de lodo, a relação entre a alcalinidade e nitrogênio amoniacal é de $4,88 \text{ mg}$ de CaCO_3 por mg de NH_4^+ -N, valor próximo ao encontrado por Chen *et al.* (2016) e abaixo do preconizado pela literatura que é $7,14 \text{ CaCO}_3$ por mg de NH_4^+ -N.

Assim, outro fator, que pode ter ocorrido possivelmente foi a desnitrificação, favorecendo a geração de alcalinidade (Equação 5.6). Isso ocorre devido ao fato de os nutrientes e o oxigênio penetrarem até o centro do floco biológico, por meio do mecanismo de difusão. Dessa forma, tais substâncias ficam disponíveis para todo o conjunto microbiano ali presente. O fato é que a concentração de oxigênio diminui em direção ao centro do floco e, no seu interior, a concentração de oxigênio pode ser nula, podendo formar regiões anóxicas e permitindo que se desenvolva a desnitrificação (BASSIN & DEZOTTI, 2008).

Para que o processo de desnitrificação ocorra, é necessária uma fonte de carbono orgânico que atuará como doador de elétrons, a qual pode ser adicionada ao efluente (metanol, por exemplo) ou estar naturalmente disponível. A estequiometria da reação de desnitrificação depende diretamente da fonte de carbono utilizada. A Equação 5.7 apresenta as reações de desnitrificação utilizando o metanol como doadores de elétrons para redução de nitrato.



Dessa forma, metade do carbono inorgânico necessário à nitrificação pode ser gerado na desnitrificação. Por conseguinte, pode-se inferir uma possível geração de alcalinidade, aumentando a relação $\text{CaCO}_3:\text{NH}_4^+-\text{N}$, contudo não foi possível mensurar tal atividade.

Foi observada uma faixa de eficiência de remoção de COD de 64% a 79% (Figura 5.7). Esse resultado mostra que esse lixiviado é em grande parte biodegradável, o mesmo observado no ensaio Zahn-Wellens que obteve 77%, mostrando ser um ensaio confiável para determinar biodegradabilidade.

Porém, os valores de COD do lixiviado tratado ainda se apresentam altos, com valores na ordem de 2.900 mg.L^{-1} , o que pode indicar que há uma parcela do lixiviado que é recalcitrante ao processo biológico. Em grande parte, esse valor se deve a presença de substâncias húmicas (51,6%), reconhecidamente recalcitrantes ao processo biológico.

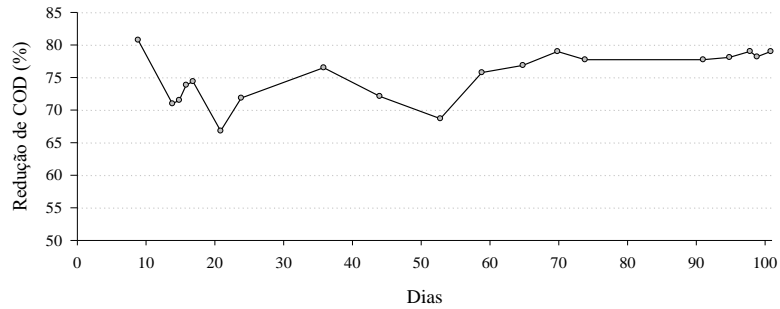


Figura 5.7. Remoção de COD do lixiviado durante o tratamento por processo aeróbio em função do número de dias de operação do reator biológico.

No início de operação do reator foi observado que quase todo o nitrogênio amoniacal estava sendo convertido a nitrato, porém no decorrer do tempo de operação do reator houve uma inversão, conforme mostrado na Figura 5.8.

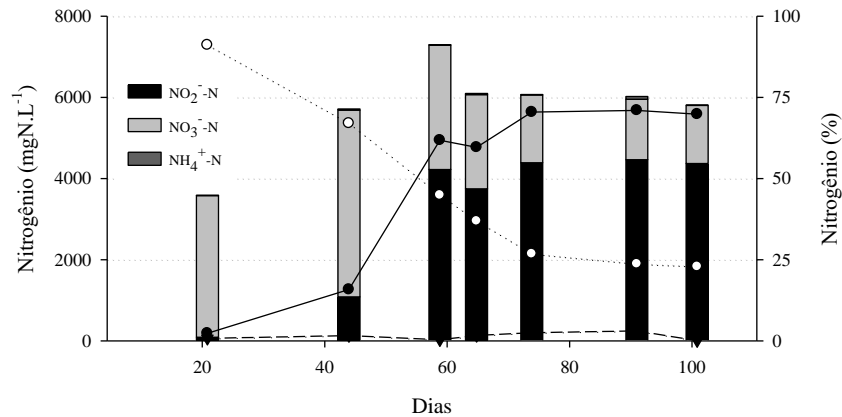


Figura 5.8. Concentração e porcentagens de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato no lixiviado em função do número de dias de operação do reator biológico. (●) - NO₂⁻-N (%), (○) NO₃⁻-N (%) e (▼) NH₄⁺-N (%).

Os autores Ren *et al.* (2017), constataram que pode ser esperado um comportamento inverso. Os autores estudaram por 211 dias o tratamento de um lixiviado de aterro doméstico em um reator com lodo granular. Os resultados mostraram que o nitrito foi o principal componente de NO_x no efluente tratado durante os primeiros 33 e 66 dias. Tal resultado indica a ocorrência de nitrificação. Posteriormente, à medida que as bactérias oxidantes de nitrito (BON) estavam sendo adaptadas ao lixiviado, o nitrato aumentou gradualmente, em função da oxidação de nitrito.

Chen *et al.* (2016), estudaram o processo de lodo ativado em escala piloto, utilizando um lixiviado de aterro maduro com baixos níveis de OD (0,1 - 0,5 mg.L⁻¹). Tal processo mostrou um favorecimento para conversão a nitrito, pois a conversão a nitrato

foi limitada devido aos baixos níveis de OD. No entanto, nesse trabalho, conforme mencionado anteriormente, o valor de OD no sistema foi adequado ($OD = 4,2 \text{ mg.L}^{-1}$), uma vez que o reator era aerado.

El-Gohary & Kamel (2016), obtiveram resultados semelhantes ao de Chen *et al.* (2016). Os autores relatam um aumento significativo nas concentrações de nitrito em um efluente proveniente de biorreatores aeróbios e uma formação moderada de nitrato, que atribuíram a baixa concentração de OD.

A formação de ácido nitroso foi observada e apresentou o teor máximo de $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo Wang *et al.* (2014), uma concentração de ácido nitroso entre $0,24$ a $1,35 \text{ mg.L}^{-1}$ pode inibir as bactérias oxidadoras de nitrito, gerando seu acúmulo dentro do reator. Neste contexto, Belmonte *et al.* (2017) concluíram que se a concentração de HNO_2 é insignificante, o NH_4^+ é totalmente oxidado a NO_3^- mesmo sob condições de nitrogênio amoniacal na forma livre.

Na Figura 5.9 pode-se verificar uma relação direta entre o acúmulo de nitrito no reator, com o aumento da concentração de ácido nitroso, o que denota que a sua presença afetou o processo de oxidação do nitrito a nitrato e seu consequente acúmulo no lixiviado tratado.

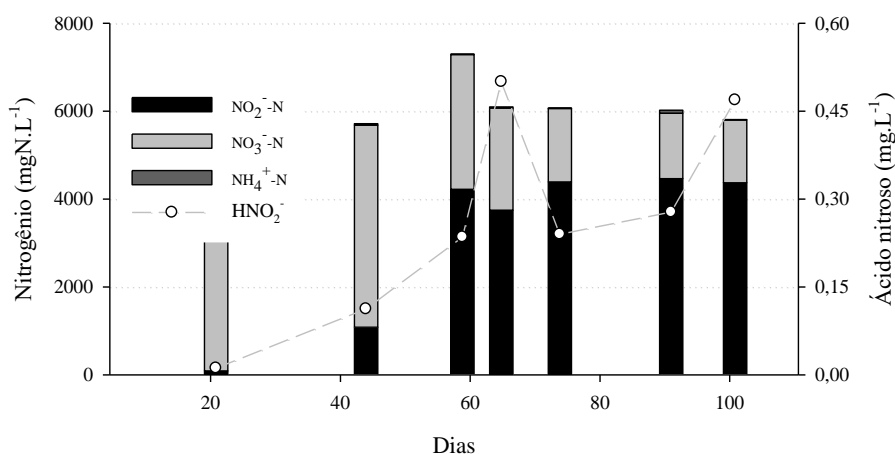


Figura 5.9. Concentração de ácido nitroso e acúmulo de nitrito no lixiviado durante o tratamento em função do número de dias de operação do reator biológico.

Outra preocupação está relacionada ao teor de Cr presente no lixiviado, devido a possibilidade de sua adsorção no lodo biológico ou mesmo a sua conversão para forma

de Cr(VI). Outra consideração a ser feita é que o Cr pode atuar com um agente inibidor do processo de nitrificação (o papel do Cr (III) será abordado no item 5.4).

A adsorção de Cr no lodo biológico foi de 9%. Alguns estudos mostram que a adsorção pode chegar a mais de 90%, sendo influenciada por fatores como a idade do lodo, a qual é inversamente proporcional à adsorção de Cr (III). A adsorção é predominante nos polímeros extracelulares (STASINAKIS *et al.*, 2003).

5.3.2 Tratamento biológico do lixiviado usando um reator anóxico e aeróbio

O tratamento biológico no reator anóxico e aeróbio foi realizado para obter, além da nitrificação, a desnitrificação completa do lixiviado e, conseqüentemente, diminuição da quantidade de Na₂CO₃ a ser adicionada durante a etapa de nitrificação. As tecnologias de tratamento biológico são preferidas em comparação com tecnologias físico-químicas, principalmente para lixiviados ricos em matéria orgânica como o que aqui foi estudado, e como os analisados por Chen *et al.* (2016) e Gabarró *et al.* (2012).

O reator foi iniciado com o lodo biológico proveniente do reator aeróbio que estava bem aclimatado ao lixiviado, sendo operado por 101 dias. Durante o período de aclimação à desnitrificação, foram propiciadas condições ideais para tratamento do lixiviado, com a inserção de fonte externa de carbono e alcalinidade. Na Tabela 5.3 estão descritas as médias dos parâmetros nos reatores anóxico, aeróbio e do lixiviado tratado.

Tabela 5.3. Parâmetros médios dos reatores anóxico, aeróbio e lixiviado tratado durante o período estudado.

Parâmetro	Anóxico	Aeróbio	Lixiviado tratado
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	0	4,21	3,5
pH	7,84	6,72	6,65
Temperatura (°C)	24,8	23,0	16,1
ORP (mV)	-40,6	-18,4	-16,8
Volume (L)	8	6	3,2

O sistema de tratamento apresentou um volume médio de 17,2 L (8 L anóxico, 6 L aeróbio e 3,2 L decantador). Esses valores foram obtidos ao longo dos primeiros dias de operação dos reatores, pois foi observado que a nitrificação estava ocorrendo de forma mais efetiva. Isso ocorreu, principalmente, devido às características do lodo biológico do reator aeróbio anteriormente discutido, o qual foi o inóculo desse sistema.

Como forma de verificar o quanto de lixiviado poderia ser tratado diariamente foi iniciada a alimentação após a estabilização do sistema, com uma taxa que variou de 100 a 300 mL.dia⁻¹. Observa-se na Figura 5.10 o comportamento do sistema ao longo das taxas de aplicações de lixiviado. O TRH variou de 57 a 172 dias, valores bem elevados, se comparados com o TRH de sistemas de tratamento de esgoto que variam de algumas horas até 30 dias (VON SPERLING *et al.*, 2001).

Na Figura 5.10 pode-se verificar que a taxa de redução de COD chegou a uma de redução de ~170 mg.L⁻¹.dia. De tal modo, ao avaliar a taxa de lixiviado aplicada ocorreu uma eficiência de degradação média de 79%, similar ao encontrado no reator aeróbio.

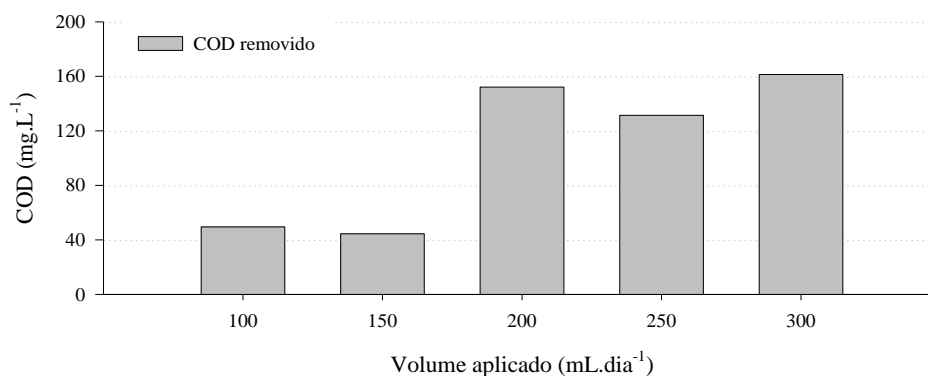


Figura 5.10. Remoção de matéria orgânica do lixiviado em função do volume de lixiviado adicionado ao reator biológico em diferentes TRH (anóxico + aeróbio). As amostras foram recolhidas após o decantador.

A desnitrificação biológica é realizada por bactérias heterotróficas e para o sucesso desse processo, essas requerem uma fonte de carbono orgânico como doador de elétrons. Assim, o potencial de desnitrificação é função do carbono orgânico disponível, geralmente expresso em gDQO/gN (CAO, 2014).

No lixiviado estudado há uma relação de gDQO/gN de 5,25. Ao se considerar apenas a fração biodegradável, a relação fica em 4,14, contudo Jenni *et al.* (2014), mostram que o ideal é em torno de 2,86 gDQO/gN, ou seja, abaixo do que foi encontrado nesse trabalho. Cao (2014), por sua vez, mostra que essa relação depende das características do sistema e em seu estudo a relação C/N variou de 4,28 gDQO/gN a 9,45 gDQO/gN.

Ao iniciar o processo foi verificada a necessidade de adição de uma fonte de carbono, pois a eficiência estava abaixo do buscado (~80%). Assim, foi adicionado o metanol (CH_3OH) na quantidade de $3,17 \text{ gC.L}^{-1}$, o que propiciou a relação de $1,74 \text{ gCOD/gN}$ e possibilitou bons níveis de remoção. A Figura 5.11 apresenta as remoções de nitrogênio total obtidas no reator biológico.

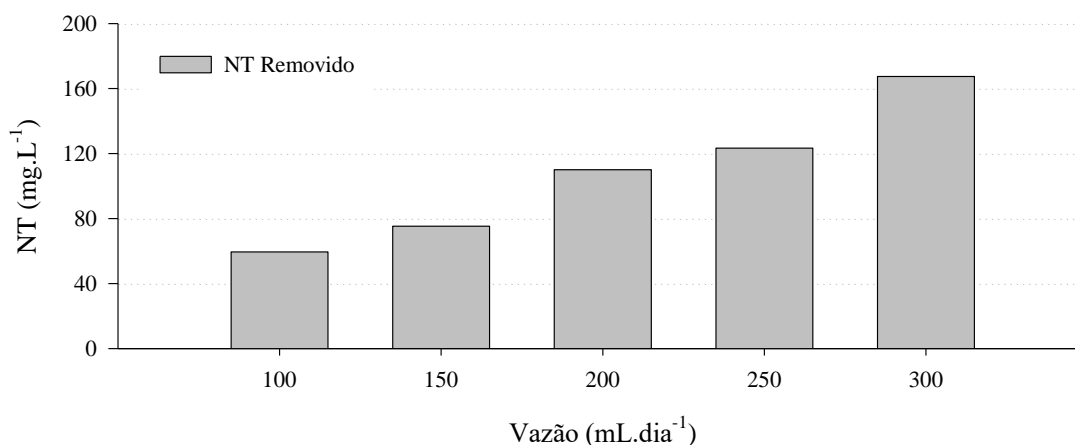


Figura 5.11. Remoção de nitrogênio do lixiviado do aterro industrial em função do volume de lixiviado adicionado ao reator biológico anóxico.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 5.10 e 5.11, observa-se que o sistema poderia ter sido alimentado com uma vazão maior de lixiviado, principalmente no que concerne ao nitrogênio, o qual sempre foi removido em média de 94% (entre 93 a 95%). O nitrogênio restante apresentava-se, principalmente, na forma de nitrogênio orgânico.

Ao comparar o sistema biológico, que objetivou somente a nitrificação, ao sistema com remoção de nitrogênio (anóxico + aeróbio), é observado que ambos sistemas apresentaram eficiências similares na remoção de carbono e nitrogênio. Porém, quando havia apenas um reator aeróbio houve a necessidade de adição de alcalinidade sob a forma de carbonato de sódio (30 g.L^{-1}), no qual com o conjunto anóxico + aeróbio, não foi necessária tal adição.

Esses valores adicionados de alcalinizantes foram extremamente altos para serem aplicados em escala real, porém ao realizar a desnitrificação não foi necessária a adição de carbonato de sódio, devido que na desnitrificação ocorre há produção de alcalinidade. Em contrapartida, houve a necessidade de utilizar uma fonte de carbono externa ($3,17$

gC.L⁻¹) para uma conversão em média de 94% do nitrogênio. Para tal, pode ser estabelecida a inserção de efluentes ricos em matéria orgânica ou outras fontes de carbono para a desnitrificação.

5.4 Efeito da presença de Cr(III) e NH₄⁺ na nitrificação e na remoção de matéria orgânica

O ensaio de inibição foi realizado para compreender como o teor de Cr(III) e de nitrogênio amoniacal interferem no tratamento biológico em relação à nitrificação e remoção de matéria orgânica. Para um maior entendimento do que ocorre em um tratamento biológico aeróbio, caso esses teores aumentem ou reduzam, foi realizado um planejamento experimental em ensaios de biodegradabilidade, que variou o teor de Cr(III) entre 6,5 e 174,4 mg.L⁻¹ e nitrogênio amoniacal na faixa de 339 a 1.171 mg.L⁻¹.

O ensaio foi baseado no método de Zahn-Wellens, e para adequar a metodologia do ensaio, foi realizada uma diluição do lixiviado de 20 vezes conforme a OECD (1992).

Lixiviado de aterro de resíduos domésticos e industriais é reconhecido por poder apresentar impacto prejudicial sobre a integridade celular e atividade enzimática de um lodo biológico, assim, um ensaio biológico, como o Zahn-Wellens, pode contribuir para uma avaliação de inibição por substâncias específicas presentes no lixiviado, como o caso do Cr(III) e NH₄⁺ (FOLADORI; BRUNI & TAMBURINI, 2014).

O lodo biológico utilizado no ensaio de Zahn-Wellens foi o do reator aeróbio (Item 5.3.1) que já estava adaptado ao lixiviado. O ensaio de referência com glicose mostrou uma redução de COD acima de 95%, mostrando que a biomassa estava em boas condições.

5.4.1 Remoção de matéria orgânica e nitrificação

Nas Figuras 5.12a e 5.12b pode ser observada a redução do carbono orgânico dissolvido (COD) durante o ensaio, em percentual e taxa, respectivamente. Nota-se que houve uma pequena variação a partir do terceiro dia, mostrando que o lixiviado

apresentava alta biodegradabilidade, conforme descrito por Silva *et al.* (2015). Houve uma remoção média de COD de 57,4% (53,6; 61,6), 66,7% (63,6; 70,0), 68,9 (65,5; 72,3) e 70,3% (66,3; 74,2) nos dias 3, 7, 14 e 28 respectivamente, nos 11 experimentos com diferentes doses de Cr(III) e nitrogênio amoniacal, conforme a Tabela 4.2.

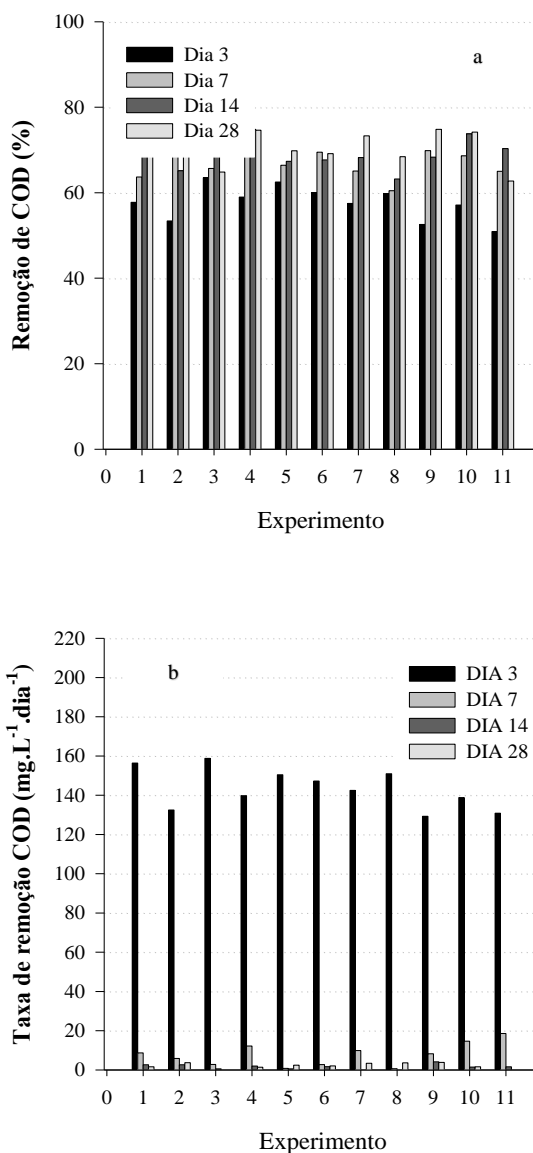


Figura 5.12. Redução do percentual de carbono orgânico dissolvido (a) e taxa de remoção de carbono orgânico dissolvido (b) em diferentes dias do ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado do aterro industrial.

A nitrificação é um passo crítico para remoção biológica de nitrogênio. Li & Zhao (1999), elucidam que o nitrogênio amoniacal, um dos principais constituintes do lixiviado, pode apresentar inibição em sistemas biológicos. Segundo Wang *et al.* (2016), este processo envolve uma conversão sequencial de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) para nitrito ($\text{NO}_2^- \text{-N}$) e posteriormente a nitrato ($\text{NO}_3^- \text{-N}$), realizada por BOAs e BONs.

Observa-se que houve nitrificação média de 0,94% (0; 2,3), 10,7% (5,6; 15,8), 19,4% (12,6; 26,1) e 63,3% (55,0; 71,7) nos dias 3, 7, 14 e 28 dias, conforme a Figura 5.13, tendo menores níveis de remoção no início e maiores entre os dias 4 e 7 do ensaio.

Tal comportamento é decorrente do grupo de micro-organismos heterotróficos, que consomem a maior parte do oxigênio disponível para a oxidação da matéria orgânica. Dessa forma, após a degradação da matéria orgânica, ocorre, o acréscimo da disponibilidade de O₂ no sistema novamente e as BOAs começa m a ser mais efetivas. Portanto, os resultados dos ensaios de Zahn-Wellens se mostram coerentes.

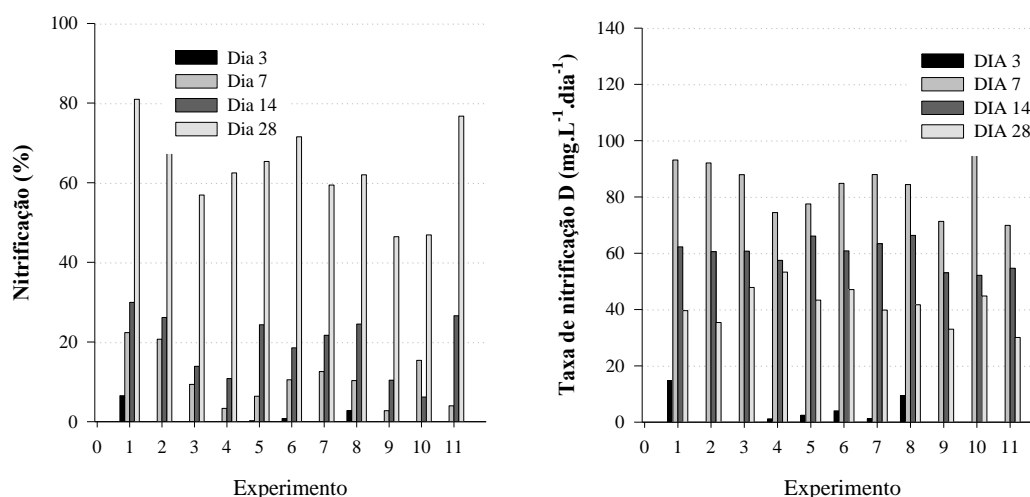


Figura 5.13. Percentual de remoção de nitrogênio amoniacal (a) e taxa de remoção nitrogênio amoniacal (b) em diferentes dias do ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens no lixiviado aterro industrial.

Para verificar a possível inibição pela presença de NH₄⁺ e Cr(III) no processo biológico, foram realizadas análises estatísticas com as informações dos dias 3, 7, 14 e 28. Para o COD foi utilizado o percentual de redução, que inicialmente apresentava valores próximos.

Na Figura 5.12 (28 dias), verifica-se que o sistema conseguiu remover matéria orgânica de forma similar em todos os ensaios, não sendo possível a identificação clara de inibição. Para melhor avaliação, foi medida a remoção de matéria orgânica e nitrificação nos 11 ensaios com diferentes combinações dos dois fatores. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Uma análise de regressão múltipla foi aplicada aos resultados experimentais para obter um modelo capaz de prever a remoção de matéria orgânica (RCO), por meio da Equação 5.8.

$$\text{RCO (\%)} = 70,74 + 2,50A + 0,46A^2 + 1,82B - 1,12B^2 + 2,18AB \quad (5.8)$$

Uma relação razoavelmente próxima foi observada quando os valores previstos foram comparados com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 5.4). É possível verificar que o parâmetro de interação foi significativo, mostrando uma influência mútua entre Cr(III) e NH_4^+ , ou seja, essa interação dos dois componentes, Cr(III) e NH_4^+ , para causar um aumento na remoção de matéria orgânica.

Tabela 5.4. Coeficientes de CCD para prever a nitrificação e remoção de matéria orgânica por análise de regressão para o 28º dia.

Experimento	Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)				Carbono orgânico (%)	
	A	B	Experimental	Predito	Experimental	Predito
1	-1	-1	431,3	417,5	70,0	67,9
2	1	-1	371,6	310,9	71,1	68,6
3	-1	1	546,5	514,4	64,8	67,2
4	1	1	622,7	543,7	74,6	76,6
5	0	0	483,5	483,9	69,8	70,7
6	0	0	535,9	483,9	69,1	70,7
7	0	0	433,4	483,9	73,3	70,7
8	$-\sqrt{2}$	0	460,0	473,4	68,4	68,1
9	$\sqrt{2}$	0	338,9	418,9	74,8	75,2
10	0	$\sqrt{2}$	504,1	563,8	74,2	71,1
11	0	$-\sqrt{2}$	297,7	331,3	62,7	65,9

O coeficiente de determinação R^2 encontrado foi de 0,675 (Tabela 5.5), indicando que o modelo explica 67,5% das variações totais no sistema. Isso garante um ajuste satisfatório do modelo direto para dados experimentais, visto que se trata de um meio microbiológico com efluente real.

Já a análise de regressão múltipla para a remoção nitrogênio amoniacal (RNA) se baseou no modelo apresentado na Equação 5.9.

$$\text{RNA} = 483,89 - 38,69A - 37,96A^2 + 164,83B - 36,55B^2 + 67,95AB \quad (5.9)$$

Como a única variável estatisticamente significativa no processo é NH_4^+ e o termo é linear, o modelo pode ser simplificado pela Equação 5.10. O mesmo possui um

coeficiente de determinação R^2 de 0,701, indicando que o modelo explica 70,1% das variações.

$$\text{RNA} = 483,89 + 164,83B \quad (5.10)$$

O teste ANOVA para ambos os modelos é apresentado nas Tabelas 5.5 e 5.6. Os valores dos parâmetros estatísticos, tais como soma quadrática, graus de liberdade, média quadrática, F calculado e tabulado para os termos da equação foram calculados para p -value $< 0,05$. Os valores apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 mostram que não há diferença estatísticas entre os tratamentos para partir do F calculado e tabulado.

Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) para CCD para a matéria orgânica.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	F calculado	F tabulado
Regressão	105,98	5	21,20	2,08	5,05
Resíduo	50,99	5	10,20		
Lack of fit	40,86	3	13,62	2,68	19,16
Erro Puro	10,13	2	5,07		
Total	156,97	10			

A variação explicou 67,5%; Limite de confiança 95%; Distribuição F Fisher

Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) para CCD para o nitrogênio amoniacal.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Media Quadrática	F calculado	F tabulado
Regressão	64794,33	5	12958,86	2,34	5,05
Resíduo	27663,59	5	5532,72		
Lack of fit	22415,38	3	7471,79	2,85	19,16
Erro Puro	5248,21	2	2624,11		
Total	92457,92	10			

A variação explicou 70,1%; Limite de confiança 95%; Distribuição F Fisher

As parcelas de probabilidade normal dos resíduos brutos dos dias 28 são retratadas na Figura 5.14. Essas parcelas são uma ferramenta de diagnóstico fundamental para detectar variância sistemática do pressuposto de que os erros são normalmente distribuídos e independentes um do outro. As variações dessa linha direta indicam variações da normalidade. Com base na forma dessas funcionalidades, é possível concluir

que os resíduos têm uma distribuição normal. Esse comportamento indica a adequação dos modelos propostos para o conjunto de dados observado.

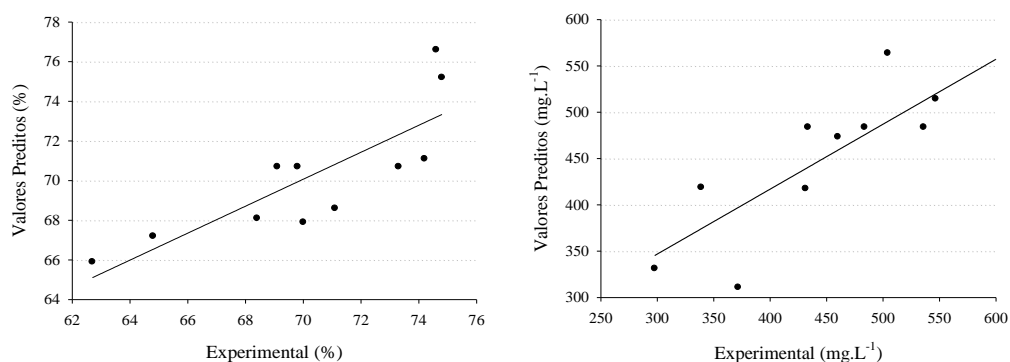


Figura 5.14. Parcelas de probabilidade normal de resíduos brutos em $p = 0,05$ para remoção de matéria orgânica (a) e nitrogênio amoniacal (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens Do lixiviado aterro industrial.

Como forma de verificar a variação entre os dias, foram utilizadas as superfícies de resposta, para verificar se ocorre ou não uma inibição em diferentes tempos do ensaio, pois é comum que ao passar dos dias ocorra uma aclimação aos teores aplicados, e assim seja promovida a nitrificação e remoção da matéria orgânica. Na Figura 5.15 é apresentado a superfície de resposta para a remoção de matéria orgânica no dia 3 e no dia 28. É perceptível que até o 3^o dia a maior fração orgânica foi removida (Figura 5.12).

Assim, nos três primeiros dias, quanto menor o teor de Cr(III), maior foi a taxa remoção de COD. Contudo, relativo ao teor de amônia, não fica clara inibição no processo e sim o efeito contrário ao Cr(III). Tal comportamento é distinto do encontrado por Li & Zhao (1999) e Yenigun & Demirel (2013), e possivelmente deve-se ao grande período em que o sistema foi aclimatado antes do ensaio a esse alto teor de nitrogênio amoniacal.

No decorrer dos dias o Cr(III) não apresentou uma inibição clara, o mesmo para o NH_4^+ , ocorrendo um equilíbrio. Especificamente no dia 28, o ensaio de Zahn-Wellens removeu praticamente os mesmos níveis de remoção de COD, Figura 5.15, entre as amostras.

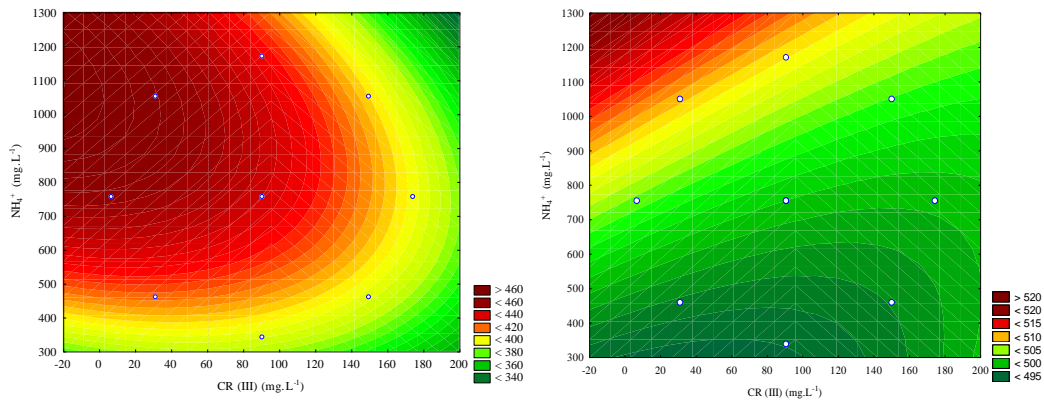


Figura 5.15. Remoção de carbono orgânico dissolvido no terceiro dia (a) e remoção de carbono orgânico dissolvido no vigésimo oitavo dia (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens do lixiviado aterro industrial.

No Figura 5.16 é apresentado o comportamento da taxa de remoção de nitrogênio amoniacal nos dias 7° e 28°(no dia 3 não houve remoção satisfatória). Quando verificadas as superfícies de resposta para o dia 3, não fica claro o papel da presença de nitrogênio amoniacal e do Cr(III), visto que nesse período houve praticamente remoção apenas de COD. Embora o meio esteja bem aclimatado, foi observada uma influência na remoção de nitrogênio amoniacal em relação a concentração inicial de NH_4^+ para o 7° dia, no qual quanto maior a presença de Cr(III) menor foi a nitrificação.

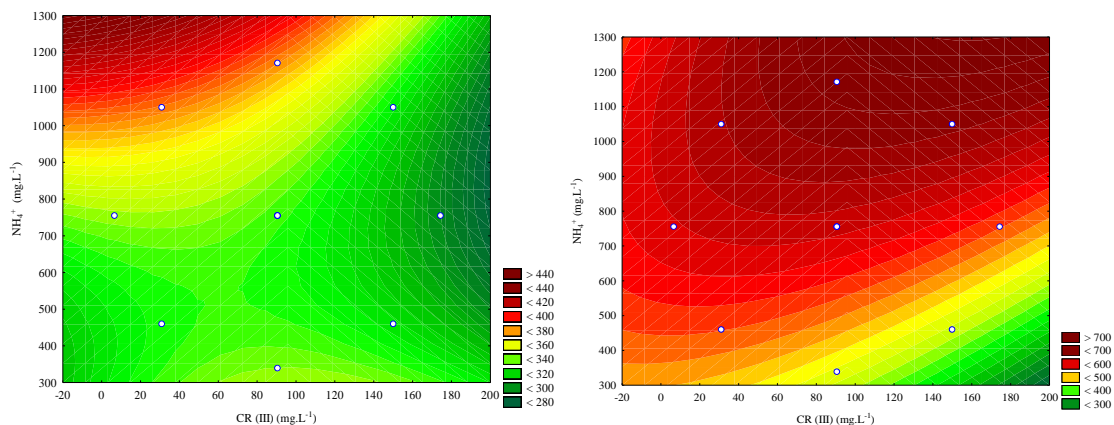


Figura 5.16. Superfície de resposta para remoção de nitrogênio amoniacal com sétimo dia (a) e vigésimo oitavo dia (b) durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens do lixiviado aterro industrial.

Não obstante, ao analisar o percentual de redução de nitrogênio amoniacal no 28° dia, observa-se que o Cr(III) inibiu o processo (Figura 5.17). Isso ocorre principalmente para teores de nitrogênio amoniacal menores, visto que ao observar a concentração de 200 mg.L^{-1} de Cr(III) e 300 mg.L^{-1} de NH_4^+ o percentual de nitrogênio removido foi $< 70\%$ e quando o teor de Cr(III) foi 0, a taxa foi próxima a 100%. Para concentrações maiores

de nitrogênio amoniacal possivelmente houve uma limitação da capacidade de nitrificação e assim o Cr(III) teve um papel secundário.

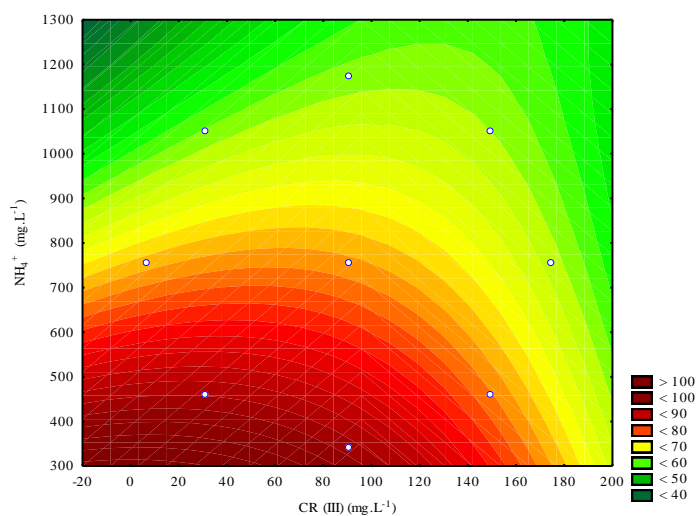


Figura 5.17. Superfície de resposta para remoção nitrogênio amoniacal durante o ensaio de biodegradabilidade de Zahn-Wellens do lixiviado aterro industrial.

Ao observar as Figuras 5.16 e 5.17, observa-se um comportamento similar ao apresentado na literatura relativos a remoção de NH_4^+ . A concentração de nitrogênio amoniacal é reconhecida por apresentar inibição em sistemas de lodos ativados, principalmente na nitrificação, conforme o estudo de Li & Zhao (1999), que avaliaram reatores de lodos ativados variando a amônia de 50 mg.L^{-1} para 800 mg.L^{-1} . Os resultados mostraram uma redução de DQO de 95,1% para 79,1% e de amônia de 98,8% para 18,8%, para as respectivas concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal.

O mesmo é observado em digestão anaeróbia, onde a amônia (NH_4^+) e a amônia livre (NH_3) são diretas e indiretamente inibitórias (YENIGUN & DEMIREL, 2013). Por sua vez, alguns resultados sugerem que as concentrações de Cr(III) até cerca de 7 mg.L^{-1} têm um efeito estimulante, enquanto as concentrações de Cr(III) superiores a 13 mg.L^{-1} têm um efeito negativo na nitrificação (NOVOTNIK *et al.*, 2014).

Em contrapartida a essas técnicas, deve-se levar em consideração as demais características de um efluente, como o teor de cromo, micronutrientes, nitrogênio amoniacal, entre outros, além da aclimação da biomassa que é fundamental para o sistema conseguir trabalhar com uma matriz complexa como o lixiviado de aterro industrial (ZHU *et al.*, 2017).

Assim fica evidente que uma biomassa previamente aclimatada apresenta alta resistência a elevados teores de Cr(III) e NH_4^+ , demonstrando ser possível um processo biológico aeróbio para obter boas remoções de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica em lixiviados de aterros domésticos e industriais.

5.5 Tratamento Físico-químico do lixiviado do aterro industrial por coagulação/floculação

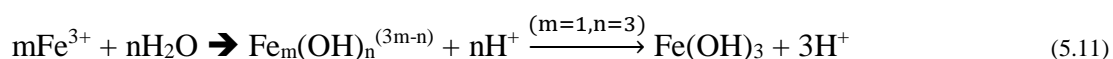
Foi realizado o processo de coagulação/floculação do lixiviado do aterro industrial, visto sua reconhecida eficiência para remoção de cor, COD, DQO e outros parâmetros, conforme mencionando no tópico 3.3.1. Para tal, foi realizada a coagulação/floculação do lixiviado bruto e após os dois tratamentos biológicos (reator aeróbio e reator anóxico-aeróbio).

5.5.1 Coagulação/floculação – Efeito do pH

Foi realizada a determinação do pH ideal para o ensaio de coagulação/floculação, baseado em diversos parâmetros, como remoção de COD (Figura 5.18a), remoção de cor (Figura 5.18b), remoção de cromo dissolvido (Figura 5.19a), concentração de ferro dissolvido (Figura 5.19b) e volume de ácido sulfúrico utilizado (Figura 5.19c).

Para tal, foi adicionado FeCl_3 ao lixiviado bruto, nitrificado (aeróbio) e desnitrificado (anóxico-aeróbio), em concentrações de 500, 400 e 200 $\text{mgFe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram obtidos em um ensaio anterior para verificar a dosagem que resultaria em uma boa coagulação. Os lixiviados nitrificado (aeróbio) e desnitrificado (anóxico-aeróbio) utilizados nesses ensaios de coagulação/floculação foram recolhidos no final do período de operação dos reatores, depois do decantador.

Quando os íons férricos são adicionados à um meio aquoso, ocorrem reações paralelas e sequenciais conforme apresentada por Golbaz *et al.* (2014) (Equação 5.11). Como resultado da adição de cloreto férrico, são produzidas espécies intermediárias de hidrolisado de ferro e hidróxido de ferro.



Para a remoção de COD (Figura 5.18a), foi verificada uma melhor eficiência com a redução de pH. O pH 3 foi mais favorável para o lixiviado nitrificado e o desnitrificado com remoções de 73,5 e 58,5%, respectivamente, e por sua vez o pH 4 foi o melhor para o lixiviado bruto, com eficiência de 25,7%, embora com um incremento muito pequeno. Observou-se um comportamento similar para a redução de cor, uma vez que parte dos compostos húmicos foram removidos com os sólidos.

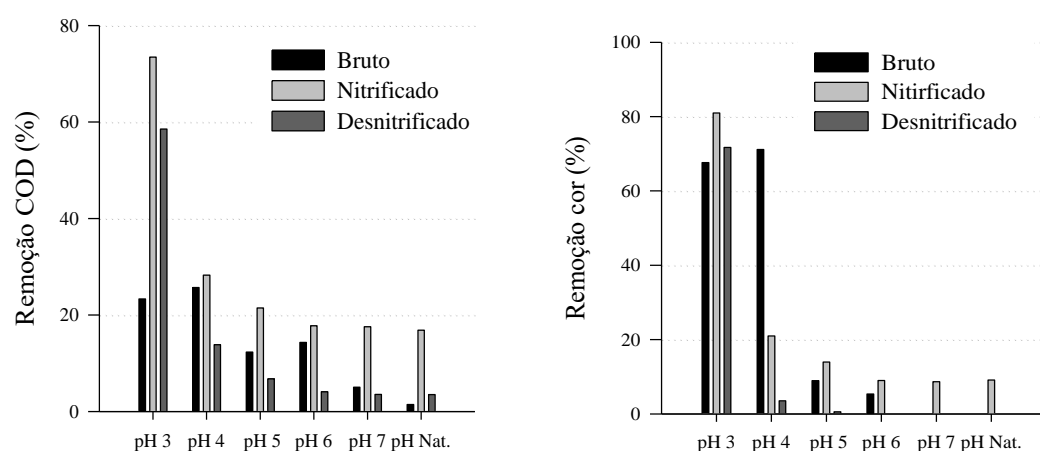


Figura 5.18. Remoção de COD (a) e cor (b) por coagulação/floculação do lixiviado bruto, nitrificado e desnitrificado.

Outro ponto importante para esse lixiviado é a presença de cromo, o qual conforme já mencionado, pode exercer uma influência nos processos biológicos e apresenta limites para o seu lançamento de 0,1 e 1 mg.L⁻¹ para Cr(VI) e Cr(III), respectivamente, na CONAMA 430/2011. Como pode ser observado na Figura 5.19a, houve uma melhora na remoção de cromo a medida que o pH diminuiu, porém ainda bem acima das normativas vigentes, com valores de 27, 19 e 35 para o lixiviado bruto, nitrificado e desnitrificado, respectivamente a pH 3.

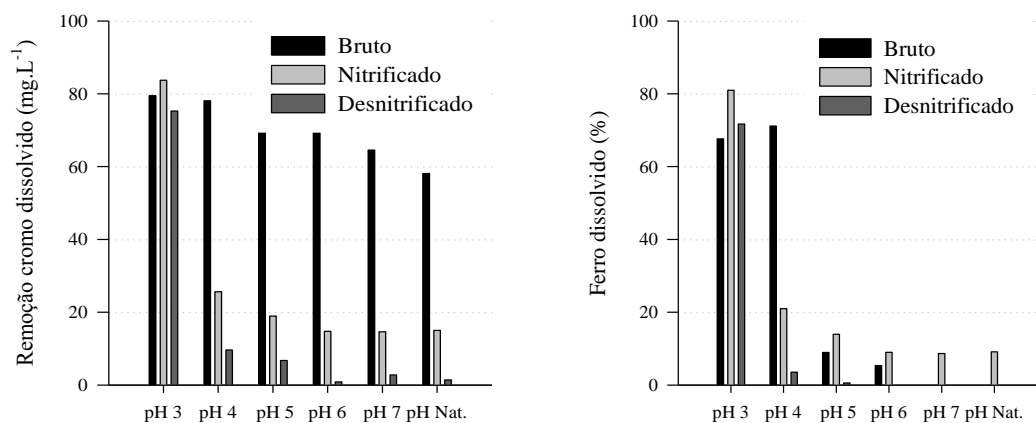
Para o lixiviado bruto no pH natural (8,31) houve uma remoção de cromo próxima a 60%. Isso ocorre devido ao fato de que durante o processo de coagulação, os íons cromo reagem com íons férricos e são formados precipitados de cromato férrico [Fe₂(CrO₄)₃] e/ou dicromato férrico [Fe₂(Cr₂O₇)₃] insolúveis. Essas reações são favorecidas em pH alcalino (GOLBAZ *et al.*, 2014; JAFARI, GOLBAZ & KALANTARY, 2013).

Os limites de ferro dissolvido estabelecidos pela normativa vigente limita o seu lançamento a 15 mgFe.L^{-1} pela CONAMA 430/2011 e 2 mgFe.L^{-1} pela diretiva europeia 91/271/CEE. No entanto, deve-se atentar para o fato que o lixiviado tratado passará posteriormente por um processo oxidativo que utiliza ferro, de forma que o ferro residual poderá ser aproveitado.

A eficiência de remoção de cromo e o menor ferro residual apresentam melhores resultados em concordância ao observado nas melhores remoções de COD, mostrando que o pH 3 foi o melhor.

Na Figura 5.19c, é mostrado o volume adicionado de ácido sulfúrico para reduzir o pH. Para reduzir o pH do lixiviado bruto para 3 foi utilizado um volume $17,6 \text{ L.m}^{-3}$ de H_2SO_4 96%. Tal volume impossibilita a implantação desse processo em escala industrial a custos aceitáveis, além do fato que o pH deve ser aumentado para um posterior processo biológico (no caso do lixiviado bruto), ou mesmo para o descarte do lixiviado tratado.

O processo de nitrificação (aeróbio) propiciou a redução da quantidade necessária para a redução do pH de H_2SO_4 de $17,6 \text{ L.m}^{-3}$ para $6,4 \text{ L.m}^{-3}$. Isso pode ser atribuído ao consumo da alcalinidade do meio para a transformação de nitrogênio amoniacal para nitrito e nitrato (Equação 5.4 e 5.5). Todavia, no lixiviado desnitrificado (anóxico – aeróbio) (Equação 5.8) ocorre uma maior redução da quantidade de H_2SO_4 necessária para reduzir a pH 3, é necessário 4,31% do H_2SO_4 do que foi utilizado no lixiviado bruto e 11,87% do nitrificado.



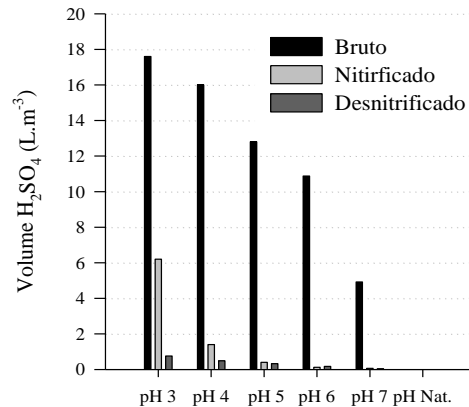


Figura 5.19. Remoção de cromo dissolvido (a), ferro dissolvido (b) pelo processo de coagulação/floculação e volume de ácido sulfúrico adicionado para redução do pH (c) no lixiviado bruto, nitrificado e desnitrificado.

A partir da análise dessas cinco variáveis, o pH ótimo para o processo de coagulação/floculação foi de 4 para o lixiviado bruto e de 3 para o lixiviado nitrificado e desnitrificado. De posse dessas informações foi determinada a dosagem ótima de FeCl_3 .

5.5.2 Coagulação/floculação – Efeito da concentração de FeCl_3

Diferentes doses de coagulante foram usadas nos testes em função das características das amostras de lixiviado: efluente bruto, doses de Fe^{3+} entre 0 a 4.000 mgFe.L^{-1} ; lixiviado nitrificado, doses de Fe^{3+} entre 0 a 800 mgFe.L^{-1} e para o lixiviado desnitrificado, doses de Fe^{3+} entre 0 a 600 mgFe.L^{-1} . Na Figura 5.20a, pode ser observado que na coagulação/floculação do lixiviado bruto, houve uma remoção de COD em 37,3% (de 13.966 para 8.763 mg.L^{-1}) na dosagem de 2.000 mgFe.L^{-1} . Entretanto, ao comparar com apenas a acidificação, a concentração de 0 mgFe.L^{-1} resultou em uma eficiência de remoção de COD de 20,0% (redução de 13.966 para 11.220 mg.L^{-1}), mostrando que acidificação favoreceu por si só uma boa parte da remoção do COD. Vale ressaltar que esse comportamento foi verificado também para os lixiviados nitrificado e desnitrificado, Figuras 5.20b e 5.20c.

Porém, nos efluentes tratados pelos processos biológicos, fica claro que a coagulação/floculação apresentou uma ótima redução de COD nas concentrações de cloreto férrico de 400 e 600 mgFe.L^{-1} para o lixiviado nitrificado e desnitrificado, respectivamente em 80% (de 2.969 para 605 mg.L^{-1}) e em 75,0% (de 2.881 para 717 mg.L^{-1}).

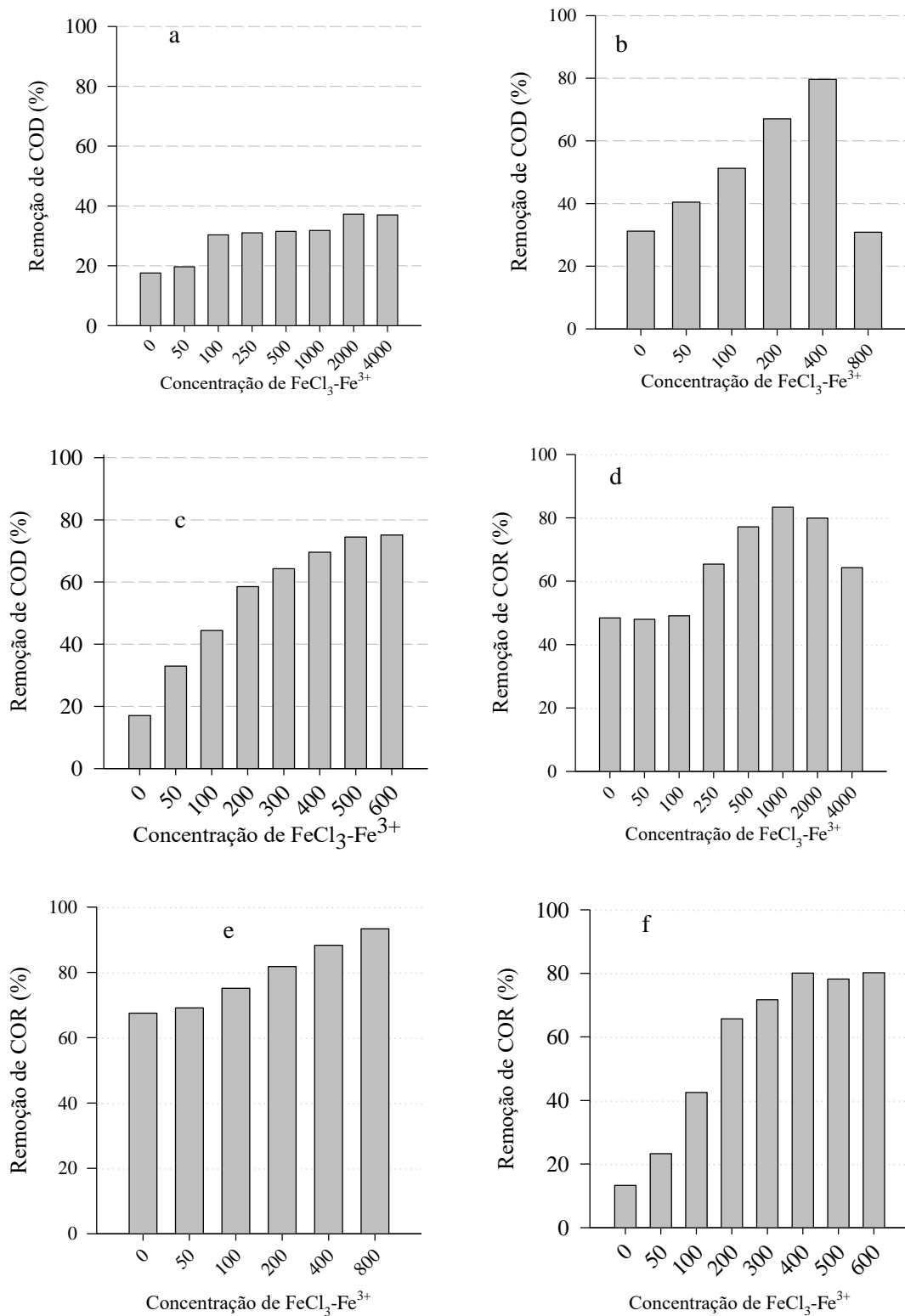


Figura 5.20. Remoção de COD e COR do lixiviado bruto (a,d), lixiviado nitrificado (b,e) e lixiviado nitrificado-desnitrificado (c,f) por coagulação/ floculação sob pH 4, 3 e 3, respectivamente, sob diferentes dosagens de FeCl₃.

Na coagulação/floculação do lixiviado desnitrificado, em especial, foi analisada a remoção de nitrogênio total dissolvido, visto que o nitrogênio residual era principalmente

na forma orgânica, portanto é esperada sua redução em conjunto com a remoção de sólidos. Na Figura 5.21, é mostrado um comportamento similar nas remoções de COD e nitrogênio total dissolvido (NT), chegando a níveis de eficiência em 71,5% de NT (de 520 para 148 mg.L⁻¹) e de COD de 75,2% (2.881 para 714 mg.L⁻¹).

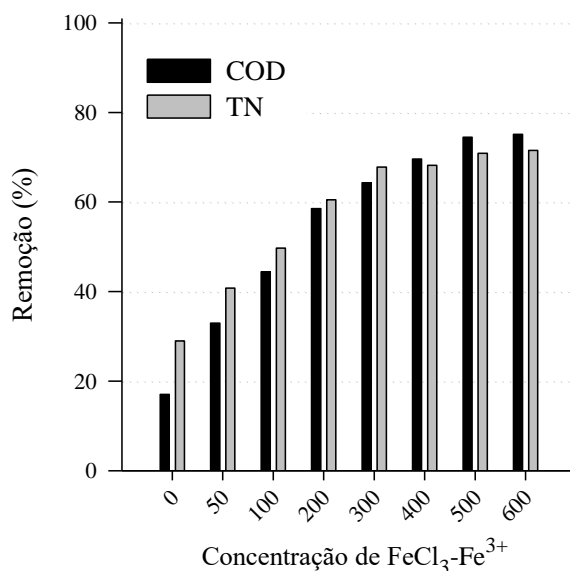


Figura 5.21. Remoção de COD e TN do lixiviado após tratamento nos reatores anóxico + aeróbio por coagulação/floculação sob pH 4 sob diferentes dosagens de FeCl₃ (mgFe.L⁻¹).

Em relação a remoção do cromo dissolvido, (Figura 5.22), observa-se comportamento distinto entre os lixiviados bruto, nitrificado e desnitrificado. No tratamento do lixiviado bruto é observado remoção de cromo de 73% somente com a acidificação (de 130 para 35 mg.L⁻¹). O nitrificado apresentou remoção máxima com 200 mgFe.L⁻¹ (de 120 para 19 mg.L⁻¹), com uma remoção de 84%. No desnitrificado, a partir de 300 mgFe.L⁻¹, houve uma eficiência acima de 96% (de 120 para < 5).

Vale ressaltar que a maioria dos processos disponíveis são incapazes de remover os complexos orgânicos de Cr(III) devido à sua alta solubilidade, taxa de descomplexação extremamente lenta e possível formação de Cr(VI) (Ye *et al.*, 2017).

A fração da concentração de ferro dissolvido após a coagulação/floculação é apresentada na Figura 5.22. É preciso retirar o ferro adicionado em algum ponto do processo, visto que as normativas portuguesas para o descarte de efluentes estabelecerem

um limite de 2 mgFe.L⁻¹ (Diretiva no. 91/271/CEE) e no Brasil de 15 mgFe.L⁻¹, conforme a CONAMA 430/2011..

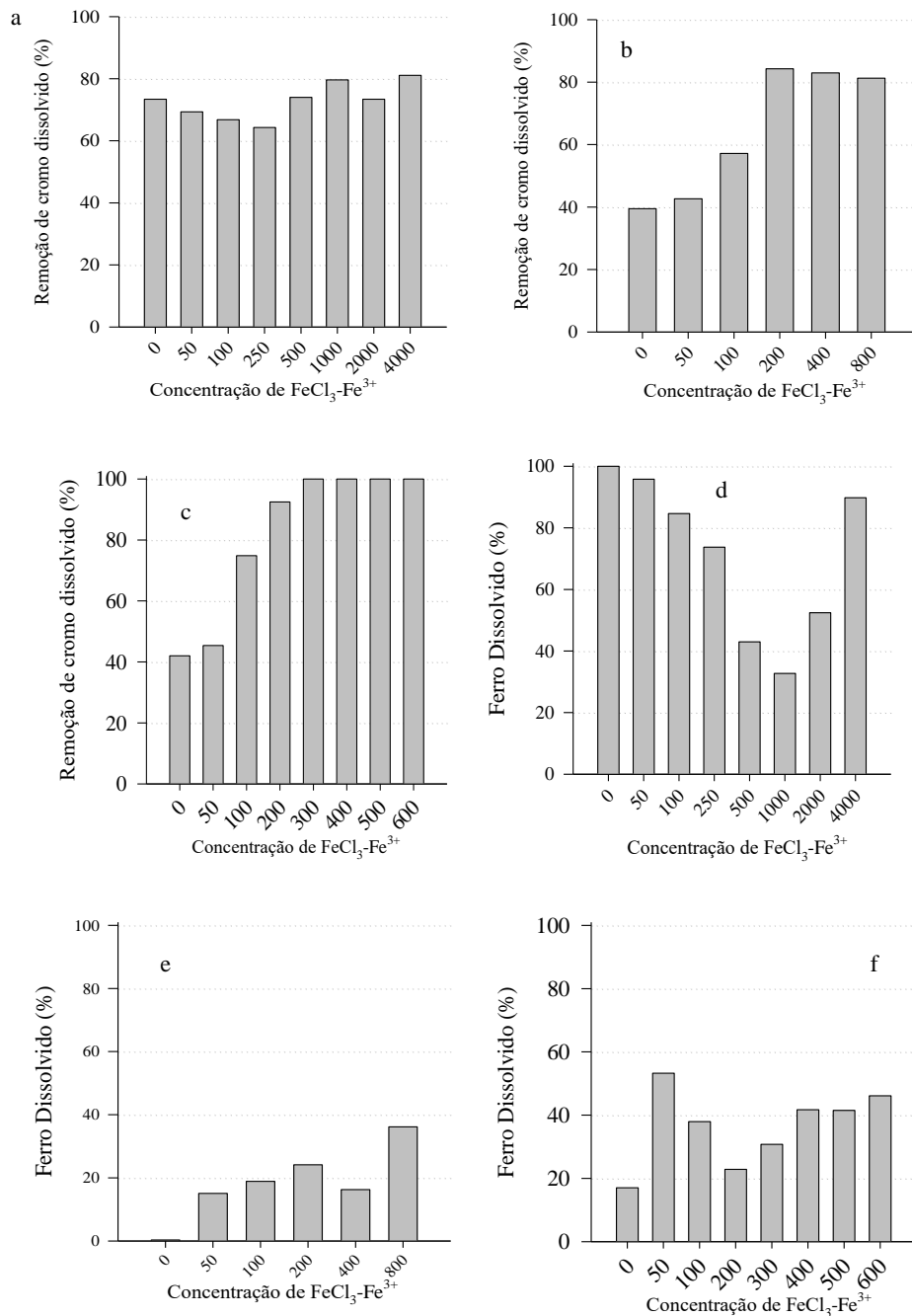


Figura 5.22. Remoção de cromo dissolvido total e ferro dissolvido no lixiviado bruto (a e d), lixiviado nitrificado (b e e) e lixiviado nitrificado-desnitrificado (c e f) através da coagulação e floculação a pH 3, 3 e 4, respectivamente, sob diferentes dosagens de FeCl₃ (mg.Fe.L⁻¹).

A partir das análises foi determinada a dosagem ideal de 100 mgFe.L⁻¹ para o lixiviado bruto. O acréscimo dessa dosagem não se justifica, visto que a melhora na

remoção de COD não é satisfatória e os altos teores aplicados possivelmente inviabilizaria os POEA, devido a incrustação das células eletroquímicas.

Para o lixiviado nitrificado foi escolhida a concentração de 400 mgFe.L^{-1} , visto sua alta eficiência na remoção de COD, cromo dissolvido e uma menor fração de ferro dissolvido.

Para o efluente nitrificado-desnitrificado foi escolhida a concentração de 300 mgFe.L^{-1} , visto as boas eficiências e o menor percentual de ferro dissolvido residual, favorecendo assim o princípio de sempre se utilizar a menor concentração de reagentes. Contudo, foram feitos alguns experimentos com 400 mgFe.L^{-1} para evidenciar a similaridade entre as concentrações de ferro.

5.5.3 Coagulação/floculação – Efeito da concentração de floculante

De posse do pH e a dosagem ideal de ferro, foi aplicado o polímero Magnafloc 155 no lixiviado bruto e o Ambifloc C58 no lixiviado nitrificado (aeróbio) e nitrificado-desnitrificado (anóxico + aeróbio), sendo escolhido entre os dois, conforme a melhor eficiência nos ensaios iniciais.

A utilização dos polímeros sintéticos ou orgânicos é pela reconhecida capacidade de serem coagulantes primários ou auxiliares de coagulação pelo fato de melhorar a eficiência da floculação por possuir longas cadeias orgânicas. Quando empregados na coagulação, os polímeros atuam permitindo a formação de pontes químicas, através de ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals (LIBÂNIO, 2008; RICHTER, 2009).

Na Figura 5.23 é possível observar que a adição do polímero na coagulação/floculação, em dosagens de $0,25$ a $8,0 \text{ mg.L}^{-1}$, foi praticamente desprezável face à não utilização do floculante.

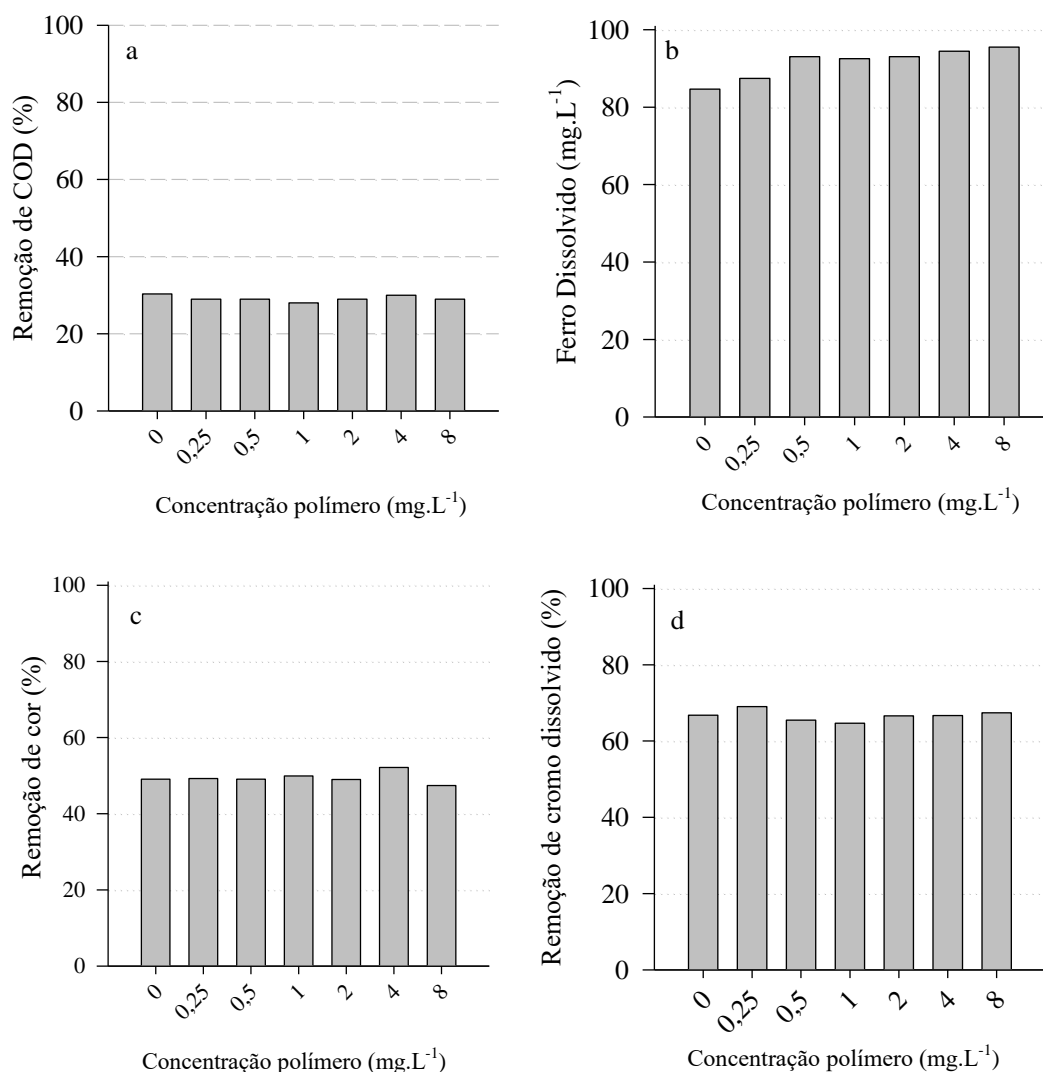


Figura 5.23. Remoção de COD (a), remoção de ferro dissolvido (b), remoção de cor (c) e remoção de cromo total dissolvido (d), pela coagulação/floculação do lixiviado bruto sob pH 4 e 100 mgFe.L⁻¹ sob diferentes dosagens de polímero Magnafloc 155.

Na coagulação/floculação do lixiviado nitrificado foram inseridas dosagens de polímero de 0,25 a 4 mg.L⁻¹. A Figura 5.24 mostra que houve uma melhora na remoção de COD (64,0 para 72,8%), de cor (89,7 para 92,4%) e de cromo dissolvido (91,0 para 98,0%) ao comparar sem o polímero e com 4 mg.L⁻¹, porém houve um pequeno aumento no ferro residual de 16,3 para 19,7%.

Além da melhora na remoção de alguns parâmetros, a adição do polímero contribuiu para a melhor floculação e decantação do lodo formado, visto que houve a formação de flocos maiores, o que favoreceu a remoção de SST até 1 mg.L⁻¹ de polímero (de 3.137 para 2.300 mg.L⁻¹) (Figura 5.24e).

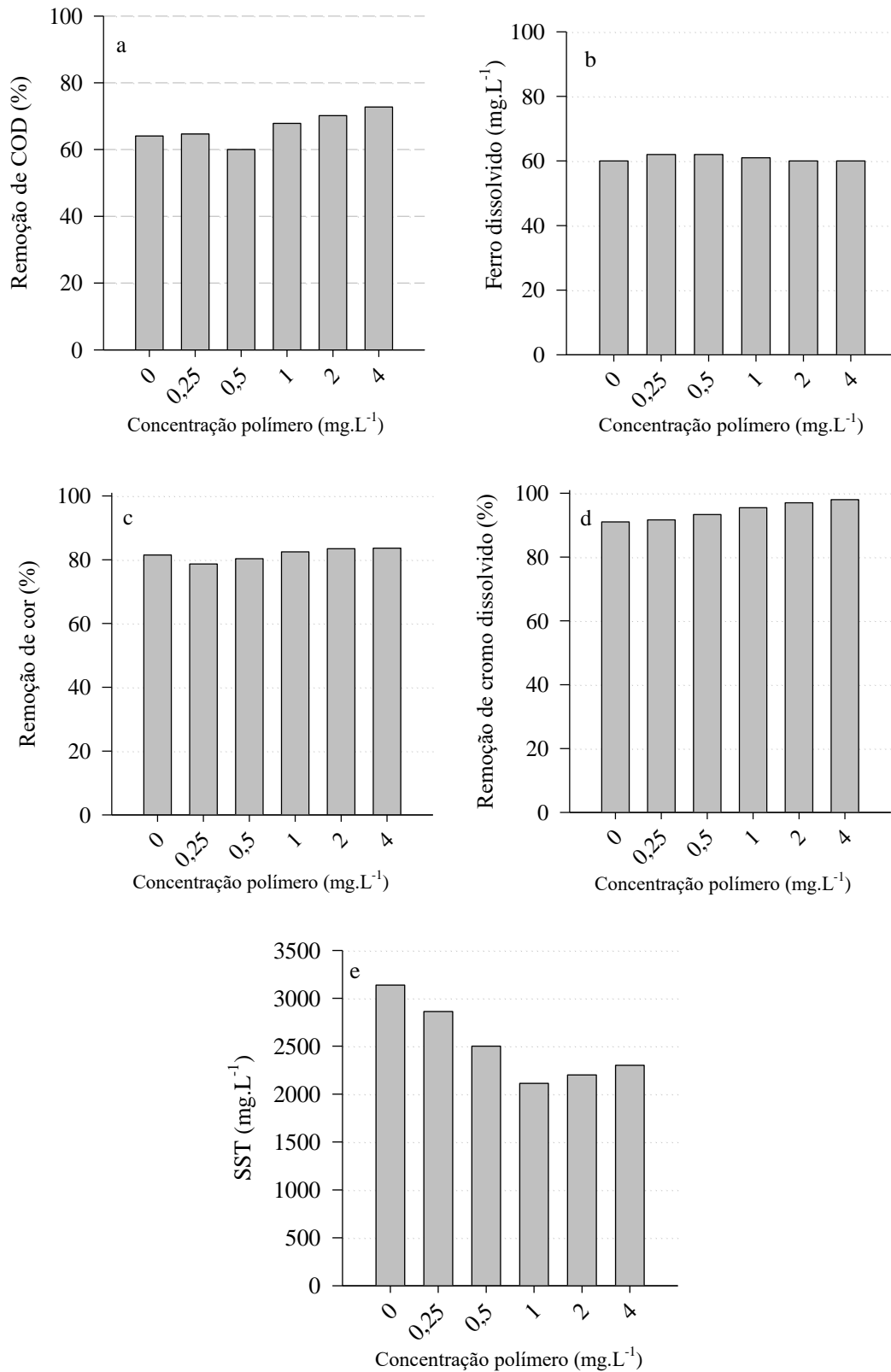


Figura 5.24. Remoção de COD (A), remoção de ferro dissolvido (B), remoção de COR (C) e remoção de cromo total dissolvido (D) e SST (E), pela coagulação/floculação do lixiviado nitrificado sob pH 3 e 400 mgFe.L⁻¹ sob diferentes dosagem de polímero Ambifloc C58.

Na coagulação/floculação do lixiviado desnitrificado foram adicionadas dosagens de polímero entre 1 a 16 mg.L⁻¹. Nota-se uma pequena melhora na remoção de COD (69,1 para 69,8%), de cor (82,5 para 83,3%) e de cromo dissolvido (89,4 para 98,0%), ao se comparar sem o polímero e com 400 mgFe.L⁻¹. Além disso, houve um aumento no ferro residual de 16,3 para 19,7% (Figura 5.25).

Apesar da pequena melhora na remoção de alguns parâmetros, a adição do polímero não contribuiu de fato para uma melhora na floculação e decantação. Aplicando 16 mg.L⁻¹, houve uma piora expressiva na decantação dos sólidos.

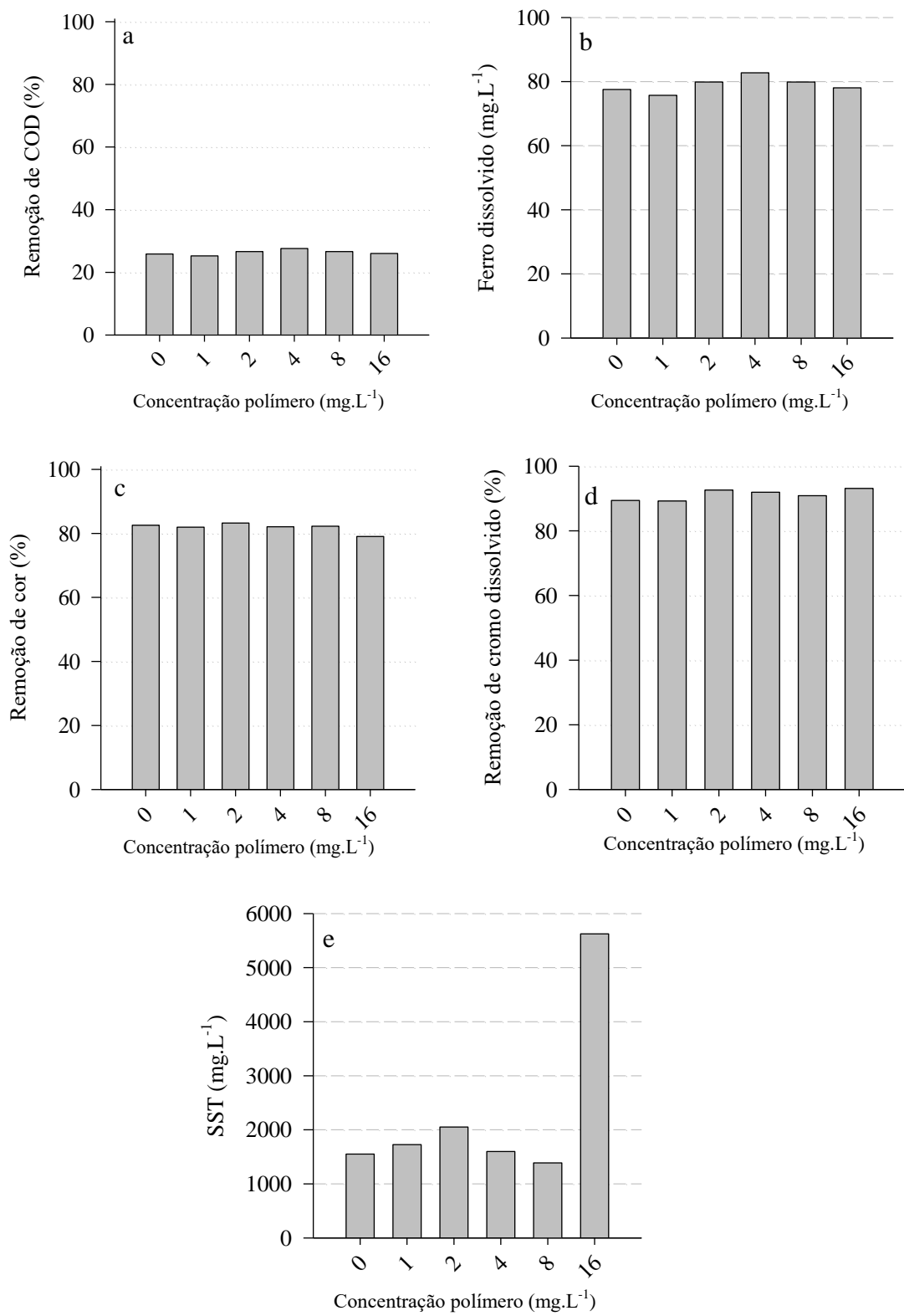


Figura 5.25. Remoção de COD (a), ferro dissolvido (b), remoção de cor (c) e remoção de cromo total dissolvido total (d) e SST (e) pela coagulação/floculação do lixiviado nitrificado a pH 3 e 400 mgFe.L⁻¹ sob diferentes dosagens de polímero Ambifloc C58.

Dessa forma observou-se uma distinção entre o lixiviado bruto, pré-tratado pelos processos biológicos na concentração de coagulante, polímero e pH no processo de

coagulação/floculação (coag/floc), conforme é demonstrado na Tabela 5.7, onde ocorreu uma similaridade das concentrações em ambos os lixiviados tratados.

Tabela 5.7. Condições ótimas da coagulação e floculação de lixiviados bruto e pré tratado por reator aeróbio(nitrificado) e reator anóxico+aeróbio (desnitrificado).

Parâmetros	Lixiviado bruto	Lixiviado nitrificado	Lixiviado desnitrificado
pH	4	3	3
Dosagem de ferro (mgFe.L ⁻¹)	100	400	300
Dosagem polímero (mg.L ⁻¹)	0	4	0
Remoção de COD	30% (13966 para 9732)	75% (2986 para 809)	75% (2881 para 877)
Remoção de Cr	67% (130 para 43)	98% (119 para 1,9)	98% (119 para 2,0)
Remoção de cor	48% (22000 para 11540)	84% (22000 para 3500)	83% (22000 para 3750)

5.6 Tratamento por processos oxidativos avançados (POA) e processos oxidativos eletroquímicos avançados (POEAs)

Visando degradar a grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante e juntamente o aumento da biodegradabilidade, um terceiro passo do tratamento do lixiviado, foi realizado por meio da aplicação do POA e POEA. Esses processos foram aplicados nos lixiviados bruto, nitrificado e após a coag/floc e aeração, desnitrificado e após a coagulação/coagulação nas condições ótimas, para propiciar um tratamento posterior por processos biológicos.

O efluente nitrificado + coag/floc apresentava teores de nitrito de 1.207 mgNO₂-N. Assim, os íons nitrito seriam oxidados a nitrato, pois a presença de nitrito resultaria em um período de indução nos processos baseados em reação de Fenton, visto que o H₂O₂ seria usado para converter nitrito em nitrato via Equações 5.1 a 5.3, juntamente com a diminuição de pH.

A oxidação completa de nitrito a nitrato foi obtida por aeração a pH 3,0 (pH do efluente nitrificado + coag/floc) por 6 h, como apresentado na Equação 5.12, que ocorre em valores de pH abaixo de 4,5, conforme elucidada Mudgal *et al.* (2007). O pH foi reduzido para 1,9, sendo necessário elevá-lo antes da etapa POA/POEA.



É importante ponderar que foi possível realizar a conversão do nitrito em 94% pelo uso direto do peróxido com agitação (ensaios realizados com 2.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e por 24h). Este método apresentou uma eficiência similar à aeração em pH ácido, sendo assim, deve-se avaliar em cada caso a melhor opção.

A Figura 5.26a e b apresenta o diagrama teórico de especiação do ferro calculado pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQLp (Schecher e McAvoy, 2007) baseado na concentração média de íons presentes no lixiviado do aterro antes dos processos oxidativos para o efluente nitrificado e desnitrificado.

Os processos baseados em reação de Fenton devem ser realizados em um pH no qual esteja presente uma maior fração molar do complexo de ferro mais fotoativo, isto é, que resulte em uma concentração máxima de FeOH²⁺ e precipitação mínima de ferro. De acordo com os diagramas de especiação de ferro(III) da Figura 5.25b, esses ajustes ocorrem em pH 2,8 para o lixiviados pré-tratados por processo aeróbio, e a pH 2.6 para o processo anóxico+aeróbio.

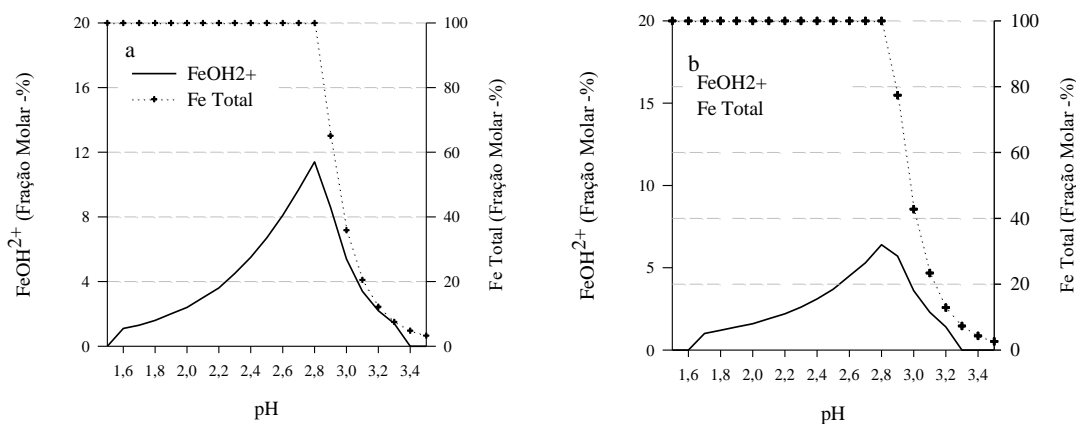


Figura 5.26. Diagrama de especiação do ferro(III) do efluente nitrificado (a) e desnitrificado (b), os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL + (Schecher e McAvoy, 2007).

5.6.1 POAs/POEA no lixiviado proveniente do processo de nitrificação + coagulação/floculação + aeração

O lixiviado nitrificado+coag/floc+aeração foi tratado por vários POAs/POEA. Inicialmente, o lixiviado foi tratado por FEF-UVA (Foto-Eleto-Fenton/UVA), com a concentração de ferro inicial, variando entre 60 a 150 mg.L⁻¹ de ferro total sob corrente

de 300 mA.cm⁻², conforme a Figura 5.27. Para aplicação desse processo o pH foi elevado de 1,9 para 2,8.

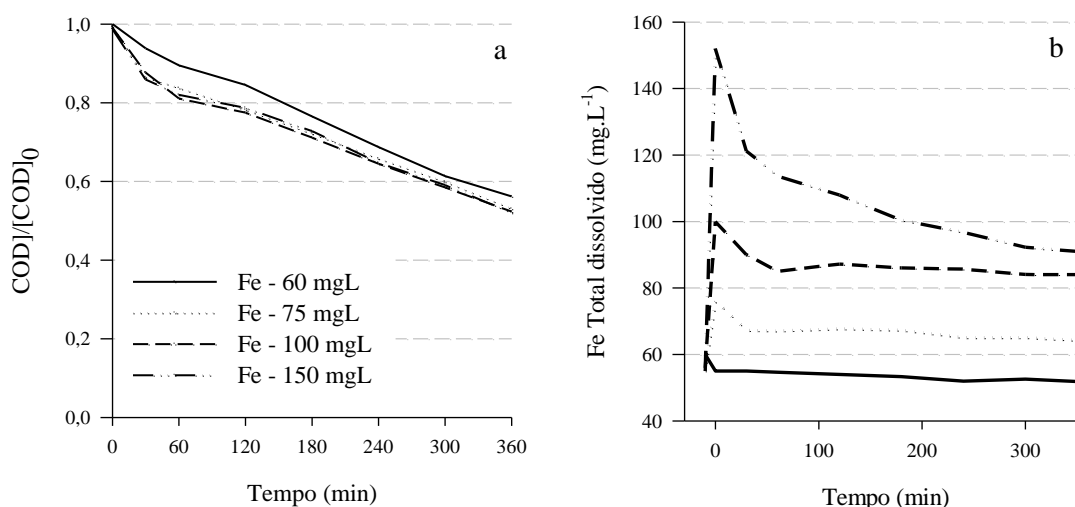


Figura 5.27. Remoção de COD (a) e concentrações de ferro total dissolvido (b) em função do tempo para o processo FEF-UVA sob diferentes concentrações de ferro aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração.

Observa-se que houve uma eficiência um pouco maior na remoção de COD, porém a célula sob esses níveis de ferro apresentou uma redução na concentração de ferro dissolvido (Fig. 5.26b), sendo que esse ferro ficou incrustado nos eletrodos prejudicando a eficiência da reação. Assim, é necessário realizar uma limpeza a cada ciclo de tratamento, o que pode inviabilizar o processo.

O teor de ferro dissolvido inicial considerado ideal foi de 55 mg.L⁻¹ (de 60 mg.L⁻¹ para 55 mg.L⁻¹ após ajuste de pH de 1,9 para 2,8), uma vez que, mesmo utilizando 150 mg.L⁻¹ de ferro, não foi observada uma remoção adicional de COD que justifique essa alta concentração de ferro no sistema.

Também foi avaliado o tratamento FEF-UVA sob diferentes correntes, na condição de 60 mgFe.L⁻¹, pH 2,8 e 20°C aplicando-se valores de J de 100 a 400 mA.cm⁻². O alto teor de matéria orgânica do efluente justifica a alta J utilizada. A Figura 5.27 mostra que o aumento de J produziu maior remoção de COD. Ao fim de 6 h de tratamento ($J = 400$ mA.cm⁻²) obteve-se 61% de remoção de COD. Entretanto, um aumento de J ocasionou um aumento no consumo de energia de 140,8 kWh para 226 kWh m⁻³, o que inviabiliza esta prática.

Contudo, ao observar a figura 5.27b, é perceptível uma maior precipitação de ferro com a aplicação de $J = 400 \text{ mA.cm}^{-2}$, o qual prejudica o processo por apresentar necessidade de limpeza recorrente na célula eletroquímica, o que não é observado nas demais valores de J .

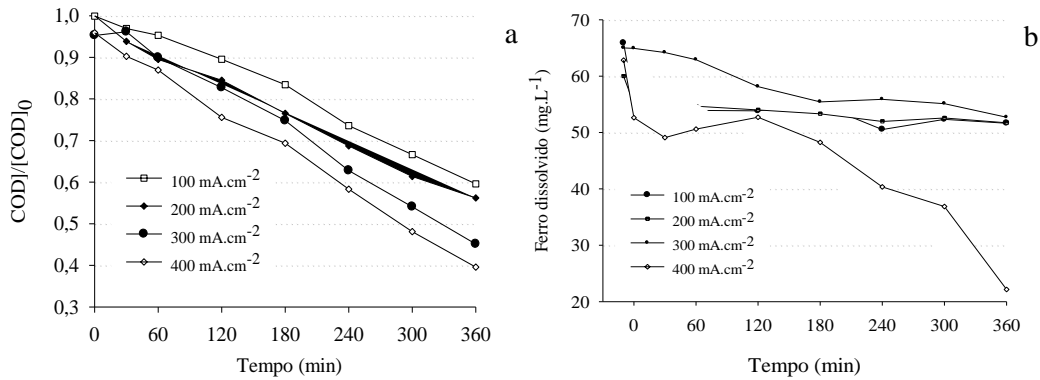


Figura 5.28. Remoção de COD (a) e concentração de ferro dissolvido (b) em função do tempo para o processo FEF-UVA sob diferentes correntes aplicadas (J) ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração.

Os diferentes POAs/POEA podem ser organizados, levando-se em consideração sua capacidade de remoção do COD, sendo Fenton <FF-UVA \approx FF-UVC \leq EF <AO <FEF-UVA, sendo que todos os POAs foram mantidos com níveis de peróxido de 200 a 400 mg.L^{-1} (Figura 5.29).

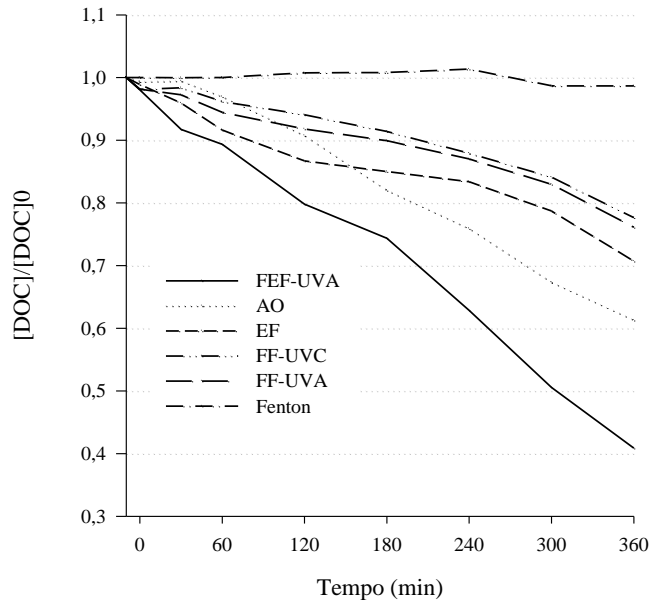


Figura 5.29. Remoção de COD em função de tempo para os processos Fenton, Foto-Fenton/UVC, Foto-Fenton/UVA, Oxidação Anódica, Eletro-Fenton e Foto-Eletro-Fenton aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (para POEA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ (para POAs); $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$.

Como pode ser observado na Tabela 5.8 o processo FEF-UVA foi o que rendeu maior remoção de COD, com 59,1% ao final de 360 min.

Tabela 5.8. Características do COD inicial e final em diversos tratamentos de lixiviados bruto e pré tratado por reator aeróbio(nitrificado) e reator anóxico+aeróbio (desnitrificado).

Processo	COD inicial (mg.L ⁻¹)	COD final (mg.L ⁻¹) *	Eficiência (%)
Fenton	735	718	2,3
Foto Fenton – UVA	733	569	22,4
Foto Fenton – UVC	759	578	23,9
Eletro Fenton – EF	753	532	29,3
Oxidação anódica – AO	753	461	38,3
Foto Eletro Fenton - UVA	742	303	59,1

*Após 360 min de reação.

A alta eficiência da AO (Oxidação Anódica) pode ser atribuída em grande parte à degradação de substâncias orgânicas por espécies ativas de cloro (Cl₂ e HClO) geradas no anodo pela oxidação do íon cloreto de acordo com as Equações 5.13 e 5.14 (PANIZZA & CERISOLA, 2009).



Contudo, uma das aplicações da oxidação anódica é a geração de cloro (Cl₂), quando na presença de íons cloreto, que é favorável em pH ácido, visto que em pH alcalino é inibida (MOSTAFA *et al.*, 2018). Ao final da reação, o Cl₂ apresentou-se na concentração de 309 mg.L⁻¹ (Figura 5.30), o que resultou na emissão de odor característico do gás cloro no ambiente de estudo.

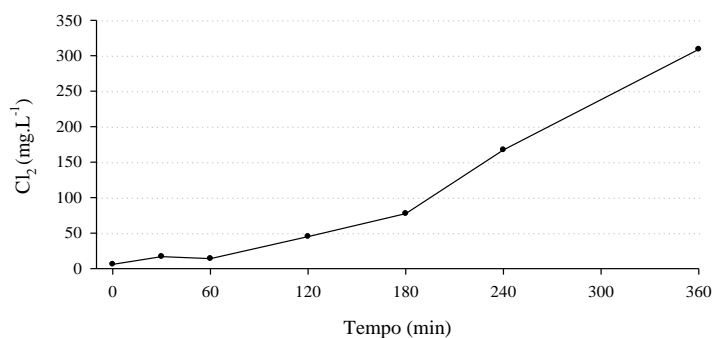


Figura 5.30. Produção de cloro (Cl₂) em função do tempo por oxidação anódica aplicada ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: J = 300 mA.cm⁻²; [FDI]₀=55 mg.L⁻¹; pH = 2,8, T = 20 °C; Q = 55 L.h⁻¹.

Essas espécies podem reagir com substâncias orgânicas levando a subprodutos orgânicos clorados nocivos, dessa forma, o emprego dessa técnica deve ser avaliado cuidadosamente. Nos processos EF (eletro-Fenton) e FEF (foto-eletro-Fenton), a presença de H₂O₂ (GOLDSTEIN *et al.*, 2007) evitou o acúmulo de Cl₂, com uma concentração de Cl₂ ao final da reação de 20 mg.L⁻¹, devido a reação com o peróxido, conforme a Equação 5.15 (SATHASIVAN *et al.*, 2017).



A exposição a esses subprodutos da oxidação anódica, como ácidos haloacéticos e trihalometanos (BERGMANN, ROLIIN & IOURTCHOUK, 2009; CARRETERO, CAÑIZARES & ROGRIGO, 2011) tem sido relacionado ao risco de câncer, sendo a evidência mais consistente para o câncer de bexiga, segundo diversos estudos epidemiológicos (VILLANUEVA *et al.*, 2015).

A grande vantagem do processos FEF-UVA é a velocidade de reação, bem como a produção *in loco* de todos os insumos, sem adição de reagente químicos e necessidade de locais de armazenamento, sendo necessário apenas energia elétrica. Por exemplo, o processo foto-Fenton (FF-UVA) atingiu eficiências similar ao FEF-UV (6 h) e somente com 10 h de tratamento e ainda com um consumo de peróxido de 6 g.L⁻¹, (Figura 5.31).

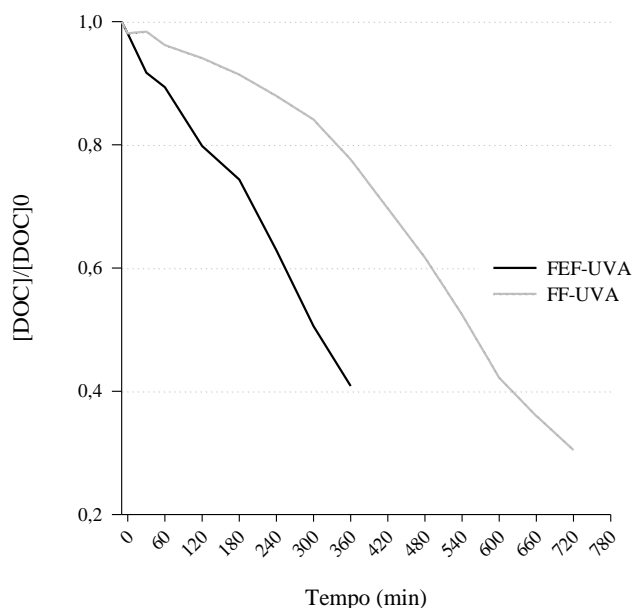


Figura 5.31. Remoção de COD em função do tempo no tratamento com foto-Fenton (FF-UVA) e foto-eletro-Fenton (FEF-UVA) aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (FEF-UVA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ (FF-UVA); $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mg.Fe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$.

A superioridade do FEF-UVA indica que é necessária a ação simultânea dos seguintes agentes para aumentar a taxa de degradação da matéria orgânica: (i) a geração de $\cdot\text{OH}$ produzido a partir da reação de Fenton (Equação 3.2), aprimorado não somente por regeneração catódica de Fe^{3+} para Fe^{2+} via Equação 5.16 (BRILLAS *et al.*, 2009), mas também pela regeneração de Fe^{3+} para Fe^{2+} via fotorredução de complexos Fe(III), como FeOH_2^+ de acordo com a Equação 5.17 e fotólise direta de complexos formados entre Fe^{3+} e algumas substâncias orgânicas, ou seja, ácidos carboxílicos, de acordo com a Equação 5.18 (FAUST & ZEPP, 1993), (ii) $\cdot\text{OH}$ gerado a partir da fotorredução de complexos de Fe(III) (Equação 5.18), e (iii) $\cdot\text{OH}$ formado na superfície do ânodo DDB, via Equação 5.19 (PANIZZA e CERISOLA, 2009).



O processo foto-Fenton sob luz UV-A e UV-C alcançou reduções de COD similares, apesar da capacidade da luz UV-C promover adicionalmente a geração de $\cdot\text{OH}$ segundo a Equação 5.20 (BAXENDALE & WILSON, 1957), e a maior potência radiante da lâmpada UV-C comparada à UV-A ($2,0 \pm 0,1$ versus $0,61 \pm 0,01$ W). Isto pode ser resultado de uma diminuição da radiação UVC incidida no meio devido a matriz do lixiviado, provavelmente devido à ocorrência de efeitos de filtro interno, isto é, absorção competitiva de fótons entre espécies orgânicas e fotoativas de Fe^{3+} . O consumo de H_2O_2 foi semelhante para os dois processos de foto-Fenton.

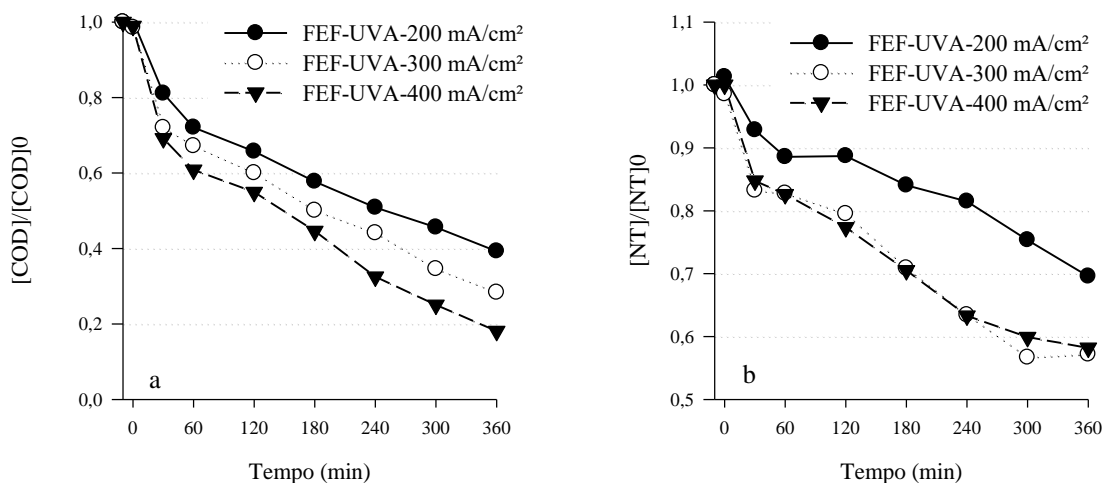


5.6.2 POAs/POEA aplicados no lixiviado proveniente do processo de desnitrificação (anóxico/aeróbio)+coagulação/floculação

POAs/POEA foram comparados em pH 2,8, com um teor de ferro dissolvido inicial de 150 mg.L^{-1} (residual do processo de coagulação/floculação) e uma J de 300 mA.cm^{-2} . Em todos os experimentos, o conteúdo total de ferro dissolvido reduziu para

79-92 mg.L⁻¹ após 30 min de reação simultaneamente com uma queda no teor de COD. Isso pode ser atribuído à precipitação de complexos orgânicos de Fe(III) quando o Fe²⁺ dissolvido foi convertido em Fe³⁺ via reação de Fenton. A variação de teores de ferro dissolvido inicial não foi avaliada, uma vez que o lixiviado já apresentava uma quantidade elevada de ferro dissolvido total, que precipitou em 39% com o início do processo. Antes de iniciar o processo do POEA, foi analisado o papel da fotólise por UVA e experimentos em branco com H₂O₂ nos quais não houve remoção de COD.

A influência da *J* no desempenho do processo PEF-UVA foi avaliada e os resultados se encontram na Figura 5.31. Observa-se que quando foi aplicada a corrente maior, foi maior a eficiência de remoção de COD (a), porém, em decorrência disso, houve um maior consumo de energia (c), que aumentou de 162 para 505 KWh.m⁻³ após 6 h de ensaio. Na remoção de nitrogênio é observado comportamento similar entre 300 a 400 mA.cm². Inicialmente existe um decréscimo acentuado na concentração de ferro dissolvido, devido à precipitação sob a forma de hidróxidos de ferro(III) (d) e posteriormente uma parte do ferro precipitado é dissolvido e a partir de 120 min de reação, o ferro dissolvido inicia um decréscimo pouco acentuado.



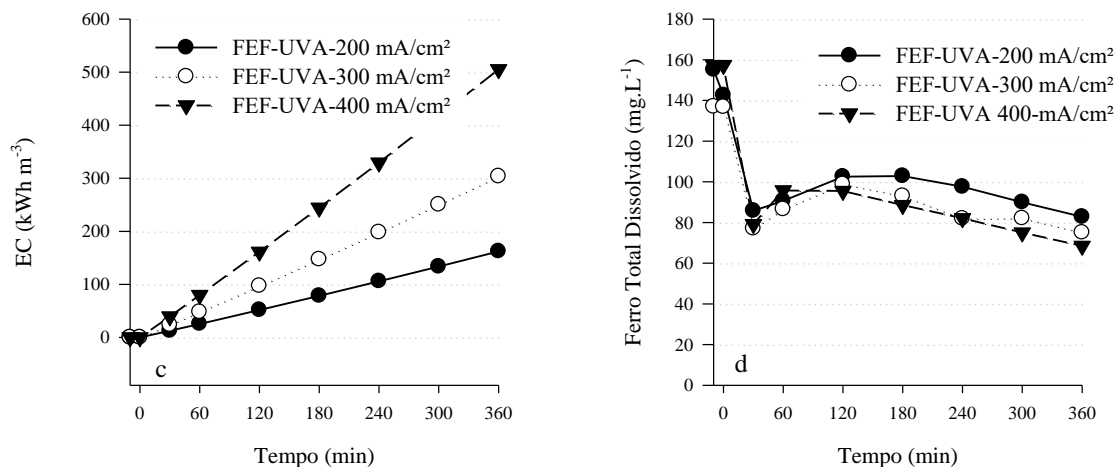


Figura 5.32. Remoção de carbono orgânico dissolvido (a), e nitrogênio total dissolvido (b), consumo de energia elétrica (KWhm⁻³) (c) e concentração de ferro total dissolvido (d) em função do tempo da reação foto-eleto-Fenton (FEF-UVA) aplicado ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação. Condições: $J = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (FEF-UVA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{FDI}]_0 = 55 \text{ mgFe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$.

Infelizmente uma das grandes questões da aplicação do POEAs é o consumo de energia elétrica, sendo necessário 304 KWh.m⁻³ com 300 mA.cm⁻² somente para manter o sistema ativo por 6 h.

A eficiência dos vários POAs/POEA em termos de remoção de COD e NT pode ser observada na Figura 5.33. Em síntese, Fenton <FF-UVA \approx AO <EF <FEF-UVA. A remoção do COD foi semelhante nos processos EF e FEF-UVA durante os primeiros 180 min de reação e a partir de então o processo FFE-UVA foi superior, sugerindo a vantagens na ação da luz para proporcionar a degradação das substâncias orgânicas. Assim, o processo FEF-UVA foi selecionado como o melhor processo.

Quando se observa a remoção do nitrogênio, dentre os processos avaliados, apenas os processos eletroquímicos apresentam remoção ao longo do tempo. No início houve uma precipitação de parte dos compostos em detrimento dos complexos orgânicos de Fe(III) no sistema, que voltou a ser reintroduzido ao longo da reação, sendo nulas as remoções pelos POAs.

Garcia-Segura, Mostafa & Balthuschat (2017), mostram que a remoção de nitrogênio é devido a formação de NOx durante a oxidação em efluentes sintéticos, e mostram que a formação de N₂ não é perceptível. Contudo, apesar da liberação de espécies de NOx, os anodos de DDB ainda podem ser considerados uma alternativa

ecologicamente correta para despoluir águas residuárias contendo poluentes orgânicos, conforme os autores.

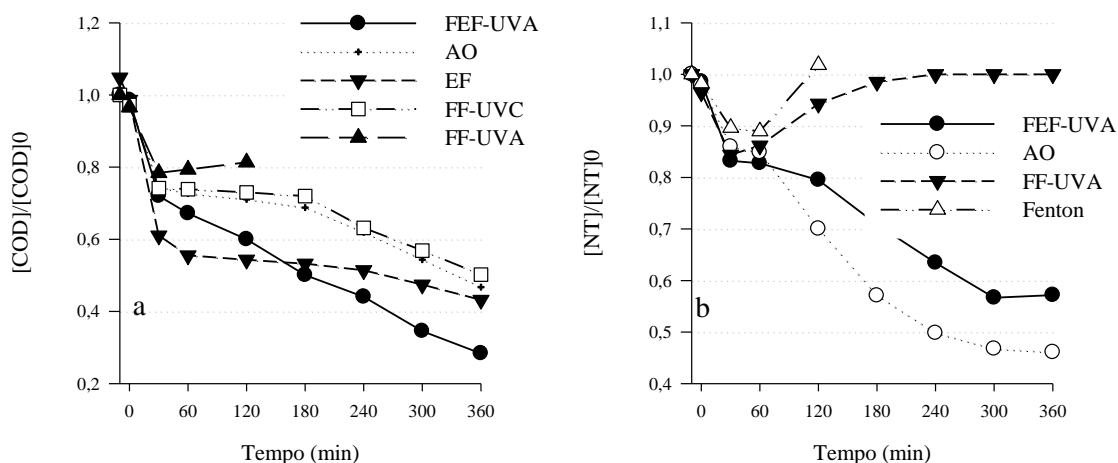


Figura 5.33. Remoção de COD(a) e NT(b) em função do tempo com foto-eleto-Fenton (FEF-UVA), oxidação anódica (AO), eletro-Fenton (EF), foto-Fenton-UVC (FF-UVC) e foto-Fenton-UVA (FF-UVA) aplicado ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação. Condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ (para POEA); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ (para POAs); $[\text{FDI}]_0 = 140 \text{ mgFe.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L.h}^{-1}$.

5.6.3 Comparação entre POAs/POEA aplicados no lixiviado proveniente do processo de nitrificação+coagulação/floculação+aeração e no lixiviado proveniente do processo de desnitrificação (anóxico/aeróbio)+coagulação/floculação

Descontando a precipitação inicial de complexos orgânicos de Fe(III) no efluente nitrificado-desnitrificado (Figura 5.33), pode ser observado um decaimento mais elevado de COD para o efluente nitrificado-desnitrificado ao aplicar os processos EF, FEF-UVA e FF-UVA.

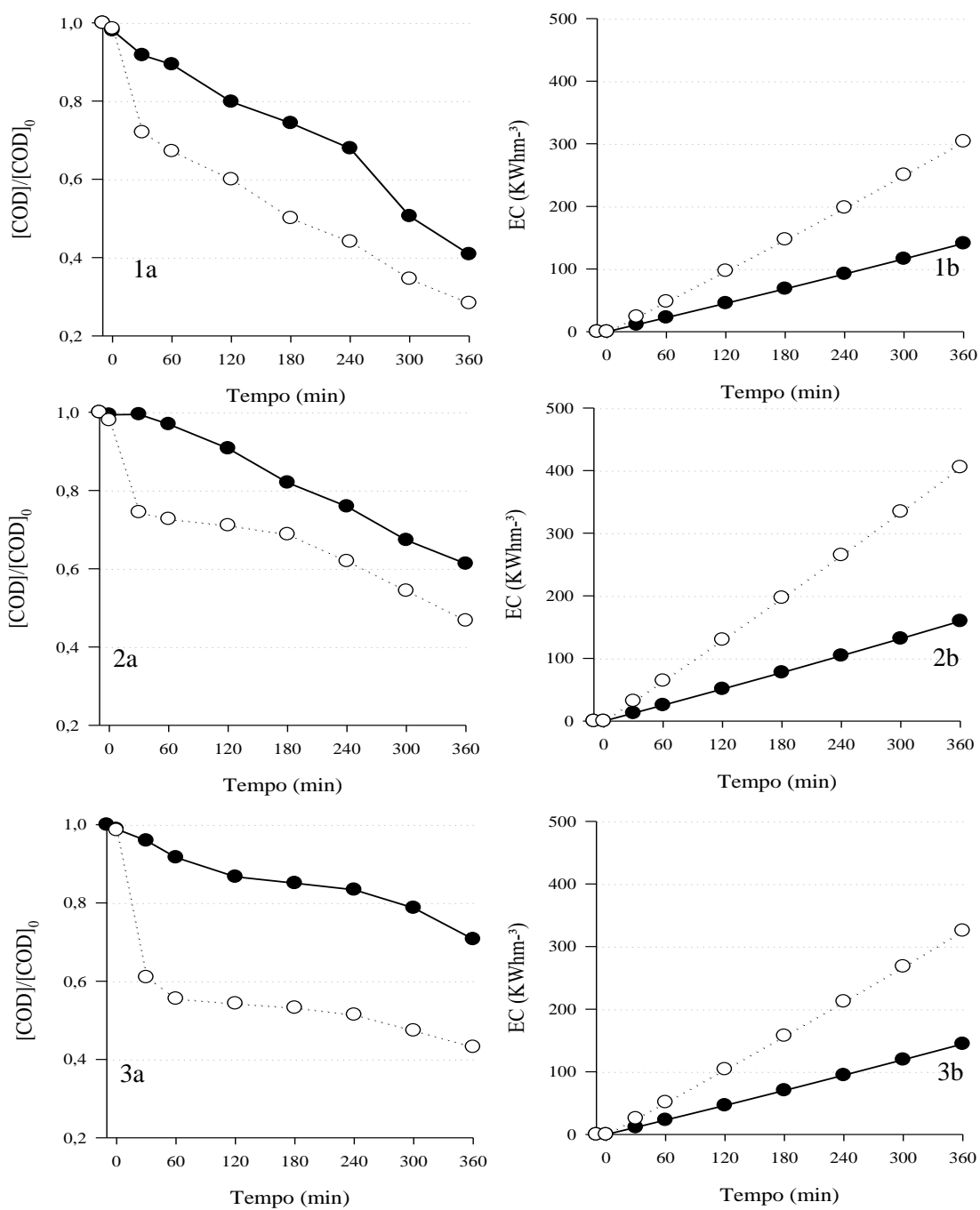


Figura 5.34. Remoção de COD (a) e consumo de energia (EC) (b) em função do tempo no tratamento com FEF-UVA (1), AO (2) e FEF-UVA (3) aplicados ao lixiviado após nitrificação, coagulação/floculação e aeração (●), aplicados ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação (○). Condições: $j = 300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $[FDI]_0 = 55$ (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) $\text{mgFe}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L h}^{-1}$.

A maior eficiência de remoção de COD para o lixiviado após desnitrificação+coag/floc pode ser atribuída principalmente a: (i) maior vulnerabilidade da matriz orgânica do lixiviado tratado ao ataque de $\cdot\text{OH}$, e/ou (ii) a ocorrência de efeitos

inibitórios devido à presença de maior quantidade de cloretos no efluente nitrificado, como a eliminação de $\cdot\text{OH}$ (Equação 5.21). A concentração de cloreto era 6.176 mg.L^{-1} no lixiviado nitrificado + coa/floc, com teor três vezes maior que o lixiviado após desnitrificação+coa/floc (2.147 mg.L^{-1}) (MARTELL & SMITH, 1974-1989).

A maior concentração de cloreto foi devido à necessidade de acidificação na coagulação, que empregou o ácido sulfúrico até próximo a 2.000 mg.L^{-1} e o restante com a inserção de ácido clorídrico para atingir o pH ideal. Isso foi realizado para a concentração de sulfato ficar com valores próximos ao limite máximo disposto na diretiva europeia n.º 91/271/CEE.



A degradação da matéria orgânica presente no lixiviado após os processos de desnitrificação+coa/floc foi mais pronunciada para o processo FF-UVA do que para o processo Fenton, conforme pode ser visualizado na Figura 5.35, na qual observa-se que o Fenton não removeu matéria orgânica para ambos os efluentes.

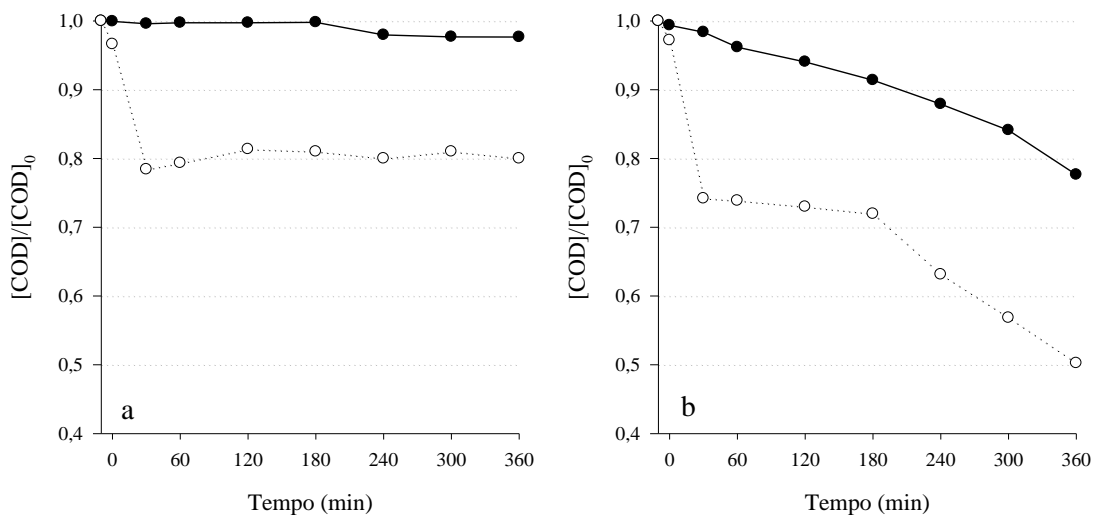
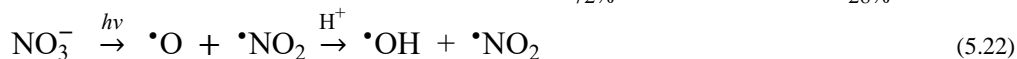
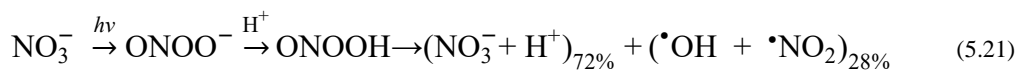


Figura 5.35. Remoção de COD em função do tempo no tratamento com Fenton (a) e FF-UVA (b) aplicados ao lixiviado após os processos de coagulação/floculação e aeração (●), aplicados ao lixiviado após desnitrificação e coagulação/floculação (○). Condições: $J = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{FDI}]_0 = 55$ (nitritificação) ou 150 (nitritificação-desnitrificação) mgFe.L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,8$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 55 \text{ L h}^{-1}$.

Isto pode ser atribuído à formação extra de $\cdot\text{OH}$ e alguns radicais de nitrogênio, como o radical dióxido de nitrogênio ($\cdot\text{NO}_2$) no lixiviado nitrificado, devido à fotólise do

nitrito via Equação 5.21 e 5.22 (EINSCHLAG, FELICE & TRISZCZ, 2009), melhorando assim o desempenho dos processos FEF-UVA e FF-UVA.



Para o processo AO, a cinética de remoção de COD foi ligeiramente maior para o lixiviado nitrificado descontando a precipitação inicial de complexos orgânicos de Fe(III) no efluente nitrificado-desnitrificado. Isso pode ser atribuído ao maior teor de cloreto desse lixiviado (~ 6,8 versus ~ 2,1 g.L⁻¹) e consequente geração de maiores quantidades de espécies potentes de cloro ativo via Equações 5.16 e 5.17 (cloro total de 6-309 versus 2-110 mg.L⁻¹).

O consumo de energia para operação de células eletroquímicas em POEA foi muito superior para o efluente nitrificado-desnitrificado, devido à sua menor condutividade (10 versus 42 mS.cm⁻¹) atribuída à ausência de íons nitrito e nitrito e menores teores de sódio e cloreto.

5.6.4 Quarta etapa - Tratamento biológico (avaliação do aprimoramento da biodegradabilidade)

Testes de Zhan-Wellens foram realizados para definir o momento para interromper os processos de FEF-UVA de modo que um segundo tratamento biológico possa ser aplicado para remover compostos orgânicos biodegradáveis remanescentes até valores de acordo com os limites de descarte (COD de 150 ou 125 mgO₂.L⁻¹, em conformidade com o Decreto-Lei n.º 236/98 de Portugal ou com a Diretiva Europeia n.º 91/271/CEE, respectivamente).

A Figura 5.36 apresenta os resultados dos ensaios de biodegradabilidade sob diversos tempos de tratamento com FEF-UVA para lixiviados nitrificados e nitrificados-desnitrificados após coagulação/floculação. Os resultados são semelhantes e a maior degradação foi observada para o lixiviado após 10 h de tratamento. Já para os períodos de 6 e 8 h de tratamento a diferença é muito pequena. Os resultados sugerem a presença

de compostos mais recalcitrantes expressos pelo COD em torno de 266 e 127 mg.L⁻¹ para os efluentes nitrificados e desnitrificados, respectivamente.

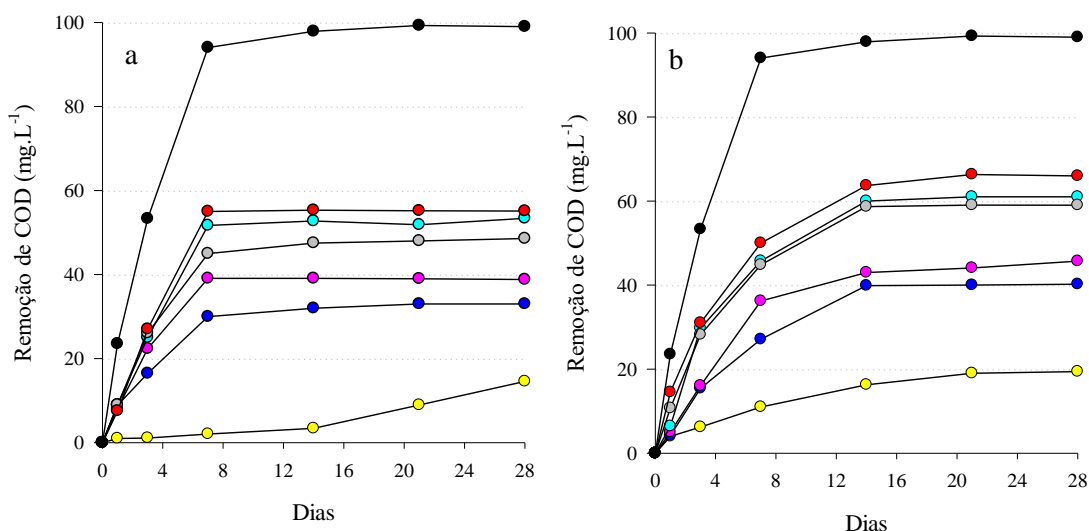


Figura 5.36. Percentagem de degradação de amostras no ensaio de Zhan-Wellens com o lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação, coagulação/floculação + aeração (a) e lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação e coagulação/floculação (b). Antes da aplicação de POAs/POEA (S0) e após 2 h (S2h), 4 h (S4h), 6 h (S6h), 8 h (S8h) e 10 h (S10h) do processo FEF-UVA sob as seguintes condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; [TDI] 0 = 55 (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) mg.L⁻¹; pH = 2,8, T = 20 °C; Q = 55 L.h⁻¹. Amostras: S0 (●), S2h (●), S4h (●), S6h (●), S8h (●), S10h (●) e Referência (●).

A Tabela 5.9 mostra a necessidade de expor o efluente nitrificado+C/F+aeração a mais de 10 h do processo FEF-UVA para fornecer um valor DQO abaixo de 125 ou 150 mgO₂.L⁻¹ após o ensaio de Zahn-Wellens. Para o lixiviado desnitrificado+C/F, a aplicação do processo FEF-UVA durante 10 h permitiu alcançar uma DQO de 125 mgO₂.L⁻¹ após o ensaio de Zahn-Wellens.

Um processo FEF-UVA foi aplicado ao lixiviado desnitrificado+C/F por 10 h, consumindo 20 kJ.L⁻¹ de energia UV e 517 kWh.m⁻³ de energia elétrica para operação de células eletroquímicas. A partir da caracterização completa do lixiviado após o processo FEF-UVA, Tabela 5.9, pode-se destacar a atenuação da cor de marrom claro a amarelo muito claro, indicando, provavelmente, a ausência de ácidos húmicos e a presença de quantidades muito baixas de ácidos fúlvicos. Após 28 dias do teste de Zhan-Wellens seguido de sedimentação por 1 h e remoção do lodo ativado, todos os parâmetros do lixiviado nitrificado-desnitrificado+C/F+FEF-UVA(10h) estavam de acordo com os valores de emissão dos efluentes finais das ETEs, com exceção do nitrogênio total.

Tabela 5.9. Caracterização de amostras dos ensaios de Zhan-Wellens em termos de D_t no dia 28 e conteúdo de COD e DQO nos dias 0 e 28.

Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação + coagulação/floculação + aeração + FEF-UVA						
	S_0	S_{2h}	S_{4h}	S_{6h}	S_{8h}	S_{10h}
D_t (dia 28°) (%)	15	33	39	53	49	55
COD (dia 0°) (mg.L ⁻¹)	762	616	482	296	266	196
COD (dia 28°) (mg.L ⁻¹)	693	422	324	140	143	102
DQO (dia 0°) (mg.L ⁻¹)	2.366	1.702	1.190	674	663	450
DQO (dia 28°) (mg.L ⁻¹)	1.832	1.424	912	440	405	264
Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação + coagulação/floculação + FEF-UVA						
	S_0	S_{2h}	S_{4h}	S_{6h}	S_{8h}	S_{10h}
D_t (dia 28°) (%)	19	40	46	61	59	66
COD (dia 0°) (mg.L ⁻¹)	906	578	430	262	127	89
COD (dia 28°) (mg.L ⁻¹)	710	358	263	116	66	47
DQO (dia 0°) (mg.L ⁻¹)	2.805	1.393	1.061	517	260	208
DQO (dia 28°) (mg.L ⁻¹)	2.632	1.104	738	292	138	118

S_0 - Amostras de lixiviados antes da aplicação do processo FEF-UVA;

S_{2h} , S_{4h} , S_{6h} , S_{8h} , S_{10h} - Amostras de lixiviado de aterro após 2, 4, 6, 8 ou 10 h, respectivamente, do processo FEF-UVA nas seguintes condições: $j = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$; Ferro inicial = 55 (nitrificação) ou 150 (nitrificação-desnitrificação) mg.L⁻¹; pH = 2,8, T = 20°C; Q = 55 L.h⁻¹.

5.7 Nitrificação versus nitrificação-desnitrificação como primeiro estágio e sua influência nas etapas subsequentes

As principais vantagens podem ser destacadas pelo uso da nitrificação-desnitrificação em vez da nitrificação como primeira etapa do tratamento:

(i) não há necessidade de fornecer alcalinidade externa para promover a nitrificação devido à geração de alcalinidade pelo processo de desnitrificação (ver Tabela 5.9);

(ii) menor quantidade de substrato fornecido (por exemplo, metanol) para desnitrificação (ver Tabela 5.10), já que a matéria orgânica intrínseca do lixiviado foi usada (iii) menor consumo de ácido na etapa de coagulação/floculação (Tabela 5.10) uma vez que a alcalinidade no final do tratamento biológico de nitrificação-desnitrificação foi inferior (1.400 versus 738 mgCaCO₃.L⁻¹);

(iv) não há necessidade de um estágio extra que compreende a oxidação de nitritos a nitratos via aeração ou adição de H₂O₂ antes dos POAs/POEA baseados em reação de Fenton, a fim de evitar um período de indução no POA/POEA, uma vez que os nitritos são convertidos em nitratos pelo peróxido, e;

(v) processo FEF-UVA mais curto e conseqüente menor consumo de energia UV para a irradiação da solução (Tabela 5.10) devido à maior eficiência do FEF-UVA, que pode ser atribuída a uma maior vulnerabilidade dos orgânicos ao ataque de [•]OH e/ou à

ocorrência, em menor extensão, de efeitos inibitórios, tais como eliminação de $\cdot\text{OH}$ devido à presença de quantidades inferiores de cloreto. Por outro lado, o efluente nitrificado melhorou o processo de coagulação/floculação, resultando em um efluente com menores teores de matéria orgânica (DOC e COD 16% inferior e substâncias húmicas 7% inferiores).

Além disso, o consumo de energia baseado no tempo para a operação de células eletroquímicas foi menor para o lixiviado nitrificado em virtude de sua condutividade muito maior (42 versus 10 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) dada principalmente por maiores quantidades de sódio, cloreto e nitrato. Apesar disso, a necessidade de um processo mais longo de FEF-UVA para o efluente nitrificado pode trazer consumos de energia mais próximos para ambos os efluentes.

Tabela 5.10. Consumo de reagentes e energia elétrica nas diferentes etapas de tratamento de lixiviados nitrificado e desnitrificado-nitrificado.

Fase de tratamento	Consumo por m^3 de efluente	Lixiviado nitrificado	Lixiviado desnitrificado
1º tratamento biológico	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq 99,5\%$ w/w (kg)	30 ^a	- ^a
	Metanol (kg)	-	3,0 ^a
Coagulação/floculação	Coagulante - $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40% w/v (L)	2,1 ^a	2,1 ^a
	Floculante - Ambifloc C 58 (g)	4,0 ^a	- ^a
FEF-UVA	H_2SO_4 96% w/w (L)	0,75 ^a	0,84 ^a
	HCl 37% w/w (L)	1,4 ^a	- ^a
	Energia elétrica para operação de células eletroquímicas (kWh)	> 239 ^a	469 ^a
	Energia UV para operação da lâmpada UVA (MJ)	> 22 ^a	20 ^a
2º Tratamento biológico	Metanol (kg)	13,1 ^b	-

^a Medições reais;

^b Calculado utilizando a Equação 5.8, $1,03 \text{ mgC}\cdot\text{mg}^{-1}$ por $\text{mg N}\cdot\text{NO}_3^-$.

Tabela 5.11. Caracterização físico-química de lixiviado de aterro industrial ao longo das diversas etapas do tratamento. Os valores-limite de emissão para os efluentes finais das ETAR, de acordo com a legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 236/98) e a Diretiva Europeia n.º 91/271/CEE e a CONAMA 430/2011 também são exibidos.

Parâmetro (unidade)	Bruto	Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação			Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo desnitrificação por nitrificação				Valor limite de emissão Decreto-Lei no. 236/98 ou da Diretiva no. 91/271 / CEE	RESOLUÇÃO N.º 430, DE 13 DE MAIO DE 2011
		Após o 1.º tratamento biológico ^a	Após coagulação/floculação ^b	Após aeração ^c	Após o 1.º tratamento biológico ^a	Após coagulação/floculação ^d	Após FEF-UVA ^e	Após o 2.º tratamento biológico ^f		
Cor	Castanho muito escuro	Castanho muito escuro	Amarelo escuro	Amarelo escuro	Castanho muito escuro	Castanho claro	Amarelo claro	Amarelo claro	n.d. (1:20) or -	
Cor (1:20)	d.	d.	d.	d.	d.	d.	n.d.	n.d.		
Cor (escala platina cobalto)	22000	22.000	3.500	3.500	22.000	3.750	0	0	n.d. (1:20) ou - 6,0-9,0	5 a 9
Odor	Muito forte	Fraco	Fraco	Fraco	Fraco	Fraco	n.d.	n.d.		
Odor (1:20)	d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d. (1:20) ou - 6,0-9,0	5 a 9
pH	8,6	8,0	3,0	1,9	7,8	2,8	7,5	7,4		
Condutividade (mS cm⁻¹)	45	33	42	42	7,7	10	4,8	4,8	n.d. (1:20) ou - 6,0-9,0	5 a 9
Alcalinidade Total (mgCaCO₃ L⁻¹)	28.800	1.400	n.d.	n.d.	738	n.d.	n.d.	n.m.		
Potencial Redox (mV)	-83	-7,9	-5,0	-5,0	-13	-10	-12	-12	150 ou 125	40 ou 25
Turbidez (NTU)	550	150	40	40	400	100	8,5	5,0		
Carbono total dissolvido (mg.L⁻¹)	17.272	2.986	750	750	2.932	900	100	55	150 ou 125	40 ou 25
Carbono inorgânico dissolvido (mg.L⁻¹)	3.306	17	<3,0 ^g	<3,0 ^g	51	3,4	<1,5 ^g	<1,5 ^g		
Carbono orgânico dissolvido (mg.L⁻¹)	13.966	2.969	750	750	2.881	897	100	55	150 ou 125	40 ou 25
DQO (mgO₂.L⁻¹)	54.454	7.192	2.372	2.362	8.362	2.820	225	122		
DBO₅ (mgO₂.L⁻¹)	16.996	24	35	35	22	32	53	12	150 ou 125	40 ou 25
BOD₅/COD	0,31	0,003	0,01	0,01	0,003	0,01	0,2	0,1		
Biodegradabilidade – teste Zhan-Wellens (%)	78	12	15	15	18	19	66	n.m.	150 ou 125	40 ou 25
Substâncias húmicas (mgC.L⁻¹)	7.445	1.372	239	236	1.370	350	n.m.	n.m.		
Compostos aromáticos – Abs at 254nm (AU) (1:50)	3,2	2,1	0,6	0,6	2,2	0,6	0,01	0,01	150 ou 125	40 ou 25
SUVA₂₅₄ (L.mg⁻¹.m⁻¹)	1,2	3,5	3,8	3,8	3,9	3,5	0,5	1,0		
SST (mg.L⁻¹)	1.187	1.057	329	321	1.133	579	28	23	60 ou 35	
SSV (mg.L⁻¹)	475	597	184	178	588	287	16	13		
Nitrogênio total (mg.L⁻¹)	10.390	6.067	4.401	4.100	540	260	230	210	15 ou 10	
Nitrogênio total dissolvido (mg.L⁻¹)	10.362	6.013	4.354	3.922	520	195	160	130		
Nitrogênio inorgânico total dissolvido (mg.L⁻¹)	1.885	290	226	134	503	181	154	126	7,8 ou -	20
N-NH₄⁺ (mg.L⁻¹)	8.403	<6,0 ^h	<6,0 ^h	<6,0 ^h	17	14	6,0	4,0		
N-NO₂⁻ (mg.L⁻¹)	56	4.342	1.207	4,0	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h	11 ou -	
N-NO₃⁻ (mg.L⁻¹)	18	1.381	2.921	3.783	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h		
Sulfato – SO₄²⁻ (mg.L⁻¹)	71	472	1.750	1.766	389	1.826	1.835	1.862	2000 ou -	1,0 ou -
Sulfito – SO₃²⁻ (mg.L⁻¹)	112	111	28	28	112	23	<1,0 ^g	<1,0 ^g		
Sulfide – S²⁻ (mg.L⁻¹)	<1,0 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	<0,5 ^g	1,0 ou -	
Cloreto – Cl⁻ (mg.L⁻¹)	770	714	6768	6751	1686	2147	1998	2045		

Parâmetro (unidade)	Bruto	Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo nitrificação			Lixiviado submetido a tratamento biológico compreendendo desnitrificação por nitrificação				Valor limite de emissão Decreto-Lei no. 236/98 ou da Diretiva no. 91/271 / CEE	RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011
		Após o 1° tratamento biológico ^a	Após coagulação/floculação ^b	Após aeração ^c	Após o 1° tratamento biológico ^a	Após coagulação/floculação ^d	Após FEF-UVA ^e	Após o 2° tratamento biológico ^f		
Cloro Total (mg.L ⁻¹)	4,2	<0,25 ^g	<0,25 ^g	<0,25 ^g	<0,25 ^g	<0,25 ^g	<0,25 ^g	<0,25 ^g	1,0 ou -	
Fosforo Total (mg.L ⁻¹)	3,1	1,0	0,6	0,6	0,8	0,6	0,3	0,1	10 ou 1	
Fosfato – PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	7,9	1,5	<3,0 ^h	<3,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h	<1,0 ^h		
Brometo – Br ⁻ (mg.L ⁻¹)	<1,2 ^h	<1,2 ^h	<1,2 ^h	<1,2 ^h	<0,4 ^h	<0,4 ^h	<0,4 ^h	<0,4 ^h		
Calcio – Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	271	118	106	96	171	82	60	59		
Fluoreto – F ⁻ (mg.L ⁻¹)	<6,0 ^h	<6,0 ^h	<6,0 ^h	<6,0 ^h	<2,0 ^h	<2,0 ^h	<2,0 ^h	<2,0 ^h		
Lítio – Li ⁺ (mg.L ⁻¹)	<0,6 ^h	<0,6 ^h	<0,6 ^h	<0,6 ^h	<0,2 ^h	<0,2 ^h	<0,2 ^h	<0,2 ^h		
Magnésio – Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	40	19	10	10	15	10	3,1	3,0		
Potássio – K ⁺ (mg.L ⁻¹)	120	112	110	110	120	120	115	115		
Sódio – Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	345	10.623	10.638	10.631	1.828	1.812	1.870	1.876		
Alumínio total – Al (mg.L ⁻¹)	1,5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	10 ou -	
Cádmio total – Cd (mg.L ⁻¹)	<0,05 ^g	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,2 ou -	0,2
Cromo Total – Cr (mg.L ⁻¹)	130	119	1,9	1,9	121	2,0	1,0	1,0	2,0 ou -	
Cromo (VI) – Cr ⁶⁺ (mg.L ⁻¹)	0,43	<0,05 ^h	<0,05 ^h	<0,05 ^h	<0,05 ^h	<0,05 ^h	<0,05 ^h	<0,05 ^h	0,1 ou -	0,1
Cobre total – Cu (mg.L ⁻¹)	<0,06 ^h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	1,0 ou -	
Ferro total – Fe (mg.L ⁻¹)	7,0	7,0	62	62	7,0	161	0,6	0,6	2,0 ou -	
Ferro dissolvido – Fe (mg.L ⁻¹)	6,5	6,5	60	60	6,5	150	0,6	0,5		15
Ferro (II) – Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	142	<0,13 ^g	<0,13 ^g		
Ferro(III) – Fe ³⁺ (mg.L ⁻¹)	1,5	1,5	55	55	1,5	18	0,6	0,5		
Chumbo total – Pb (mg.L ⁻¹)	<0,2 ^h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	1,0 ou -	0,5
Manganês – Mn (mg.L ⁻¹)	0,6	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		1,0
Níquel total – Ni (mg.L ⁻¹)	<0,2 ^h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	2,0 ou -	2,0
Zinco total – Zn (mg.L ⁻¹)	<0,07 ^h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		5,0

d. – detectado;

n.d. – não detectado;

n.m. – não medido;

^a um efluente após a sedimentação por 1 h com remoção do lodo de tratamento biológico;

^b Condições do processo de coagulação/floculação: pH = 3,0; 400 mgFe.L⁻¹ do coagulante de FeCl₃; 4 mg.L⁻¹ de floculante Ambifloc C58. Efluente após sedimentação por 3 h remoção de lodo de coagulação/floculação;

^c Aeração por 6 h;

^d Condições do processo de coagulação / floculação: pH = 3,0; 400 mgFe.L⁻¹ do coagulante FeCl₃. Efluente após 3 h de sedimentação e remoção de lodo de coagulação/floculação;

^e Condições do processo FEF-UVA: j = 300 mA.cm⁻²; [FTD]₀ = 150 mg.L⁻¹; pH = 2,8, T = 20 °C; Q = 55 L.h⁻¹. Efluente após 10 h de FEF-UVA (para atingir uma DQO de 125 mgO₂. L⁻¹ após tratamento biológico para descarregar no meio ambiente) seguido de neutralização para pH 7,5, sedimentação por 3 h e remoção de lodo de FEF-UVA;

^f Efluente após 10 h do processo FFE-UVA (com posterior neutralização e clarificação) seguido por 28 dias de teste de Zhan-Wellens, sedimentação por 1 h e remoção do lodo de tratamento biológico;

^g Limite de quantificação levando em conta o fator de diluição;

^h Limite de detecção levando em conta o fator de diluição.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um tratamento integrado favoreceu de forma eficiente a remediação do lixiviado de aterro da industrial de couro.

Ambos os processos biológicos aplicados levaram aproximadamente a 77% de remoção de COD e quase total remoção de alcalinidade. Entre os dois tratamentos biológicos, o tratamento biológico compreendendo nitrificação-desnitrificação foi selecionado como o melhor.

O processo de nitrificação-desnitrificação favoreceu uma menor adição de ácido na coagulação/floculação, pois o efluente nitrificado-desnitrificado apresentou menor alcalinidade.

Vários POAs/POEA como Fenton, FF-UVA, EF e FEF-UVA foram aplicados ao lixiviado de aterro industrial após os tratamentos biológicos e coagulação/floculação. Estes processos foram capazes de degradar os compostos orgânicos recalcitrantes, aumentando simultaneamente a sua biodegradabilidade. Os processos com incidência de radiação mostraram maior eficiência do que os processos equivalentes no escuro e, além disso, os POEA conduziram a uma mineralização mais rápida do que seus processos químicos análogos.

Uma biomassa previamente aclimatada é capaz de suportar concentrações de NH_4^+ e Cr(III) nas quantidades estudadas sem perda de eficiência.

A maior eficiência do processo FEF-UVA permitiu cumprir os limites de descarga de efluentes Português e Brasileiro após a realização de FEF-UVA por um tempo menor e com menor consumo de energia UV para irradiação da solução, seguido de um tratamento biológico final, com eficiência 99% de remoção de DQO, COD e Cr. No entanto, as características do efluente nitrificado favoreceram o processo de coagulação/floculação, resultando em maior remoção de compostos orgânicos (incluindo ácidos húmicos), cor e SST.

Os resultados obtidos permitiram definir uma estratégia eficiente de tratamento em vários estágios para um lixiviado de um aterro de resíduos sólidos da indústria do couro. Esta estratégia inclui sequencialmente: (i) tratamento biológico, (ii) coagulação/floculação, (iii) oxidação por PEF-UVA e (iv) um tratamento biológico como polimento. O tratamento biológico final deve incluir a desnitrificação caso a sequência de tratamentos anteriores não reduzir o conteúdo de amônia para os limites de descarte.

6.1 Recomendações para trabalhos futuros

1. Aplicar no sistema anóxico-aeróbio um sistema de AO na linha de retorno do efluente, para favorecer a oxidação de compostos recalcitrantes e assim não sendo necessário um segundo processo biológico.
2. Analisar lixiviados de aterro industriais de outros aterros utilizando os mesmos ensaios aqui realizados, verificando semelhanças e diferenças, tanto nas características, quanto a sua resposta a esses diversos tratamentos.
3. Verificar o efeito da mistura do lixiviado tratado e uma planta de tratamento de esgoto domésticos para o seu co-tratamento.
4. Analisar processos de tratamento para a remediação do lodo produzido no processo de coagulação e floculação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Métodos, Norma Brasileira no. 10004, Classificação de Resíduos, NBR 10004.

AHMED, F. N., LAN, C. Q., 2012, "Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review", *Desalination*, v. 287, pp. 41-54.

ALI, U., BAJWA, A., CHAUDHRY, M. J., MAHMOOD, A., SYED, J. H., LI, J., ZHANG, G. JONES, K. C., MALIK, R. N., 2016, "Significance of black carbon in the sediment – water partitioning of organochlorine pesticides (OCPs) in the Indus River, Pakistan", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 126, pp. 177–185.

AMOKRANE, A., COMEL, C., & VERON, J., 1997, "Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation", *Water Research*, v. 31, pp. 2775–2782.

AMOR, C., SOCIAS, E. D., PERES, J. A., MALDONADO, M. I., OLLER, I., MALATO, S., & LUCAS, M. S., 2015, "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes", *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, pp. 261–268.

ANGLADA, A., URTIAGA, A., ORTIZ, I., MANTZAVINOS, D., DIAMADOPOULOS., 2011, "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products", *Water Research*, v. 45, pp. 828–838.

APHA, AWWA, WEF, 2005. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.

ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

AZIZ, S. Q.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S.; BASHIR, M. J. K., 2011, "Landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) process: Optimization by response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, pp. 404-413.

BABUPONNUSAMI, A., & MUTHUKUMAR, K., 2013, "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, pp. 557-572.

BACARDIT, J., OLLER, I., MALDONADO, M.I., CHAMARRO, E., MALATO, S., ESPLUGAS, S., 2007, "Simple models for the control of photo-Fenton by monitoring H₂O₂", *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 10, pp. 219-228.

BAIJU, A., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S. T., NIDHEESH, P. V., 2018, "Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate" *Journal of Environmental Management*, v. 210, pp. 328-339.

BASSIN, J. P; DEZOTTI, M. (2008). Tratamento primário, secundário e terciário de efluentes. In: DEZOTTI, Marcia. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: Ed. e-papers.

BAXENDALE, J.H., WILSON, J.A., 1957, "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities", *Transactions of the Faraday Society*, v. 53, 344-356.

BELMONTE, M., HSLEH, C. F., CAMPOS, J. L., GUERRERO, L., MÉNDEZ, RAMÓN., VIDAL, G., 2017, "Effect of Free Ammonia, Free Nitrous Acid, and Alkalinity on the Partial Nitrification of Pretreated Pig Slurry, Using an Alternating Oxidic/Anoxic SBR", *BioMed Research International*, pp. 1-7.

BERGMANN, M. E. H., ROLIN, J., LOURTCHOUK, T., 2009, "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using DDB anodes", *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 2102-2107.

BOLYARD, S. C., REINHART, D. R., 2017, "Evaluation of leachate dissolved organic nitrogen discharge effect on wastewater effluent quality", *Waste Management*, v. 65, pp. 47-53.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Diário Oficial da União, Brasília, n. 1, pp. 1-21, 2 de ago 2010. acesso em 12/09/2018.

BRENNAN, R. B., HEALY, M. G., MORRISON, L., HYNES, S., NORTON, D., CLIFFORD, E., 2016, "Management of landfill leachate: The legacy of European Union Directives" *Waste Management*, v. 55, pp. 355-363.

BRENNAN, R. B., CLIFFORD, E., DEVROEDT, C., MORRISON, L. HEALY, M. G., 2017, "Treatment of landfill leachate in municipal wastewater treatment plants and impacts on effluent ammonium concentrations", *Journal of Environmental Management*, v. 188, pp 64-72.

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. W. C. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In: DEZOTTI, Marcia. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: e-papers, 2008.

BOEIRA, R.C., 2009, "Determinação da fração de mineralização de compostos nitrogenados de lodos de esgoto aplicados em solos agrícolas", Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 5p., (Comunicado Técnico, 20).

BRILLAS, E., SIRE'S, I., & OTURAN, M., 2009, "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry", *Chemical Reviews*, v. 109, pp. 6570-6627.

BUFALO, G., FLORIO, C., CINELLI, G., LOPEZ, F., CUOMO, F., AMBROSONE, L., 2018, "Principles of minimal wrecking and maximum separation of solid waste to innovate tanning industries and reduce their environmental impact: The case of paperboard manufacture", *Journal of Cleaner Production*, v. 174, pp. 324-332.

CAO, S. M. S. (2018). Nitrificação e desnitrificação em situações críticas de substrato. Tese D. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAO, S. M. S. (2018). Remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio de um efluente industrial em sistema de leito móvel com biofilme de dois estágios. DiSSERTAÇÃO de M. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARRETERO, A. S., SÁEZ, C., CAÑIZARES, P., RODRIGO, D. A., 2011, "Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses", *Chemical Engineering Journal*, v. 166, pp. 710-714.

CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNERRI, G.; MORO, D.; LACONI, C. D.; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G., 2011, Comparison of several combined/integrated biological-POAs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity", *Chemical Engineering Journal*, v.172, pp. 250-257.

CANZIANI, R., EMONDI, V., GARAVAGLIA, M., MALPEI, F., PASINETTI, E., & BUTTIGLIERI, G., 2006, "Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm

reactor (MBBR) treating old landfill leachate", *Journal of Membrane Science*, v. 286, pp. 202-206.

CHEN, S., SUN, D., & CHUNG, J. S. (2008). Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic–aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, v. 28, pp. 339–346.

CHEN, Z., WANG, X., YANG, Y., MININO, M. W., YUAN., 2016, " Partial nitrification and denitrification of mature landfill leachate using a pilot-scale continuous activated sludge process at low dissolved oxygen", *Bioresource Technology*, v. 2018, pp. 580-588.

CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., EATON, A.D., 2005. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater, twenty-first ed. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF).

COELHO, H. M. G.; LANGE, L.; JESUS, L. F. L.; SARTORI, M. R., 2011, "Proposta de um Índice de Destinação de Resíduos Sólidos Industriais", *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.16, pp. 307-316.

COMMINELLIS, C., 1994, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, v. 39, pp. 1857-1862.

CONTE, L. O., SCHENONE, A. V., & ALFANO, O. M., 2016, "Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality", *Journal of Environmental Management*, v. 170, 60–69.

EDWARDS, J.O., PLUMB, R.C., 2007, "Progress in inorganic chemistry", Ed. Karlin, K.D. pp. 599-635, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, United States of America.

ELABBAS, S., MANDI, L., BERREKHIS, F., PONS, M. N., LECLERC, J. P., OUAZZANI, N., 2016, " Removal of Cr(III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble", *Journal of Environmental Management*, v. 166, pp. 589-595.

EL-GOHARY, F.A., KAMEL, G., 2016, "Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate", *Ecological Engineering*, v. 94, pp. 268-274.

FAUST, B.C., ZEPP, R.G., 1993, "Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters", *Environmental Science & Technology*, v. 27, pp. 2517-2522.

FENG, Y., SMITH, D. W., & BOLTON, J. R., 2007, "photolysis of Aqueous Free Chlorine Species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm Ultraviolet Light", *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 6, pp. 277- 284.

FENTON, H., 1894, "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", *Journal of the Chemical Society*, v. 65, pp. 899-919.

FERNANDES, A., PACHECO, M. J., CIRÍACO, L., LOPES, A., 2012, "Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode", *Journal of Hazardous Materials*, v. 199– 200, pp. 82– 87.

FERNANDES, A., LABIADH, L., CIRÍACO, L., PACHECO, M. J., GADRI, A., AMMAR, S., LOPES, A., 2017, "Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: Evaluation of operational parameters", *Chemosphere*, v. 184, pp. 1223-1229.

FOLADORI, P., BRUNI, L., TAMBURINI., 2014, "Toxicant inhibition in activated sludge: Fractionation of the physiological status of bacteria", *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, pp. 758-766.

GABARRÓ, J., GANIGUÉ, R., GICH, F., RUSCALLEDA, M., BALAGUER, M. D., COLPRIM, J., 2012, " Effect of temperature on AOB activity of a partial nitrification SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration", *Bioresource Technology*, v.126, pp. 283-289.

GIANNAKISA, S., LONFATA, C. R., RTIMIA, S., THABET, S., COTTON, P., & PULGARIN, C., 2016, "Castles fall from inside: Evidence for dominant internal photocatalytic mechanisms during treatment of *Saccharomyces cerevisiae* by photo-Fenton at near-neutral pH", *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 150-162.

GOLPAZ, S., JAFARI, A. J., RAFIEE, M., KALANTARY, R. R., 2014, Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory", *Chemical Engineering Journal*, v.253, pp. 253-257.

GOLDSTEIN, S., ASCHENGRAU, D., DIAMANT, Y., RABANI, J., 2007, "Photolysis of aqueous H₂O₂: Quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors", *Environmental Science & Technology*, v. 41, pp. 7486-7490.

GOMES, L. P. (coordenadora). Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. PROSAB – tema III, edital V. Rio de Janeiro, 2009.

GRUGNALETTI, M., PANTINI, S., VERGINELLI, I., LOMBARDI, F., 2016, " An easy-to-use tool for the evaluation of leachate production at landfill sites", *Waste Management*, v. 55, pp. 204-219.

GUO, S., YANG, Z., WEN, Z., FIDA, H., ZHANG, G., CHEN, J., 2018, " Reutilization of iron sludge as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B: Role of sulfur and mesoporous structure", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 532, pp. 441-448.

GUPTA, A., ZHAO, R., NOVAK, J. T., & GOLDSMITH, C. D., 2014, "Application of Fenton's reagent as a polishing step for removal of UV quenching organic constituents in biologically treated landfill leachates", *Chemosphere*, v. 105, pp. 82-86.

GUZMÁN, J., MOSTEO, R., SARASA, J., ALBA, J. A., OVELLEIRO, J., & SILVA., 2016, "Evaluation of Solar Photo-Fenton and Ozone Based Processes as Citrus Wastewater Pre-treatments", *Separation and Purification Technology*, v. 164, pp. 155-162.

HE, R., TIA, B.-H., ZHANG, Q.-Q., & ZHANG, H.-T., 2015, "Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process", *Waste Management*, v. 38, pp. 232-239.

HE, H., CHEN, Y., LI, X., CHENG, Y., YANG, C., ZENG, G., 2017, "Influence of salinity on microorganisms in activated sludge processes: A review", *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 119, pp. 520-527.

HENDERSON, A. R., 2005, "The bootstrap: a technique for data-driven statistics. Using computer-intensive analyses to explore experimental data". *Clinica Chimica Acta*, v. 359, pp. 1-26.

HERMOSILLA, D., HUANG, M. C., & PAO, C., 2009, "Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes", *Science of The Total Environment*, v. 407, pp. 3473–3481.

HERNLEM, B. J., 2005, "Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell", *Water Research*, v. 39, pp. 2245–2252.

ISO 6332:1988, Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline. 1988.

ISO11905-1:1997, Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate.

JAFARI, A. J., GOLBAZ, S., KALANTARY, 2013, " Treatment of hexavalent chromium by using a combined Fenton and chemical precipitation process", *Journal of Water Reuse and Desalination*, pp. 373-380.

JÜTTNER, K., GALLA, U., & SCHMIEDER, H., 2000, "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry", *Electrochimica Acta*, v. 45, pp. 2575-2594.

KHERADMAND, S.; JASHNI, A. K.; SARTAJ, M., 2010, "Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system", *Waste Management*, v. 30, pp. 1025-1031.

LAZAROIU, G., PANĂ, C., MIHAESCU, L., CERNAT, A., NEGURESCU, N., MACANU, R., NEGREANU, G., 2018, "Solutions for energy recovery of animal waste from leather industry", *Energy Conversion and Management*, v. 149, pp. 1085-1095.

Lei Federal N° 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outra providência. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 16/09/2018.

LI, H., PRIAMBODO, R., WANG, Y., ZHANGA, H., & HUANG, Y.-H., 2015, "Mineralization of bisphenol A by photo-Fenton-like process using a waste iron oxide catalyst in a three-phase fluidized bed reactor", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 31, pp. 68–73.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. São Paulo: Editora ÁTOMO, 2008.

LIN, M., NING, X.-A., AN, T., ZHANG, J., CHEN, C., & KE, Y., 2016, "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge with ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and synergistic effect study", *Journal of Hazardous Materials*, v. 3607, pp. 7-16.

LIN, S. H., LO, C. C., 1997, "Fenton process for treatment of desizing wastewater" *Water Research*, v. 31, pp. 2050-2056.

LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X.D, 1999, "Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation", *Waste Management*, v. 19, pp 409-415.

LIU, Z., DANG, Y., LI, C., SUN, D., 2015, "Inhibitory effect of high $\text{NH}_4 + -\text{N}$ concentration on anaerobic biotreatment of fresh leachate from a municipal solid waste incineration plant", *Waste Management*, v. 43, pp. 188-195.

LIU, J., TIAN, Z., ZHANG, P., QIU, G., WU, Y., ZHANG, H., XU, R., FANG, W., YE, J., SONG, T., ZENG, G., 2018, "Influence of reflux ratio on two-stage anoxic/oxic with MBR for leachate treatment: Performance and microbial community structure", *Bioresource Technology*, v. 56, pp. 69-76.

MAHMUD, K.; HOSSAIN, M. D.; SHAMS, S., 2012, "Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries", *Waste Management*, v. 32. pp. 2096–2105.

MALATO, S., IBÁÑEZ, P. F., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., & GERNJAK, W., 2009, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, v. 147, pp. 1-59.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., FERRO, S., 2006, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chemical Society Reviews*, v. 35, 1324-1340.

MELLA, B., ROSERO, M. J. P., COSTA, D. E. S., GUTIERRES, M., 2017, "Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment" *Journal of Molecular Liquids*, v. 242, pp. 137-145.

MORADI, M., & GHANBARI, F., 2014, "Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pre treatment for Fenton process: Biodegradability improvement", *Journal of Water Process Engineering*, v. 4, pp. 67–73.

MOREIRA, F. C., SOLER, J., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R. A., BRILLAS, E., & VILAR, V. J., 2015, "Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate". *Water Research*, v. 81, pp. 375-387.

MOREIRA, F. C., SEGURA, S. G., VILAR, V., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., 2016, "Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solarphotoelectro-Fenton processes", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, pp. 877–890

MOREIRA, F. C., SEGURA, S. G., VILAR, V., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., 2014, "Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160–161, pp. 492–505.

MUDGAL, P.K., BANSAL, S.P., GUPTA, K.S., 2007, "Kinetics of atmospheric oxidation of nitrous acid by oxygen in aqueous medium", *Atmospheric Environment*, v. 41, pp. 4097-4105.

MOURA, C. P. A, 1997, Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris. Dissertação de M. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

NEUMANN, C. GESTÃO DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO E OPERAÇÕES: Produtividade, Lucratividade, Competitividade. 1ª. ed. São Paulo: Elsevier Editora Ltda, 2013. v. 1. 304p.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SIVA, M. R., VILLA, R., 2007, "Fundamentos e Aplicações ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton", *Química Nova*, v. 30, pp. 400-408.

NOVOTNIK, B., ZULIANI, T., SCANCAR, J., MILACIC, R., 2014, "Inhibition of the nitrification process in activated sludge by trivalent and hexavalent chromium, and partitioning of hexavalent chromium between sludge compartments", *Chemosphere*, v. 105, pp. 87-94.

OECD, 1992. Guideline for Testing of Chemicals 302 B, Inherent Biodegradability: Zahn Wellens/EMPA Test. Organization of Economic Cooperation and Development, Paris.

OLIVEIRA, A. D., 2015, Panorama dos Resíduos Sólidos Industriais e de Mineração do Estado de Goiás. Dissertação de M. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brasil.

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D. Q. L., GUERREIRO, M. C., GUILHERME, L. R. G., DALLAGO, R. M., 2007, " Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium", *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, pp. 344–347.

OUYANG, L., TIAN, P. F., DA, G. J., XU, X. C., AO, C., CHEN, T. Y., HAN, Y.F., 2015, "The origin of active sites for direct synthesis of H₂O₂ on Pd/TiO₂ catalysts: Interfaces of Pd and PdO domains", *Journal of Catalysis*, v. 321, pp. 70–80.

PANIZZA, M., CERISOLA, G., 2009, "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants", *Chemical Reviews*, v. 109, pp. 6541-6569.

POURAN, S. R., AZIZ, A., & DAUD, W. M., 2015, "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, pp. 53-69.

PRIEBE, G.P.S., KIPPER, P., GUSMÃO, A.L., MARCILIO, N.R., GUTTERRES, M., 2016, "Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production", *Journal of Cleaner Production*, v. 129, pp. 410-416.

RAFFAELLO COSSU, †. A., MASCIA, M., PALMAS, S., & RENOLDI, A. F., 1998, "Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes" *Environmental Science & Technology*, v. 32, pp. 3570-3573.

RAJESHWAR, K., IBANEZ J. G., Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement. 3 ed. New York: Academic press, 1997.

REN, Y., FERRAZ, F., LASHKARIZADEH, M., YUAN, Q., 2017, " Comparing young landfill leachate treatment efficiency and process stability using aerobic granular sludge and suspended growth activated sludge", *Journal of Water Process Engineering*, v. 17, pp. 161–167.

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

RICHTER, A. C. Tratamento de Água. São Paulo: Editora BLUCHER, 2009.

RIVAS, F. J., BELTRAË, F. J., FRADES, J., BUXEDA, P., 2001, "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by fenton's reagent", *Water Research*, v. 35, pp. 387-396.

ROMERO-DONDIZ, E. M., ALMAZÁN, J. E., RAJAL, V. B., CASTRO-VIDAURRE, E. F., 2016, "Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes for recovery and recycle of tannins in the leather industry", *Journal of Cleaner Production*, v. 135, pp. 71-79.

SANT'ANNA, G. L. Tratamento Biológico de Efluentes - Fundamentos e Aplicações. 2ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência Editora Ltda, 2013. v. 1. 424p.

SATHASIVAN, A., HERATH, B.S., SENEVIRATHNA, S.T.M.L.D., KASTL, G., 2017, " Dechlorination in Wastewater Treatment Processes", *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, v. 60, pp. 359–380.

SCHRANK, S., JOSE, H., MOREIRA, R., SCHRODER, H., 2005, "Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters", *Chemosphere*, v. 60, pp. 644–655.

SHENG, X., DAEMS, N., GEBOES, B., KURTTEPELI, M., BALS, S., BREUGELMANS, T., PESCARMONA, P. P., 2015, "N-doped ordered mesoporous carbons prepared by a two-step nanocasting strategy as highly active and selective electrocatalysts for the reduction of O₂ to H₂O₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176-177, pp. 212–224.

SILVA, F. C. V.; SILVA, M. E. F.; QUEDA, C. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUZA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M.F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P., 2013, "Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial e Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants", *Water Research*, v. 47. pp 6167–6186.

SILVA, T. F., FERREIRA, R., SOARES, P. A., MANENTI, D. R., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R. A., VILAR, V. J., 2015, "Insights into solar photo-

Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale", *Journal of Environmental Management*, v. 47, 32-40.

SINGH, S. K., TOWNSEND, T. G., BOYER, T. H., 2012, "Evaluation of coagulation (FeCl₃) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment", *Separation and purification technology*, v. 96, pp. 98-106.

SOUTO, G. A.B. 2009, Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). Tese de Doutorado Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

SRUTHI, T., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S. T., NIDHEESH, P. V., 2018, "Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes", *Chemosphere*, v. 210, pp. 38-43.

STASINAKIS, A. S., THOMAIDIS, N. S., MAMAIS, D., KARIVALI, M., LEKKAS, T. D., 2003, "Chromium species behaviour in the activated sludge process", *Chemosphere*, v. 52, pp. 1059-1067.

SYAFALNI.; LIM, H. K.; ISMAIL, N.; ABUSTAN, I.; MURSHED, M. F.; AHMAD, A., 2012, "Treatment of landfill leachate by using lateritic soil as a natural coagulant", *Journal of Environmental Management*, v. 112, pp. 353-359.

THURMAN, E.M., MALCOM, R.L., 1981. "Preparative isolation of aquatic humic substances". *Environmental Science & Technology* v. 15, pp. 463-466.

VAIOPOULOS, R., GIKAS, P., 2013, "Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review", *Water Research*, v. 46, pp. 549-570.

VEDRENNE, M., VASQUEZ MEDRANO, R., GARCIA, D. P., URIBEB, B. A., IBANEZ, J. G., & A., 2012, "Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment", *Journal of Hazardous Materials*, v. 205-206, pp. 208-215.

VELASQUEZ, O. M. T.; RAMIREZ, M. I., 2012, "Combined Pre-Treatment of Coagulation-Ozonation for Saline-Stabilized Landfill Leachates", *Ozone: Science and Engineering*, v. 28, pp. 309-316.

VILAR, V. J., CAPELO, S. M., SILVA, T. F., & BOAVENTURA, R. A., 2011, "Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs", *Catalysis Today*, v. 161, pp. 228–234.

VILAR, V. J., SILVA, T. F., SANTOSA, M. A., FONSECA, A., SARAIVA, I., & BOAVENTURA, R. A., 2012, "Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill". *Solar Energy*, v. 86, pp. 3301-3315.

VILLANUEVA, C.M., CORDIER, S., FONT-RIBERA, L. SALAS, L.A., LEVALLOIS, P., 2015, "Overview of disinfection by-products and associated health effects", *Current Environmental Health Reports*, v. 2, pp. 107-115.

WANG, Y., LI, W., IRINI, A., & SU, C., 2014, "Removal of organic pollutants in tannery wastewater from wet-blue fur processing by integrated Anoxic/Oxic (A/O) and Fenton: Process optimization". *Chemical Engineering Journal*, v. 525, pp. 22-29.

WANG, Z., PENG, Y., MIAO, L., CAO, T., ZHANG, F., WANG, S., HAN, J., 2016, "Continuous-flow combined process of nitrification and ANAMMOX for treatment of landfill leachate", *Bioresource Technology*, v. 214, pp. 514–519.

WEBLER, A. D., 2014, Tratamento de Lixiviado de Áreas de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos por Processos Combinados. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

YAN, F., JIANG, J., ZHANG, H., LIU, N., ZOU, Q., 2018, "Biological denitrification from mature landfill leachate using a foodwaste-derived carbon source", *Journal of environmental management*, v. 214, pp. 184-191.

YE, Y., JIANG, Z., XU, Z., ZHANG, X., WANG, D., LV, L., PAN., 2017, "Efficient removal of Cr(III)-organic complexes from water using UV/Fe(III) system: Negligible Cr(VI) accumulation and mechanism", *Water Research*, v. 126, pp. 172-178.

YENIGUN, O., DEMIREL, B., 2013, "Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review", *Process Biochemistry*, v. 48, pp. 901-911.

YITING, X., HUIHUI, Z., LIN, G., ZHENG, C., YAN, D., & DEZHI, S., 2015. "Comparison of the performance of waste leachate treatment in submerged and recirculated membrane bioreactors". *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 1-8.

YU, J.; ZHOU, S.; WANG, W., 2010, "Combined treatment of domestic wastewater with landfill leachate by using A2/O process", *Journal of Hazardous Materials*, v. 178. Pp. 81-88.

ZEPP, R., HOIGNE, B., & JUERG, H., 1992, "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction", *Environmental Science & Technology*, v. 313-319.

ZHAO, X., WEI, X., XIA, P., LIU, H., QU, J., & TESTE. (2013). Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation. *Separation and Purification Technology*, v. 26, pp. 107–113.

ZHOU, B., YU, Z., WEI, Q., LONG, H., Y. X., & WANG, Y., 2016, "Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode", *Applied Surface Science*, v. 377, pp. 406-415.

WISZNIOWSKI, J.; GÓRSKA, S.; ROBERT, D.; WEBER, J. V., 2007, "The effect of landfill leachate composition on organics and nitrogen removal in an activated sludge system with bentonite additive", *Journal of Environmental Management*, v. 85, pp. 59-68.