



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR E DESINFECÇÃO  
DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO  
OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

**MARINA MEDTLER SEEWALD**

São Leopoldo, Fevereiro de 2013.

S453a Seewald, Marina Medtler  
Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de  
aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio /  
Marina Medtler Seewald. -- 2013.  
102 f. : il. ; color. ; 30cm.

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Vale do Rio dos  
Sinos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São  
Leopoldo, RS, 2013.  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Paulo Gomes.

1. Engenharia civil - Aterro sanitário - Lixiviado. 2. Lixiviado -  
Cor. 3. Coliformes termotolerantes. 4. Ozônio - Peróxido de  
hidrogênio. 5. Processo oxidativo. I. Título. II. Gomes, Luciana  
Paulo.

CDU 624: 628.472.4

Catálogo na Publicação:  
Bibliotecário Eliete Mari Doncato Brasil - CRB 10/1184

MARINA MEDTLER SEEWALD

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR E DESINFECÇÃO DE  
LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO  
OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**Orientador:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Luciana Paulo Gomes

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Viviana Maria Zanta

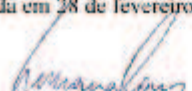
São Leopoldo, Fevereiro de 2013.


**MARINA MEDTLER SEEWALD**

**“AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR E DESINFECÇÃO DE  
LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO  
OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Luciana Paulo Gomes  
Orientadora – UNISINOS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak  
Coordenador do PPGEC/UNISINOS

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Viviana Maria Zanta - UFBA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda - UNISINOS

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu: há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou; tempo de matar, e tempo de curar; tempo de derrubar, e tempo de edificar; tempo de chorar, e tempo de rir; tempo de prantear, e tempo de saltar de alegria; tempo de espalhar pedras, e tempo de ajuntar pedras; tempo de abraçar, e tempo de afastar-se de abraçar; tempo de buscar, e tempo de perder; tempo de guardar, e tempo de lançar fora; tempo de rasgar, e tempo de coser. tempo de estar calado, e tempo de falar; tempo de amar, e tempo de odiar. tempo de guerra, e tempo de paz.” Eclesiastes 3:1-8

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pelas bênçãos concedidas durante o período de realização do mestrado e pela força dada a mim, especialmente nos últimos meses, para concluir este trabalho.

Ao meu marido Lucas pela profunda compreensão, companheirismo e pelo suporte emocional e físico (casa, comida, contas pagas...). Agradeço também pelos bons momentos que passamos juntos neste período turbulento das nossas vidas acadêmicas.

Aos meus pais Sergio e Lilian por todo amor, incentivo, cuidados e por me sustentarem durante a maior parte do mestrado. É graças a vocês que concluo esta etapa.

À minha irmã Morgana pelo apoio, carinho e bom humor.

À minha avó Rosa, meu cunhado Marcelo, meus tios Suzi e Kiko e meu afilhado Artur pelo incentivo e bons momentos compartilhados em família.

Aos meus sogros Marta e Sadi pelas orações, apoio e muitas caronas para levar as compras do mercado para casa. À Dona Helmi, minha cunhada Luana e seu namorado Leonel pelo tempo agradável compartilhado durante este período.

À minha orientadora Luciana Paulo Gomes pela orientação, dedicação ao projeto de pesquisa, minuciosa revisão da dissertação e pelas oportunidades oferecidas ao longo dos anos em que trabalhamos juntas.

Ao Professor Luis Alcides Schiavo Miranda pelas sugestões dadas ao trabalho, pelo conhecimento compartilhado e pela participação na banca examinadora.

A Professora Viviana Maria Zanta pela avaliação do trabalho e participação na banca examinadora.

As amigas Elisa, Maura e Vanessa, por compartilharem comigo os piores e melhores momentos vivenciados na Unisinos nos últimos dois anos. Agora tudo isso está terminando para nós. Sentirei saudade de vocês!

A amiga e laboratorista do Laboratório de Análise Ambiental Jalir por toda ajuda e companheirismo nos últimos anos.

Aos bolsistas do laboratório de Saneamento Ambiental Elisa, Maura, Vanessa, Guilherme, Nadine, Tiago, Carina, Neuri e Caroline pela ajuda durante a realização do experimento.

Ao colega Neuri pela paciência e disposição em esclarecer minhas dúvidas sobre química.

Ao CNPQ pela bolsa DTI-C concedida.

À Unisinos pela bolsa gratuidade concedida.

## FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

Ministério da  
Ciência e Tecnologia



Ministério da Ciência e Tecnologia



Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP



Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico -  
CNPq



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
3.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	19
3.2	COR E TURBIDEZ .....	25
3.3	INDICADORES DE POLUIÇÃO FECAL E DESINFECÇÃO .....	27
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	29
3.4.1	<i>Ozônio .....</i>	<i>30</i>
3.4.2	<i>Peróxido de hidrogênio .....</i>	<i>32</i>
3.4.3	<i>Tratamento de lixiviados e outros efluentes empregando POA.....</i>	<i>33</i>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
4.1	LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO.....	45
4.2	UNIDADE POA .....	46
4.3	DETALHAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.4	MONITORAMENTO DO SISTEMA.....	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	53
5.2	REMOÇÃO DE COR.....	59
5.2.1	<i>Grupo 1.....</i>	<i>59</i>
5.2.2	<i>Grupo 2.....</i>	<i>63</i>
5.2.3	<i>Grupo 3.....</i>	<i>71</i>
5.2.4	<i>Grupo 4.....</i>	<i>77</i>
5.2.5	<i>Avaliação estatística geral dos grupos de cor.....</i>	<i>82</i>
5.3	DESINFECÇÃO.....	83
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE A – RESULTADOS DE CADA ENSAIO REALIZADO.....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Caracterização de lixiviados gerados em diversos aterros sanitários brasileiros.....	21
Quadro 2 - Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas realizadas para o monitoramento da operação do POA.....	51
Quadro 3 - Caracterização do lixiviado utilizado nos ensaios.....	54
Quadro 4 - Grupos de ensaios: divisão por concentração de cor verdadeira.....	57
Quadro 5 – Resumo dos resultados das ANOVAs de fator único.....	82
Quadro 6 – ANOVA de dois fatores com medidas repetidas: Grupos de cor verdadeira e agente oxidante.....	83
Quadro 7 - Resultados de coliformes termotolerantes ao longo dos ensaios para avaliação da desinfecção.....	84
Quadro 8 – Resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez nos ensaios utilizando somente ozônio.....	86
Quadro 9 – Resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez nos ensaios utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamento de efluentes utilizando ozonização.....	39
Tabela 2 - Desinfecção de água e efluentes utilizando ozonização.....	43
Tabela 3 - Organização experimental executada.....	50
Tabela 4 - ANOVA cor verdadeira dos lixiviados brutos.....	55
Tabela 5 - ANOVA cor verdadeira dos lixiviados pré-tratados.....	55
Tabela 6 - Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) para os ensaios do Grupo 1.....	60
Tabela 7 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios do Grupo 1.....	63
Tabela 8 - Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) nos ensaios do Grupo 2.....	65
Tabela 9 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 2.....	67
Tabela 10 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios 3B, 3C e 4A.....	68
Tabela 11 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3B e 3C.....	68
Tabela 12 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3B e 4A.....	69
Tabela 13 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3C e 4A.....	69
Tabela 14 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3B e 4A.....	70
Tabela 15 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3C e 4A.....	70
Tabela 16 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3B e 3C.....	71
Tabela 17 - Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) dos ensaios do Grupo 3.....	73
Tabela 18 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 3.....	75
Tabela 19 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios 2C e 4C.....	76
Tabela 20 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 2C e 4C.....	76
Tabela 21 - Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) dos ensaios do Grupo 4.....	78
Tabela 22 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 4.....	81
Tabela 23 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios do Grupo 4.....	81

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema biomacromolecular da estrutura de ácido húmico.....	25
Figura 2 - Métodos de processos oxidativos avançados.....	30
Figura 3 - Aterro sanitário de São Leopoldo.....	46
Figura 4 – Sistema POA: (a) Tanque de ozonização, (b) gerador de ozônio (1) e concentrador de oxigênio (2).....	47
Figura 5 – (a) Sistema de distribuição do tanque de ozonização, (b) detalhe da tubulação perfurada.....	48
Figura 6 – Venturi.....	48
Figura 7 – Fluxograma da metodologia empregada.....	49
Figura 8 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 1.....	59
Figura 9 – Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 1.....	61
Figura 10 – Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios 1A e 1B.....	62
Figura 11 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 2.....	64
Figura 12 - Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 2.....	66
Figura 13 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 2.....	67
Figura 14 - Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 3.....	72
Figura 15 - Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 3.....	74
Figura 16 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 3.....	75
Figura 17 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 4.....	77
Figura 18 - Amostras de cor aparente coletadas ao longo dos ensaios do Grupo 4.....	79
Figura 19 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 4.....	80
Figura 20 – Cor aparente e verdadeira do lixiviado tratado no ensaio 1C após 96h de tratamento.....	80
Figura 21 – Taxa de inativação $\log(N/N_0)$ de coliformes termotolerantes nos ensaios realizados.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância  
APHA - American Public Health Association  
CBR - Contactor biológico rotatório  
cm - Centímetros  
COT - Carbono orgânico total  
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente  
CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente  
CNTP - Condições normais de temperatura e pressão  
DBO - Demanda bioquímica de oxigênio  
DQO - Demanda química de oxigênio  
*E. Coli* – *Escherichia Coli*  
eV – elétrons volt  
g - gramas  
h – Horas  
L - Litros  
m<sup>3</sup> – metros cúbicos  
mg/L - Miligrama por litro  
min - Minutos  
MOD - Matéria orgânica dissolvida  
nm - nanômetros  
NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez  
POA - Processo oxidativo avançado  
Pt/Co - Platina-cobalto  
pH - Potencial hidrogênico  
RSU – Resíduos sólidos urbanos  
TDH - Tempo de detenção hidráulica  
UV - Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$O_3$  - Ozônio

$H_2O_2$  - Peróxido de hidrogênio

$O_2$  - Oxigênio

$O^\cdot$  - Radical oxigênio

$FeCl_3$  - Cloreto de Ferro

$Al_2(SO_4)_3$  - Sulfato de Alumínio

$HO_2$  - íon hidroperóxido

$^\circ C$  - Graus Célsius

% - Por cento

## RESUMO

SEEWALD, M. M. **Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.** São Leopoldo, 2013. 102 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2013.

A degradação de resíduos dispostos em aterro sanitário gera um líquido com alto potencial poluidor caracterizado por sua coloração escura, alto teor de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal. O lixiviado de aterro sanitário pode ainda conter micro-organismos patogênicos provenientes de resíduos contaminados com excreções humanas, representando risco à saúde. Para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, processos biológicos tem mostrado eficiência, especialmente na remoção de matéria orgânica. No entanto, para que se atinja eficiência de remoção desejada para atendimento à legislação, especialmente em lixiviados antigos, um pós-tratamento se faz necessário. O emprego de processos oxidativos avançados (POAs) tem mostrado boa eficiência na remoção de cor, destruição de organismos patogênicos e aumento de biodegradabilidade em efluentes recalcitrantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de cor e desinfecção de lixiviado de aterro sanitário através do emprego de ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes. Para tanto, foram realizados doze ensaios no sistema POA instalado para tratar lixiviado bruto e tratado por sistema de lagoas. Seis ensaios foram realizados somente com ozônio e os outros seis com ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. O sistema POA possuía volume útil de 460L e os ensaios tiveram a duração de 96h. A concentração de ozônio (gás) foi de 29 mg/L e a de peróxido de hidrogênio (adicionado em solução líquida) foi de 1000 mg/L no lixiviado. Com a caracterização do lixiviado, verificou-se alta variabilidade das características dos lixiviados gerados no aterro sanitário de São Leopoldo. Portanto, para a discussão dos resultados de remoção de cor, optou-se por dividir os ensaios realizados por grupos, utilizando como critério para a divisão a concentração inicial de cor verdadeira no lixiviado estudado. Embora inicialmente os resultados indiquem uma similaridade entre os oxidantes testados a análise de variância de dois fatores realizada com medidas repetidas comprovou que houve diferença entre os agentes oxidantes utilizados na remoção de cor, sendo observado que o peróxido de hidrogênio apresentou melhor desempenho. Foi observado que quanto menor a concentração inicial de cor verdadeira, mais rápida foi sua remoção. Na desinfecção do lixiviado, os ensaios utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio apresentaram maiores taxas de inativação de coliformes termotolerantes, sugerindo que o acréscimo do segundo oxidante foi adequada. A turbidez e matéria orgânica presentes no lixiviado não impediram que a desinfecção ocorresse. Todos os ensaios realizados alcançaram mais de 90% de eficiência na remoção de cor verdadeira em 96h de ensaio e mais de 92% de eficiência na eliminação de coliformes termotolerantes em 24h.

Palavras-chave: lixiviado, cor, coliformes termotolerantes, ozônio, peróxido de hidrogênio, processos oxidativos avançados.

## ABSTRACT

SEEWALD, M. M. **Evaluation of color and disinfection of landfill leachate using ozone and hydrogen peroxide.** São Leopoldo, 2011. 102 p. Dissertation (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

Degradation of grounded waste in landfill generates a liquid with high pollution potential characterized by its dark color, high concentration of organic matter and ammonia nitrogen. Landfill leachate may still contain pathogenic microorganisms from wastes contaminated by human excreta, presenting health risk. For treating landfill leachate, biological processes have shown good performance, especially in organic matter removal. However, in order for the removal efficiency to attain local legislation, particularly in older leachate, a post treatment is necessary. Use of advanced oxidation processes has shown efficiency in color removal, destruction of pathogens and increased biodegradability of recalcitrant effluents. The purpose of this study is to evaluate color removal and disinfection of landfill leachate using ozone and hydrogen peroxide as oxidizing agents. Therefore, twelve experiments were performed in AOP system treating raw and treated leachate by pond system. Six tests were conducted with ozone only and six combining ozone and hydrogen peroxide. The POA was operated with volume of 460L and tests were carried out for 96h. The ozone (gas) concentration was 29 mg/L and hydrogen peroxide (liquid solution added) was 1000 mg/L in the leachate. Characterization of landfill leachate generated in São Leopoldo showed high variability. Therefore, to discuss results of color removal, groups of tests were created using like criteria true color concentration. Although attained results indicated similarity between tested oxidants, performed ANOVA two factors with repeated measures showed difference between oxidizing agents used in color removal. Hydrogen peroxide outperformed ozone alone. True color removal occurred faster with smaller true color concentrations. The disinfection of the leachate, using ozone combined with hydrogen peroxide showed higher inactivation rates of fecal coliforms. Turbidity and organic matter in the leachate did not prevent the disinfection. All tests reached over 90% efficiency in true color removal at 96h and over 92% efficiency in disinfection within 24h.

Key-words: leachate, color, fecal coliforms, ozone, hydrogen peroxide, advanced oxidation process.



## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a pressão da sociedade humana sobre o meio ambiente tem aumentado como consequência não só do crescimento populacional, mas também do consumismo desenfreado. De acordo com Renou et al. (2008), o gerenciamento de resíduos sólidos domésticos é considerado atualmente o maior problema ambiental, econômico e social em todo o mundo, principalmente devido a taxa de crescimento de resíduos gerados aumentar mais rapidamente do que a taxa de crescimento da população.

A alternativa mais utilizada para disposição de resíduos sólidos urbanos é o aterro sanitário. Os líquidos gerados na degradação dos resíduos dispostos e águas pluviais que entram no aterro geram um líquido de coloração escura e composição variável que geralmente apresenta altos teores de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Gomes et al. (2006) definem Lixiviado de aterro sanitário como um líquido escuro, turvo e malcheiroso que exige alta demanda de oxigênio para sua estabilização. Esse efluente tem alto potencial poluidor e se não tratado adequadamente pode causar sérios prejuízos ao meio ambiente.

Uma vez que o aterro sanitário recebe grande quantidade de resíduos contaminados com excreções humanas (notadamente papel higiênico e fraldas descartáveis), o lixiviado pode vir a ser classificado como um efluente com características de periculosidade, no que tange a patogenicidade. Os microrganismos existentes nesses resíduos e no lixiviado apresentam risco à saúde pública e por isso, efluentes com contaminação fecal devem receber tratamento para inativação ou eliminação destes organismos.

A coloração escura do lixiviado pode, por sua vez, dificultar a entrada de luz solar em corpos hídricos prejudicando comunidades aquáticas fotossintéticas. Além disso, a cor verdadeira do lixiviado é causada pela matéria orgânica dissolvida e compostos recalcitrantes que precisam ser removidos antes do seu descarte no meio ambiente.

Os processos biológicos são vastamente utilizados para tratamento de lixiviado devido a seu baixo custo e facilidade operacional. De acordo com Renou et al. (2008) esses processos têm se mostrado muito eficientes na remoção de matéria orgânica e nitrogenada de lixiviados novos que possuem alta relação DBO/DQO ( $>0,5$ ). No entanto, com o envelhecimento do aterro, a presença de compostos recalcitrantes (em sua maior parte ácidos húmicos e fúlvicos) tende a limitar a efetividade do processo biológico. Além disso, pós-tratamento de lixiviados geralmente é necessário para atendimento aos padrões exigidos pela legislação ambiental.

Processos oxidativos avançados (POA) têm sido utilizados para melhorar a biodegradabilidade de efluentes contendo diversos compostos orgânicos não biodegradáveis (MORAIS E ZAMORA, 2005), ou parcialmente biodegradáveis. Esses processos apresentam também boa eficiência na remoção de cor e na desinfecção de efluentes devido ao alto potencial de oxidação dos agentes químicos empregados.

Considerando as questões aqui expostas, o presente trabalho buscou avaliar a remoção de cor verdadeira e a desinfecção de lixiviados de aterro sanitário por POA utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes.

Essa dissertação faz parte da rede de pesquisa TRATALIX (edital MCT/FINEP/CT-Transversal - SAN e HAB 06/2010) onde o projeto da Unisinos tem como objetivo propor processos inovadores de tratamento de lixiviado de aterro sanitário, com foco na remoção de matéria orgânica biodegradável compostos recalcitrantes e nitrogênio amoniacal. Nessa dissertação o POA implantado foi avaliado quanto a efetividade na remoção de cor e desinfecção do lixiviado.

Este trabalho está dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo introduz o tema de estudo, justificando a importância do trabalho realizado e também localizando essa pesquisa no projeto maior. No capítulo 2, os objetivos da pesquisa são apresentados. A revisão bibliográfica está inserida no capítulo três, onde dados encontrados na literatura e resultados de outros pesquisadores são apresentados e discutidos. A revisão bibliográfica foi desenvolvida nos temas: lixiviado de aterro sanitário, cor e turbidez, indicadores de poluição fecal e desinfecção e processos oxidativos avançados. O quarto capítulo apresenta a metodologia empregada neste trabalho, seguido do quinto capítulo, que apresenta os resultados obtidos e sua discussão. Por fim, o capítulo seis apresenta conclusões para o trabalho desenvolvido e recomendações para futuras pesquisas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a remoção de cor e desinfecção em lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Comparar a eficiência do uso de  $O_3$  com e sem a adição de  $H_2O_2$  na remoção de cor e desinfecção de lixiviado;
- Avaliar a influência das características iniciais do lixiviado na remoção de cor em relação ao tratamento utilizado.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esse capítulo apresenta a revisão de literatura sobre temas relevantes relacionados com o projeto de pesquisa realizado. As seções tratam sobre lixiviado de aterro sanitário, cor, turbidez, indicadores de poluição fecal, POA, ozônio e peróxido de hidrogênio. Trabalhos realizados por outros autores utilizando os mesmos agentes oxidantes são também apresentados.

#### **3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Como já exposto anteriormente, o aterro sanitário é vastamente utilizado para disposição final de resíduos sólidos urbanos (RSU). De acordo com Cástrillón et al. (2010), no aterro sanitário, o resíduo é disposto sobre a terra e espalhado em camadas (células), que são compactadas para redução de volume e cobertas periodicamente com material adequado. Já a norma NBR 8419/1992 (ABNT, 1992) define aterro sanitário como uma técnica de disposição de RSU no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário.

Os líquidos gerados na decomposição dos resíduos dispostos e a água da chuva que penetra no aterro dão origem ao lixiviado de aterro sanitário. Durante o processo de decomposição estima-se que uma tonelada de resíduo gere 0,2 m<sup>3</sup> de lixiviado (HONG et al. 1996; BORJESSON e SVENSSEN, 1997 e WANG et al, 1997 apud KURNIAWAN et al. 2010).

Lixiviados gerados em aterro sanitário possuem características extremamente variáveis. De acordo com Renou et al. 2008, há muitos fatores que podem alterar sua qualidade. Dentre eles os autores citam o clima, que altera a entrada e saída de água no aterro devido à precipitação e evaporação, variações meteorológicas sazonais, idade, grau de compactação, tipo e composição do resíduo.

Para Gomes et al. (2006) as principais categorias de substâncias que compõem o lixiviado de aterro sanitário são ácidos graxos voláteis, nutrientes, notadamente o nitrogênio na forma amoniacal (solúvel e não estabilizado), metais pesados e poluentes orgânicos tóxicos e persistentes.

O Quadro 1 apresenta caracterização de lixiviados gerados em diversas cidades brasileiras.

Quadro 1 - Caracterização de lixiviados gerados em diversos aterros sanitários brasileiros

Parâmetros	Unidade	Londrina	Niteroi	João Pessoa	Belo Horizonte	Rio de Janeiro (Gramacho)	Rio de Janeiro (Gericinó)	Brasília	Jaboatão dos Guararapes	São Leopoldo
Alcalinidade	mg/L	4.227 (2.558-5.395)	4.618 (477-6.105)	10.770 (8.200-14.291)	6.115 (672-8.272)	8.607 (2.800-24.000)	5.613 (1.350-9.000)	1.391 (272-4.540)	7.443 (4.976-11.593)	5.129 (589-13.048)
pH	-	-	7,8 (7,5-8,5)	8,3 (8,0-8,6)	8,2 (8,0-8,6)	8,4 (7,7-9,1)	8,1 (7,4-9,0)	8,5 (6,9-9,3)	8,2 (7,6-8,7)	7,8 (7-9)
Cor	mg/L Pt/Co	-	3.158 (1.148-6.200)	-	-	4.129 (240-13.400)	2.275 (302-9.500)	-	10.089 (6115-14.535)	-
DBO	mg/L	111 (42-248)	600 (158-1.414)	3638 (3.516-3.760)	124 (20-260)	361 (118-857)	279 (106-2.491)	-	2.788 (467-4.526)	3.211 (115-7.830)
DQO	mg/L	2.151 (931-3.306)	1.525 (685-1.913)	12.924 (3.244-25.478)	2739 (1.504-3.089)	2.767 (804-4.255)	1.623 (672-2.592)	1.820 (170-5.210)	4.750 (2.102-8.416)	5.141 (9.777-1.319)
Nitrogênio Total	mg/L	821 (458-1.081)	-	-	1.352 (581-1.716)	1.187 (420-3.122)	-	139 (67-241)	-	1.225 (210-3.896)
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	713 (373-1.110)	903 (677-1.394)	2.004 (1.024-2.738)	1.175 (527-1.716)	1.547 (76-3.565)	1.323 (68-2.630)	98 (5-274)	1.492 (697-2.052)	826 (136-1.803)

Continua...

Continuação do Quadro 1

Nitrito	mg/L	-	<0,01	238 (176-288)	-	0,3 (0,02-2,4)	0,22 (0,01-2,29)	1 (0-7)	-	0,25 (0,1-0,5)
Nitrato	mg/L	-	-	10 (7,7-13)	-	1,6 (0,1-6,2)	0,89 (0,1-3,1)	41 (3,3-104)	-	15 (2,9-32)
Orto-fosfato	mg/L	-	-	-	-	13 (0,82-25,8)	9 (0,4-45)	-	-	-
Fósforo Total	mg/L	2 (1-3)	5,5 (5,4-5,5)	23 (23-23)	23 (11-38)	35 (14-60)	22 (3-49)	-	11,3 (0,6-22)	14 (1,9-26)
Cloreto	mg/L	-	2.103 (247-5.727)	-	2.314 (1.432-3.857)	3.822 (1.904-5.804)	2.639 (767-24.001)	-	469 (227-760)	-
Turbidez	NTU	-	44 (2-390)	-	-	208 (19-605)	104 (9-251)	-	206 (135-288)	-
SDT	mg/L	-	5.819 (4.590-7.623)	18.288 (11.731-24.845)	-	11.838 (356-18.078)	6.024 (1.347-8.343)	-	8.890 (6.500-10.200)	-
SDV	mg/L	-	-	-	-	2.135 (316-7.680)	1.371 (0-7.518)	-	1.982 (946-3.060)	-
SST	mg/L	88 (37-136)	127 (40-473)	329 (121-645)	34 (12-67)	58 (13-256)	41 (9-293)	-	1.485 (882-2.082)	-

Continua...



Continuação do Quadro 1

SSF	mg/L	24 (3-51)	-	84 (8-154)	13 (2,5-42)	17 (0-133)	15 (0-206)	-	591 (306-1.020)	-
SSV	mg/L	65 (34-117)	68 (12-210)	245 (113-490)	22 (3-53)	39 (2-153)	27 (3-100)	-	898 (522-1.250)	-
ST	mg/L	7.669 (4.010-18.845)	5.945 (4.612-7.726)	16.331 (11.852-25.490)	-	11.878 (440-18.160)	5.872 (397-8.370)	-	10.396 (7.760-11.651)	-
SV	mg/L	2.643 (1.062 – 12.605)	-	7.634 (3.280-11.884)	-	2.118 (370-7.718)	13.560 (260-7.541)	-	2.940 (2.300-4.260)	-
SF	mg/L	5.013 (2.922-6.351)	-	8.698 (1.484-13.606)	-	-	-	-	7.005 (1.959-8.680)	-

Valores para os diferentes aterros sanitários (média (min-max))

Fonte: Adaptado de Lange e Amaral (2009)

Observando os valores mínimos e máximos dos parâmetros de caracterização apresentados no Quadro 1, pode-se perceber que a composição do lixiviado de aterro sanitário possui alta variabilidade, mesmo quando se trata de lixiviado gerado em um mesmo aterro sanitário.

Na literatura, o lixiviado é frequentemente classificado pela sua idade (antigo ou novo), fator que se relaciona com a biodegradabilidade do mesmo. De acordo com Morais e Zamora (2005), lixiviado antigo é composto por substâncias muito complexas, contendo alta concentração de ácidos húmicos e fúlvicos, possuindo baixa relação DBO/DQO (menor do que 0,5). Lixiviados novos são prontamente biodegradáveis, pois possuem alta relação DBO/DQO (maior do que 0,5). Conforme Chiang (1977) apud Wang (2004), os principais componentes de um lixiviado antigo bruto são grandes moléculas orgânicas recalcitrantes (substâncias húmicas as quais incluem ácidos húmicos e ácidos fulvicos).

Conforme Kang et al. (2002) uma das características únicas das substâncias húmicas é a sua heterogeneidade em termos de composição elemental, funcionalidade química e distribuição de tamanho molecular, já que substâncias húmicas podem ter origem em vários materiais orgânicos, incluindo micro-organismos, resíduos biológicos e pesticidas, entre outros. Esses mesmos autores extraíram e caracterizaram substâncias húmicas de lixiviados de aterros sanitários de diferentes idades. Os pesquisadores constataram que a quantidade de compostos aromáticos e o tamanho molecular das substâncias húmicas aumentam com a idade do aterro. Um esquema biomacromolecular da estrutura do ácido húmico pode ser observado na Figura 1.

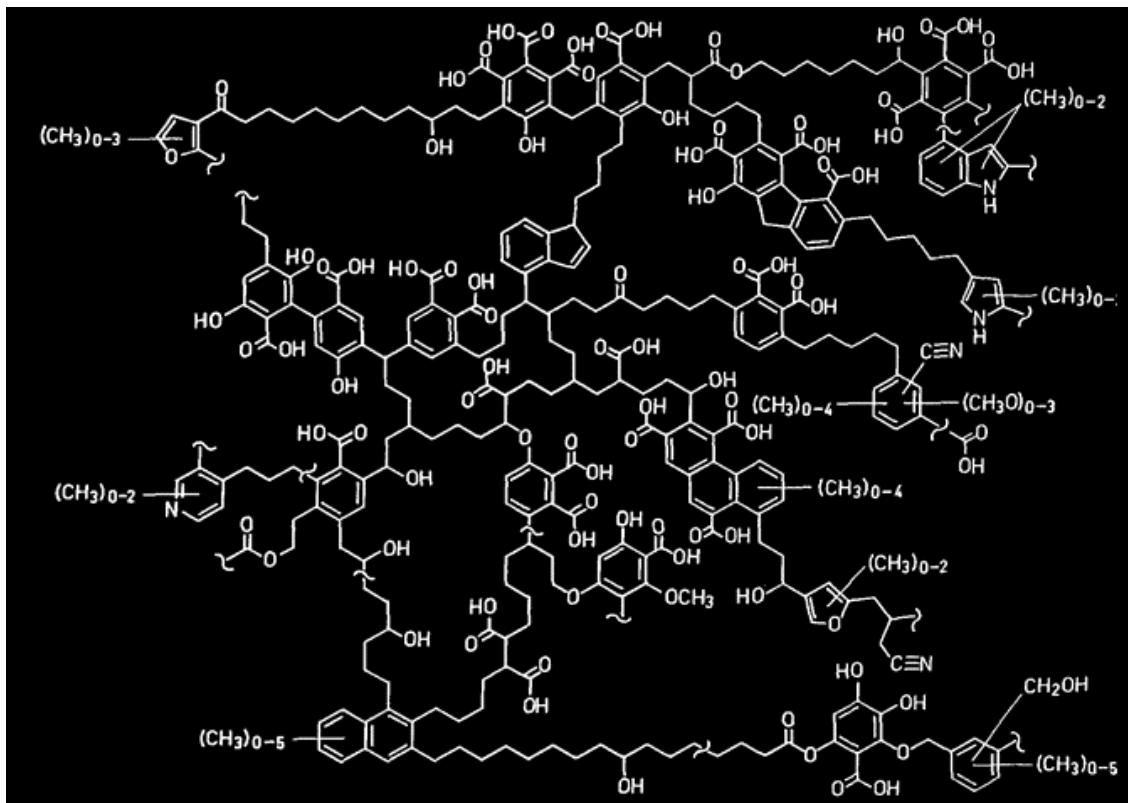


Figura 1 - Esquema biomacromolecular da estrutura de ácido húmico

Fonte: Schulten e Schnitzer, 1993.

Pode-se observar na Figura 1 que os ácidos húmicos possuem estrutura química complexa, sendo substâncias de difícil degradação biológica, denominadas recalcitrantes. Observa-se na Figura 1 que o ácido húmico possui em sua estrutura ligações duplas intercaladas com ligações simples. A oscilação entre essas ligações (duplas e simples) gera ondas eletromagnéticas responsáveis pela cor em compostos orgânicos.

### 3.2 COR E TURBIDEZ

De acordo com APHA (1995) na água, a cor pode resultar da presença natural de íons metálicos (ferro e manganês), húmus, turfas, plâncton e resíduos industriais. Segundo Zouboulis et al. (2004) a matéria orgânica no meio ambiente pode ser dividida em dois grupos principais: a) material não húmico como proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos, entre outros e, b) substâncias húmicas, que são as macromoléculas responsáveis pela coloração que vai do amarelo escuro para o preto dos

efluentes que elas compõem. Marañón et al. (2010) e Kulikowska e Klimiuk (2008) atribuem a forte coloração do lixiviado (principalmente os lixiviados antigos) à ácidos húmicos e fúlvicos e a fração hidrofílica desse efluente.

Para a determinação de cor quatro parâmetros são importantes: cor aparente, cor verdadeira, turbidez e pH. A cor é extremamente dependente do pH, e invariavelmente aumenta quando ocorre aumento de pH (APHA, 1995). APHA (1995) define cor verdadeira como a cor da água (ou efluente) da qual a turbidez já foi removida. A cor aparente é a cor da amostra cuja turbidez não foi removida. Inclui não somente a cor (devido a substâncias dissolvidas), mas também a presença de sólidos suspensos, definida como turbidez.

A turbidez é determinada por ensaio de nefelometria onde a luz emitida por um equipamento passa por uma cubeta contendo a amostra que se deseja analisar. A diferença entre a emissão e a reflexão de luz determina a turbidez. A luz refletida pela amostra é comparada com um padrão cuja turbidez é conhecida. Segundo APHA (1995) a turbidez na água é causada por material suspenso e coloidal como argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros micro-organismos.

A turbidez pode ser removida por processos físicos, enquanto a cor exige processos mais complexos (MARTINS et al., 2010) como, por exemplo, coagulação/floculação e oxidação pelo emprego de agentes químicos.

Conforme Cheng et al. (2011) a característica estrutural dos compostos orgânicos causadores de cor é o fato deles conterem cromóforos, tais como, C=C, C=O, C=N, N=N. Como o ozônio é um forte oxidante, ele pode reagir com estes compostos insaturados e reduzir a cor verdadeira da água pela destruição de ligações insaturadas.

Do ponto de vista da legislação, no Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA 128 (RIO GRANDE DO SUL, 2006) determina os padrões de lançamento de efluentes líquidos de fontes poluidoras no Estado do Rio Grande do Sul, o efluente lançado não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor. A mesma Resolução não estabelece limites de turbidez para descarte em corpo hídrico.

### 3.3 INDICADORES DE POLUIÇÃO FECAL E DESINFECÇÃO

O controle de micro-organismos indicadores de poluição fecal em recursos hídricos é de extrema importância para evitar possíveis problemas de saúde pública. Conforme Gerba (2011), micro-organismos patogênicos em lixiviado podem ser originários de restos de alimentos, excrementos de animais, excremento humano em produtos absorventes (fraldas e produtos de higiene feminina) e lodos gerados em estações de tratamento de água ou efluente. Esses micro-organismos patogênicos, segundo o autor, são capazes de sobreviver por períodos significantes de tempo no meio ambiente. O lixiviado de aterro sanitário pode, portanto, ser fonte de poluição fecal para recursos hídricos se não tratado adequadamente.

Tradicionalmente os indicadores são utilizados por limitações de ordem prática, técnica e econômica, uma vez que torna-se impossível examinar todos os potenciais organismos patogênicos presentes na água (SOUZA e DANIEL, 2008).

Ashbolt et al. (2001) definem coliformes termotolerantes como coliformes que produzem ácido e gás a partir da lactose a  $44,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$  em um período de  $24 \pm 2\text{h}$ . Coliformes termotolerantes são também conhecidos como coliformes fecais devido sua função como indicadores de poluição fecal. Pertence ao grupo coliformes termotolerantes, o gênero *Escherichia* e, em menor quantidade, espécies de *Klebsiella*, *Enterobacter* e *Citrobacter*; tendo como principal representante a *Escherichia coli*, bactéria de origem exclusivamente fecal (GREGHI, 2005). A *Escherichia Coli*, de acordo com Ashbolt et al. (2001) é o grupo mais apropriado de coliformes para indicar poluição fecal originária de animais de sangue quente. Os autores a definem como Coliformes termofílicos que produzem indol a partir de triptofano, também definidos como coliformes hábeis a produzir  $\beta$ -glucuronidase.

De acordo com Lourenção (2009) quando micro-organismos patogênicos são transmitidos através da água e alimentos contaminados por material fecal são duas as formas possíveis de aparecerem doenças relacionadas ao trato intestinal. A primeira é a intoxicação alimentar que ocorre após a ingestão de alimentos contaminados com as toxinas produzidas por esses micro-organismos. A segunda forma é a infecção que ocorre quando o patógeno é ingerido e se multiplica dentro dos organismos hospedeiros.

Embora doenças relacionadas à poluição fecal sejam predominantemente intestinais, outras áreas do corpo do hospedeiro podem ser atingidas. Conforme Croxen e Finlay (2010) certos isolados de *Escherichia coli* implicam em uma ampla gama de doenças que afetam animais ou seres humanos em todo o mundo. De acordo com os autores, até o momento, oito patovares<sup>1</sup> de *Escherichia coli* e seus mecanismos de doenças têm sido extensivamente estudados. Destes patovares seis podem ser amplamente classificados como *E. coli* extra-intestinais: *E. coli* enteropatogênica, *E. coli* enterohemorrágica, *E. coli* enterotoxigênicas, *E. Coli* enteroinvasiva (incluindo *Shigella*), *E. coli* enteroagregativa e *E. Coli* difusamente aderente. Os outros dois patovares são a *E. coli* Uropatogênica e a *E. coli* a qual se atribui a meningite neonatal. Outros patovares foram identificados, mas os seus mecanismos de patogênese não foram bem definidos.

A desinfecção pode ser realizada por meios químicos, físicos, mecânicos ou por radiação. Conforme Silveira (2004) a inativação de patógenos por meio da desinfecção por agentes químicos pode ocorrer principalmente pelos seguintes mecanismos: destruição da organização celular pelo ataque aos principais constituintes da célula; interferência no metabolismo energético tornando as enzimas não funcionais e, pela interferência na biossíntese e no crescimento prejudicando a síntese de proteínas, ácidos nucleicos, coenzimas ou parede celular.

Conforme Silva (2008) o ozônio difere-se dos demais agentes oxidantes por agir diretamente na parede celular, causando sua ruptura, demandando menor tempo de contato para desinfecção e tornando impossível sua reativação. Por outro lado o cloro, outro oxidante muito empregado, age por difusão na parede celular para então agir nos elementos vitais do interior da célula. A diferença entre eles é que o cloro penetra na parede celular enquanto que o ozônio a rompe.

Conforme Hunt e Marinãs (1999) a desinfecção de águas naturais e efluentes utilizando ozônio apresenta um grau adicional de complexidade uma vez que o

---

<sup>1</sup> Conforme Glazer e Nikaidō (2007), na taxonomia, patovar é uma classificação adicional abaixo do nível de subespécie que é adicionada quando se deseja diferenciar um organismo por uma característica especial que possui. A classificação de um patovar é aplicada a um organismo com propriedades patogênicas para um determinado hospedeiro.

ozônio também reage com a matéria orgânica dissolvida, coloidal e em suspensão e essas reações interagem com as reações responsáveis pela inativação da *Escherichia coli*, organismo indicador empregado para avaliar a desinfecção. Dessa forma, a turbidez é também um parâmetro importante para o acompanhamento da desinfecção de efluentes. Partículas em suspensão (causadoras de turbidez) podem fornecer proteção aos micro-organismos que se deseja inativar pela ação de agentes químicos.

### **3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

De acordo com Guimarães et al. (2010) os processos de remoção de cor mais utilizados são os físico-químicos, nos quais se utilizam polímeros e outros insumos químicos, seguidos de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação. Estes processos têm como desvantagem a grande geração de resíduos sólidos. Como alternativas para remoção de cor evitando geração de lodo têm-se os processos oxidativos tradicionais e processos oxidativos avançados.

Conforme Rodrigues (2004) a oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) e não haver transferência de fase do poluente. Os produtos finais são gás carbônico e água.

Os processos oxidativos avançados (POA) envolvem a geração do radical hidroxila, o qual tem grande potencial oxidante sendo capaz de oxidar a maioria dos poluentes orgânicos (MORAIS e ZAMORA, 2005). No entanto, esses processos têm como desvantagem o alto custo associado à utilização de grande quantidade de reagentes e alto consumo de energia. A utilização de tratamento biológico em combinação com o processo oxidativo avançado pode viabilizar eficiente remoção de cor e matéria orgânica em tratamento economicamente viável.

Pereira (2007) afirma que quando o efluente é parcialmente biodegradável o POA pode preceder o tratamento biológico aumentando a biodegradabilidade para potencializar a remoção da matéria orgânica no subsequente tratamento. Quando o efluente já é biodegradável utiliza-se o POA após o tratamento biológico para remoção de matéria orgânica que não foi removida com o tratamento biológico.

Conforme Wiszniowski et al. (2006) os processos oxidativos avançados incluem métodos não fotoquímicos (gerando radicais hidroxila sem utilização de luz UV) e métodos fotoquímicos. O fluxograma apresentado na Figura 2 mostra métodos dos processos oxidativos descritos, dos quais se destaca a ozonização com peróxido de hidrogênio, processo de tratamento estudado no presente trabalho.

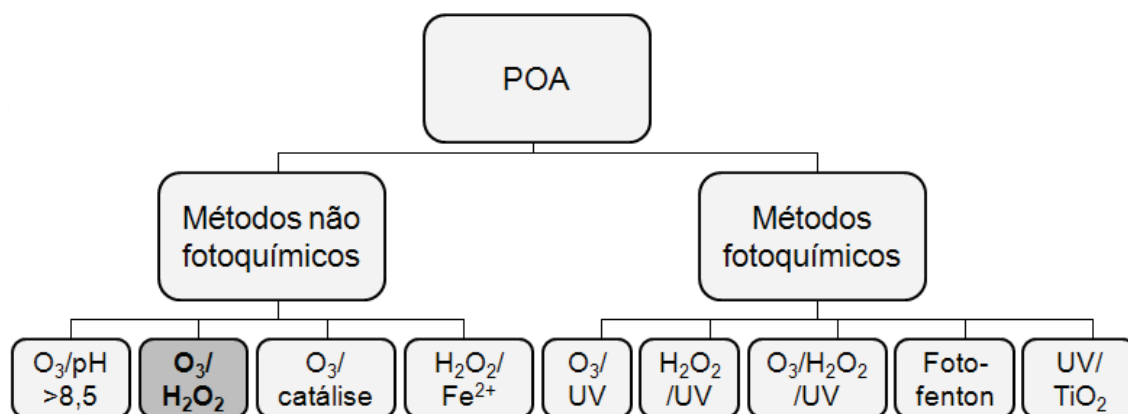


Figura 2 - Métodos de processos oxidativos avançados

Os POAs utilizando reagente fenton e ozônio são os mais estudados e aplicados para tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Ambas as técnicas podem alcançar de 15 a 95% de remoção de DQO com concentrações de DQO de 600 a 26000 mg/L (LI et al. 2010). Os subcapítulos a seguir apresentam características dos POAs utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.

### 3.4.1 Ozônio

Processos oxidativos avançados utilizando ozônio têm sido estudados por diversos pesquisadores para o tratamento de efluentes com alto potencial poluidor como efluente de curtume, de indústria têxtil, de indústria de celulose e lixiviado de aterro sanitário. Conforme Medeiros (2008) o ozônio é um oxidante com elevado potencial redox (2,07 eV) e por esse motivo, é capaz de reagir com a maioria das espécies contendo ligações duplas como C=C, C=N e N=N.

A Ozonização é um processo de tratamento promissor devido a suas características únicas como a não geração de lodo, o alto potencial para remoção de cor e de matéria orgânica em uma única etapa e a fácil decomposição do ozônio residual (PREETHI et al. 2009). Rodrigues (2004) cita como vantagens do processo o alto potencial de oxidação do ozônio que, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta



eficiência na decomposição de matéria orgânica. São ainda vantagens citadas pelo autor a adição de oxigênio à água e a baixa sensibilidade a alterações de temperatura.

Porém, Ehrig e Robinson (2011), afirmam que o ozônio é um gás tóxico e só deve ser utilizado em tanques fechados com uma mistura intensa do líquido a ser tratado com o gás. Segundo os mesmos autores, na maioria dos casos, um tempo de detenção de várias horas é necessário para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Os autores lembram que a destruição do ozônio antes do lançamento no meio ambiente é necessária e que os benefícios do tratamento por ozonização devem ser comparados com os custos envolvidos.

EPA (1999) cita ainda como vantagens da ozonização a possibilidade de geração do gás no local do tratamento, que evita problemas de segurança associados ao transporte e manipulação; a destruição de vírus e bactérias (que é superior a desinfecção com cloro); e o fato dos micro-organismos não voltarem a se desenvolver depois do processo, exceto aqueles protegidos por partículas em suspensão.

Pekárek (2010) e Santos (2010) citam três métodos de geração de ozônio, o método fotoquímico, o método eletroquímico e o processo corona. Conforme Santos (2010), no método eletroquímico, a molécula de água é oxidada no ânodo, formando radicais oxigenados capazes de produzir moléculas de oxigênio e ozônio. O método fotoquímico de produção de ozônio utiliza radiação UV para dissociação de moléculas de oxigênio para produção de ozônio. No processo corona, processo mais comum de geração de ozônio, o gás contendo oxigênio passa por um arco elétrico. As moléculas de oxigênio absorvem parcialmente a energia elétrica aplicada, resultando na formação do ozônio. As equações 1 e 2 apresentam o princípio da formação do ozônio pelo método corona, conforme Rodrigues (2004).



Observa-se nas equações 1 e 2 que a molécula de oxigênio dissociada pela aplicação de energia gera radicais oxigênio, que ao ligarem-se com moléculas de

oxigênio, dão origem ao ozônio. Conforme Coelho (2008), no processo corona a formação de ozônio depende da concentração de oxigênio no gás de alimentação. A obtenção do ozônio pelo processo corona a partir do oxigênio puro proporciona geração de ozônio em maior concentração com menor consumo de energia se comparada à obtenção de ozônio a partir do ar atmosférico.

Tizaoui et al. (2007) afirmam que os POA que utilizam ozônio são atrativos para oxidação de lixiviados por serem capazes de oxidar moléculas orgânicas recalcitrantes maiores que  $10^4$  g/mol encontradas no lixiviado tornando-as moléculas menores e prontamente biodegradáveis que podem ser removidas por processos biológicos.

Conforme Silveira (2004), em solução aquosa, o ozônio pode atuar em vários compostos por meio da reação direta com ozônio molecular ou por meio de reações indiretas que ocorrem com os radicais formados pela sua decomposição. As equações 3 e 4 apresentam a reação de formação de radicais hidroxila, de acordo com Rodrigues (2004).

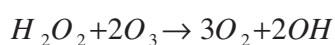


Como pode-se observar nas equações 3 e 4, o ozônio é dissociado em oxigênio e radical oxigênio. O radical oxigênio reage com água formando os radicais hidroxila.

### 3.4.2 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é utilizado como oxidante no tratamento de efluentes como único agente químico ou em combinação com ozônio, reagente fenton ou ainda com utilização de luz ultravioleta. Segundo Pereira (2007) essa substância, por si só, já é um poderoso agente oxidante, com potencial redox de 1,8 eV. O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo e é empregado para geração de radicais hidroxila (AMORIM et al. 2009).

O processo de ozonização pode se tornar mais eficiente a pH alto e pela adição de peróxido de hidrogênio (TIZAOUI et al., 2007). Conforme Teixeira e Jardim (2004) as reações que ocorrem entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio durante tratamento combinado iniciam-se com uma transferência de elétrons do peróxido de hidrogênio, que produz o íon hidroperóxido. O íon hidroperóxido passa então a reagir com o ozônio para produzir  $O_3^-$  e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila e a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico. A Equação 5 apresentada pelos autores expressa de forma simplificada a reação envolvida nesse sistema.



Equação 5

De acordo com Labas et al. (2008) a inibição do crescimento microbiano por peróxido de hidrogênio não é o resultado direto de suas propriedades oxidativas em seu estado molecular, mas a consequência da atividade de outras espécies químicas fortemente oxidantes dele derivadas. Os autores atribuem os efeitos nocivos causados aos componentes celulares das bactérias a um fenômeno chamado estresse oxidativo, resultante de espécies reativas de oxigênio, mais especificamente os radicais hidroxila.

### 3.4.3 Tratamento de lixiviados e outros efluentes empregando POA

Wang et al. (2004) trataram lixiviado antigo bruto por processo oxidativo avançado utilizando somente ozônio e ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio. Foram testadas concentrações de ozônio (no lixiviado) de 1200 a 12500 mg/L para os tratamentos somente com ozônio e 1800 a 13800 mg/L para os tratamentos utilizando ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. A concentração de ozônio no gás de alimentação foi de 42 mg/L. A concentração de 630 mg/L de peróxido de hidrogênio (no lixiviado) foi utilizada para todos os ensaios com esse agente oxidante. Os tratamentos utilizando ozônio e ozônio com peróxido de hidrogênio foram considerados similares pela análise estatística empregada (teste t). Com concentração de 1200 mg/L de ozônio, 90% de eficiência na remoção de cor foi alcançada. Para aumento de biodegradabilidade os autores recomendam tratamento utilizando 2600 mg/L de ozônio.

Wu et al. (2004) trataram lixiviado de aterro sanitário que havia passado por processo de coagulação/floculação utilizando três tipos de POA: ozônio, ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio e ozonização em combinação com UV. Os ensaios foram realizados em reator em escala de bancada com dimensões de 12 cm de diâmetro e 50 cm de altura (volume de aproximadamente 5,7 L). A concentração de ozônio utilizada foi de 1200 mg/L e o peróxido de hidrogênio adicionado em uma taxa de 1,0 g/g de ozônio. Os tratamentos utilizando  $O_3/H_2O_2$  e  $O_3/UV$  apresentaram aumento de biodegradabilidade em relação ao que utilizou somente ozônio. Todos os tratamentos alcançaram eficiência de remoção de cor de 90%. Os autores observaram limitada remoção de COT (15% no tratamento somente com ozônio) em relação à remoção de cor obtida.

Bila et al. (2005) estudaram tratamento de lixiviado gerado no aterro sanitário de Gramacho, Rio de Janeiro, Brasil. O lixiviado possuía baixa biodegradabilidade (relação DBO/DQO de 0,05) e concentração moderada de metais pesados. O objetivo do estudo foi avaliar o tratamento de coagulação/floculação, seguido por ozonização e tratamento biológico. A ozonização do lixiviado foi realizada em coluna de contato acrílica de 1,0 m de comprimento e 0,1 m de diâmetro. Foram tratados nesse sistema lixiviado bruto e pré-tratado por processo de coagulação/floculação. Os reagentes utilizados para o tratamento físico químico foram  $Al_2(SO_4)_3$  e  $FeCl_3$  juntamente com polieletrólito catiônico. As doses de ozônio aplicadas ao lixiviado bruto foram de 500, 1500, 3000, 5000, 7000 e 9000 mg/L. O lixiviado obtido depois do tratamento primário recebeu doses de ozônio de até 5000 mg/L. Quando aplicadas concentrações superiores os autores não observaram consumo de ozônio.

Os resultados encontrados pelos pesquisadores mostram que o pré-tratamento antes da ozonização reduziu significativamente a concentração de ozônio requerida para a oxidação do lixiviado. A dose de 3000 mg/L de ozônio para o lixiviado pré-tratado mostrou resultados equivalentes à dose de 9000 mg/L aplicada ao lixiviado bruto. A relação DBO/DQO aumentou de 0,05 para aproximadamente 0,3 depois da ozonização, melhorando dessa forma, o tratamento biológico empregado posteriormente.

Tizaoui et al. (2007) trataram lixiviado proveniente do aterro sanitário de Jebel Chakir na Tunísia. O aterro sanitário recebe 2000 toneladas por dia de resíduos, sendo 68% constituídos de materiais orgânicos. O lixiviado coletado por Tizaoui et al. (2007) foi de baixa biodegradabilidade ( $DBO/DQO = 0,1$ ) e alta DQO (superior a 5230 mg/L). O tratamento por processo oxidativo avançado utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio, foi realizado em reator de bancada com volume de 150 mL, operando em regime semi-contínuo. A concentração de ozônio na entrada do reator foi de aproximadamente 0,08 mg/L  $\pm 0,5\%$  e a taxa de fluxo de gás de 200 mL/min  $\pm 10\%$ . O experimento foi conduzido a temperatura de  $20 \pm 3$  °C. Os pesquisadores alcançaram remoção de 94% da cor do lixiviado e aumento de biodegradabilidade com aumento da relação  $DBO/DQO$  para 0,7. Os autores consideraram que a concentração ótima de  $H_2O_2$  foi de 2000 mg/L. Acima desta concentração, foi observado um declínio nas taxas de remoção e no aumento da biodegradabilidade assim como aumento dos custos operacionais.

Can e Çakir (2010) trataram esgoto pré-tratado em sistema de tratamento biológico por processo oxidativo avançado utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio. O volume de esgoto tratado no sistema de ozonização foi de 15 L. A concentração de ozônio aplicada durante os tratamentos foi de 15 mg/L enquanto o peróxido de hidrogênio foi aplicado em três taxas molares diferentes: 0,5; 1 e 2. O TDH adotado foi de 25 min. A maior remoção de DQO (36%) ocorreu com taxa molar de peróxido de hidrogênio de 0,5. Nessas condições, a remoção de  $UV_{254}$  foi de 81%. O tratamento somente com ozônio e ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio apresentaram eficiências satisfatórias na remoção de  $UV_{254}$ . Conforme os autores a baixa eficiência na remoção de DQO e alta eficiência na remoção de  $UV_{254}$ , mostra que houve mudança na estrutura das substâncias orgânicas presentes no efluente, mas que estas não foram completamente mineralizadas. A maior taxa de inativação de coliformes totais obtida foi de 4,83 no tratamento utilizando somente ozônio. A desinfecção completa do efluente ocorreu em 15 min de tratamento. A eficiência na desinfecção diminuiu consideravelmente com a adição do peróxido de hidrogênio. Conforme os autores esse fato se deve a diminuição significativa do ozônio dissolvido devido a adição do  $H_2O_2$ .

Cortez et al. (2010) utilizaram processo de Ozonização no tratamento de lixiviado antigo, com relação DBO/DQO de 0,01 e alto teor de nitrogênio amoniacal, com o objetivo de melhorar sua biodegradabilidade. Os experimentos foram conduzidos com diferentes concentrações de ozônio (63, 74 e 112 mg/L, nas CNTP e com respectivas taxa de fluxo de gás de 2500, 1670 e 830 mL/min) e peróxido de hidrogênio (200, 400 e 600 mg/L), diferentes valores de pH inicial (3,5; 7,0; 9,0 e 11,0) sendo 3,5 o pH natural do lixiviado. O tempo de contato adotado foi de 60 min. O experimento foi realizado em coluna acrílica com altura de 69,5 centímetros e diâmetro interno de 8,2 cm.

O lixiviado utilizado pelos autores já havia sido tratado em estação de tratamento composta por lagoa anaeróbia, tanque anóxico, lagoa aerada e unidade de decantação biológica, junto com tanque de oxidação e dois precipitadores químicos. Após esse tratamento, o lixiviado não chegou a concentrações aceitáveis de nitrogênio e matéria orgânica para descarte direto ou indireto. O ozônio foi produzido com oxigênio puro por processo corona. Quando utilizado  $H_2O_2$  juntamente com o ozônio, a quantidade necessária de  $H_2O_2$  foi injetada de uma só vez na coluna no tempo zero. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de  $20 \pm 2$  °C. A relação DBO/DQO aumentou com o aumento da concentração de ozônio. Devido a esse resultado a taxa de fluxo de gás de 0,83 L/min e a concentração de ozônio de 112 mg/L foram escolhidas para novos experimentos. O aumento do pH e da concentração de  $H_2O_2$  melhorou a produção de radicais hidroxila. A maior remoção de matéria orgânica foi observada em tratamento utilizando  $O_3/H_2O_2$  com 600 mg/L de  $H_2O_2$ . O sistema de tratamento, nessas condições, removeu 63% de DQO e 53% de COT e aumentou a relação DBO/DQO do lixiviado de 0,01 para 0,17.

Zhang et al. (2010), trataram lixiviado de aterro sanitário proveniente do aterro sanitário municipal localizado em Xiao Jianxi (Qingdao, China), com o objetivo de verificar a viabilidade de seu tratamento utilizando peróxido de hidrogênio, peróximonosulfato ou persulfato. Aquecimento por micro-ondas foi utilizado nos tratamentos com o objetivo de melhorar sua eficiência. Para o peróxido de hidrogênio, foram testadas concentrações do reagente em uma faixa de aproximadamente 340 a

34000 mg/L. A eficiência na remoção de DQO aumentou significativamente com a variação inicial das doses de peróxido de hidrogênio que foram de 1% para 50%. Os autores afirmam que devido a evaporação de  $H_2O_2$  nas altas temperaturas (aquecimento por microondas), a remoção de DQO não pôde atingir valores elevados. A eficiência de remoção estabilizou após 20 minutos de reação.

Cheng et al. (2011), estudaram o processo de ozonização para tratamento de esgoto sanitário como pré-tratamento para as etapas de coagulação/floculação e filtração, obtendo neste sistema eficiências de remoção de 79%; 46,5%; 56,6% e 69,2%, para turbidez, DQO,  $UV_{254}$  e cor, respectivamente. De acordo com os mesmo autores o ozônio pode oxidar parte da matéria orgânica dissolvida, mas degrada somente compostos de elevado tamanho molecular para cadeias menores, não podendo mineralizar completamente a MOD para gerar compostos inorgânicos. Os autores atribuem a este fato a limitada remoção de DQO obtida em seu experimento.

Tripathi et al. (2011) trataram efluente da estação de tratamento de esgoto de Bhagwanpur, que já havia recebido tratamento prévio em sistema de lodos ativados. O efluente era naturalmente alcalino e continha grande concentração de matéria orgânica. Para o pós-tratamento por ozonização, um reator de coluna em escala de laboratório com 200 cm de altura e 4 cm de diâmetro foi utilizado. As doses de ozônio aplicadas foram de 2,0 mg/L a 15,0 mg/L. Foram testados tempos de contato de 2 a 20 minutos. A amostra foi aerada por 5 min para remover ozônio residual (a remoção foi confirmada por medições realizadas). Os autores observaram aumento do pH durante o tratamento e afirmam que valores altos de pH podem estimular a decomposição do ozônio e aumentar a geração de radicais hidroxila. Sobre a temperatura, os pesquisadores afirmam que baixas temperaturas podem aumentar a solubilidade do ozônio e beneficiar a produção de radicais hidroxilas. No entanto, isso diminui a taxa de reação. O tratamento com dosagem de 10 mg/L de ozônio e tempo de contato de 5 min alcançou eficiência de 60% de remoção de cor, 30% de DQO, 15% de COT, cerca 98% de eficiência na inativação de coliformes totais e *E. coli* e 45% de eficiência de remoção de  $UV_{254}$ , parâmetro que representa a matéria orgânica com estruturas C=C, C=O, que tem forte absorvância a 254 nm.

A Tabela 1 resume os trabalhos identificados que empregaram a ozonização. Ressalta-se o volume de tratamento dos experimentos indicados na Tabela quando da comparação com essa pesquisa (460 L). O volume tratado influencia consideravelmente o resultado do tratamento sendo essenciais pesquisas utilizando reatores em escala piloto ou ainda em escala real para o estudo de POA utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.



Tabela 1 - Tratamento de efluentes utilizando ozonização

Autor	Efluente	Volume tratado (mL)	Tempo de contato (min)	Concentração O <sub>3</sub> (mg/L)	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Condições de obtenção dos resultados	Resultados
Wang et al. (2004)	Lixiviado bruto	250	-	1200 a 13800	630 mg/L	1200 mg/L de O <sub>3</sub>	90% de eficiência na remoção de cor
Wu et al. (2004)	Lixiviado pré-tratado	5700	30	1200	1g/g de ozônio	Somente O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> /UV	90% de eficiência na remoção de cor
Bila et al. (2005)	Lixiviado bruto e pré-tratado	-	-	De 500 a 9000	-	3000 mg/L de O <sub>3</sub> para lixiviado pré-tratado 9000 mg/L de O <sub>3</sub> para lixiviado bruto	73% de remoção de DQO (tratamento combinado)
Tizaoui et al. (2007)	Lixiviado tratado	150	-	0,08	2000 a 12000 mg/L	2000 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94% de remoção de cor
Can e Çakir (2010)	Esgoto pré-tratado	15000	25	15	Taxa molar de 0,5, 1 e 2	Taxa molar de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 0,5 e concentração de O <sub>3</sub> de 15mg/L	36% de eficiência na remoção de DQO e 81% de remoção de UV <sub>254</sub>
Cortez et al. (2010)	Lixiviado bruto	1000	60	63, 74 e 112	200, 400 e 600 mg/L	112 mg/L O <sub>3</sub> ; 600 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63% de remoção de DQO e 53% de remoção de COT
Zhang et al. (2010)	Lixiviado bruto	-	20	-	340 a 34000 mg/L	-	Baixa eficiência de remoção de DQO devido a evaporação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Cheng et al. (2011)	Esgoto sanitário	3000	-	1,5	-	-	79% de remoção de turbidez, 46,5% de DQO, 56,6% de UV <sub>254</sub> e 69,2%, de cor
Tripathi et al. (2011)	Esgoto pré-tratado	1000	2 a 20	2 a 15	-	10 mg/L O <sub>3</sub> e 5 min de tempo de contato	60% de remoção de cor, 98% de remoção de E. Coli e Coliformes Totais, , 30% de DQO e 15% de COT.

Devido a seu grande potencial oxidativo, o ozônio pode ser uma alternativa viável para desinfecção de efluentes. Não foram encontrados na literatura trabalhos que reportassem a utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio para desinfecção de lixiviado de aterro sanitário. Por esse motivo, são apresentados trabalhos avaliando a desinfecção de outros efluentes com estes agentes oxidantes.

Hunt e Mariñas (1999) estudaram as reações químicas que ocorrem durante a inativação de *E. coli* com ozônio na presença de ácidos húmicos. Para tanto, foram realizados quatro ensaios (com diferentes concentrações de O<sub>3</sub>, ácidos húmicos e *E. Coli*), utilizando reator tubular de fluxo contínuo, tratando 50 mL/min de solução preparada. Os experimentos foram conduzidos à temperatura de 20 °C e pH 6,0. Os autores observaram que a taxa de inativação de *E. coli* com ozônio na presença de ácidos húmicos foi mais lenta do que na ausência de matéria orgânica natural. Atribuiu-se esse fato à rápida decomposição do ozônio dissolvido e, portanto, a menor exposição das células de *E. coli* ao desinfetante.

Para avaliar a transformação da estrutura celular da *E. coli* em vários níveis de exposição ao ozônio, os pesquisadores realizaram ensaios adicionais para quais culturas de bactérias foram preparadas e expostas a diferentes concentrações de ozônio (0 mg/L, 0,009 mg/L, 0,018 mg/l e 0,196 mg/L). As condições do experimento incluíram densidade de *E. Coli* N<sub>0</sub>=5 x 10<sup>9</sup> UFC/L, tempo de contato de 30 segundos, temperatura de 20 °C e pH de 7,2. A técnica utilizada para a visualização dos danos causados às bactérias foi a microscopia de varredura eletrônica.

Quanto a aparência das células na amostra com concentração inicial de ozônio de 0,009 mg/L, não houve diferença perceptível em relação a amostra controle (de 0 mg/L). Comparando a amostra exposta a 0,018 mg/L de ozônio com as anteriores, mudanças distintas foram observadas nas células bacterianas. A contração do nucleóide e a precipitação grosseira de DNA foi aparente. Todas as células expostas a essas condições foram inativadas. Para esse grau de exposição, o ozônio foi capaz de penetrar na célula e reagir com proteínas e enzimas envolvidas no controle da conformação do DNA no nucleóide, resultando assim, na precipitação do DNA. Na amostra exposta a 0,196 mg/L de ozônio, a densidade do material nuclear foi baixa se comparada as demais amostras e o envelope celular pareceu severamente danificado e solto ao redor

da célula. Algumas bactérias pareceram estar rompidas e fragmentos de células destruídas foram observados.

Cho e Yoon (2006) utilizaram ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio seguido por cloração visando avaliar a desinfecção de soluções preparadas com a bactéria termotolerante *Bacillus subtilis*. O sistema de ozonização operou tratando 50 mL de solução preparada com concentração de ozônio de 1,5 a 3,5 mg/L e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que variou de 0 a 1,2 mg/L. Em alguns dos ensaios realizados os autores adicionaram cerca de 400 mg/L da substância terc-butanol, para agir como sequestrador de radical hidroxila, com o objetivo de avaliar o efeito dos radicais hidroxila no sistema de tratamento combinado (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Os autores observaram que a eficiência na inativação das bactérias aumentou com o acréscimo de peróxido de hidrogênio. Conforme os autores, o peróxido de hidrogênio adicionado teria potencializado a formação de radicais hidroxila em reação com o ozônio, sendo os radicais hidroxila os responsáveis pela maior inativação das bactérias. Essa hipótese levantada pelos autores foi apoiada pela observação da redução da inativação de bactérias na presença do terc-butanol, substância sequestradora de radicais hidroxila, no sistema que utilizou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Souza e Daniel (2008) avaliaram a inativação de *E. coli*, colífagos e *C. perfringens* em água de abastecimento, empregando ozônio como desinfetante. Para tanto, foram testadas diferentes dosagens de ozônio: 2, 3, 4, e 5 mg/L e diferentes tempos de contato: 5, 10, 15 e 20 minutos. A maior inativação de *E. coli* foi de 4,85 log(N/N<sub>0</sub>) obtida com dosagem de 2 mg/L e 20 minutos de tempo de contato. A menor inativação observada foi de 1,40 log(N/N<sub>0</sub>) para a dose de 3 mg/L e tempo de contato de 5 minutos.

Lourenção (2009) realizou em seu experimento a desinfecção de esgoto pré-tratado em reator UASB por processos oxidativos utilizando cloro, ozônio, UV, cloro/UV, ozônio/UV. No tratamento utilizando apenas ozônio como agente oxidante, para maior dose de ozônio e maior tempo de contato (211 mg/L.min) foram inativados 2,18 e 2,52 log(N/N<sub>0</sub>) de coliformes totais e *E. coli* respectivamente. A constante de inativação da *E. coli* apresentou valor semelhante aquela obtida na inativação de coliformes totais de 0,027 e 0,023 mg/L.min respectivamente. Houve durante o

processo aumento do pH e alcalinidade, remoção de DQO de mais de 60% e remoção de ST de 35%.

Tripathi et. al (2011), ao testarem dosagens de ozônio de 5, 10 e 15 mg/L na desinfecção de esgoto, afirmam que houve aumento da desinfecção de coliformes totais e *E. coli* com o aumento da dosagem utilizada e que o tempo de contato não teve efeito significativo na destruição das bactérias. O tratamento com 10 mg O<sub>3</sub>/L com 5 min de tempo de exposição atingiu cerca de 98% de eficiência na remoção de coliformes totais e *E. coli*. Os pesquisadores acrescentam que dosagens inferiores quase alcançaram os mesmos resultados.

Silva et al. (2012) trataram esgoto sanitário em sistema POA utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio. O efluente utilizado havia passado por pré-tratamento em sistema composto por reator anaeróbio, reator aeróbio/anóxico e sistema de lodos ativados. Dois tratamentos com diferentes doses de ozônio e peróxido de hidrogênio foram testados. No primeiro tratamento foram utilizados 2,6 mg/L de ozônio e 2,0 mg/L de peróxido de hidrogênio com tempo de contato de 10 min. No segundo tratamento as concentrações utilizadas dos agentes oxidantes foram de 8,9 mg/L de ozônio e 8 mg/L de peróxido de hidrogênio com tempo de contato de 20 min. Para o primeiro tratamento, as taxas máximas de inativação alcançadas foram de 3,12 e 3,26 para coliformes totais e *E. coli* respectivamente. Para o segundo tratamento as taxas de inativação foram 3,89 e 4,00 para coliformes totais e *E. Coli*, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta de forma resumida os experimentos de desinfecção de água e efluentes utilizando ozonização citados neste trabalho.

Tabela 2 - Desinfecção de água e efluentes utilizando ozonização

Autor	Efluente	Volume tratado (mL)	Concentração de O <sub>3</sub> (mg/L)	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tempo de contato (min)	Condições para obtenção dos melhores resultados	Taxa de inativação log (N/N <sub>0</sub> )	Eficiência de remoção
Hunt e Mariñas (1999)	-	-	0, 0,009, 0,018 e 0,196	-	0,5	0,018 e 0,196 mg/L de ozônio	-	-
Cho e Yoon (2006)	Solução preparada	50	1,5	0 a 1,2 mg/L		1,5 mg/L de O <sub>3</sub> e 0,04 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à 20 °C	1,00 para <i>Bacillus subtilis</i>	-
Souza e Daniel (2008)	Água		2, 3, 4, e 5	-	5 a 20	2 mg/L de ozônio e 20 min de tempo de contato	4,85	-
Lourenção (2009)	Esgoto pré-tratado	15.100	5,6, 11,1 e 16,7	-	10, 20 e 30	16,7 mg/L de ozônio com 30 min de tempo de contato	2,18 para Coliformes totais e 2,52 para <i>E. Coli</i>	-
Can e Çakir (2010)	Esgoto Pré-tratado	15.000	15	Taxa molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> de 0,5, 1 e 2	25 min	15 mg/L de ozônio, 15 min de tratamento	4,83 para coliformes totais	-
Tripathi et al. (2011)	Esgoto	1.000	5, 10 e 15	-	2 a 20	10 mg/L de ozônio com 5 min de tempo de contato	-	Coliformes totais e <i>E.coli.</i> : 98%
Silva et al. (2012)	Esgoto pré-tratado	2.900	2,6 e 8,9	2 e 8 mg/L	10 e 20	8,9 mg/L de ozônio, 8 mg/L de peróxido de hidrogênio, 20 min de tempo de contato	3,89 para coliformes totais e 4,00 para <i>E. Coli</i>	-



## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo a metodologia utilizada para a realização desse trabalho será apresentada nas seguintes seções: 4.1 Lixiviado utilizado no experimento, 4.2 Unidade POA, 4.3 Detalhamento experimental e 4.4 Monitoramento do Sistema.

### **4.1 LIXIVIADO UTILIZADO NO EXPERIMENTO**

O aterro sanitário de São Leopoldo/RS, gerenciado pela empresa SL Ambiental, está localizado na Estrada do Socorro, arroio da Manteiga e possui área total de 16,4 ha. Desde outubro de 2011, as células para disposição de resíduos foram encerradas, porém, a usina de triagem continua operando no mesmo local. Todos os resíduos sólidos urbanos gerados no município de São Leopoldo passam pela usina de triagem para separação dos resíduos recicláveis, cuja eficiência de triagem é de aproximadamente 10%, sendo os demais resíduos encaminhados para o novo aterro sanitário da cidade. Conforme Schneider (2012), dos resíduos recebidos pela SL Ambiental em São Leopoldo, cerca de 43,2%, são restos de alimentos putrescíveis. A Figura 3 apresenta imagem de satélite do aterro sanitário de São Leopoldo. Em destaque na Figura, o sistema de lagoas para tratamento do lixiviado.



**Figura 3 - Aterro sanitário de São Leopoldo**  
Fonte: GOOGLE EARTH (2012)

O aterro recebe diariamente cerca de 150 toneladas de resíduos, gerando aproximadamente  $12 \text{ m}^3$  de lixiviado de por dia. O lixiviado gerado pelo aterro passa por tratamento em sistema de lagoas, composto por tanque de equalização, duas lagoas anaeróbias, 4 lagoas facultativas e 1 lagoa de maturação, seguido por evaporador. Não há lançamento de lixiviado no meio ambiente (SL AMBIENTAL, 2011).

Para os ensaios na unidade POA, foi coletado lixiviado bruto e tratado. O lixiviado bruto é proveniente de aterros (aproximadamente  $71000 \text{ m}^3$ ) que operaram de janeiro de 2009 até outubro de 2011, quando essa área foi fechada.. O lixiviado tratado coletado para os ensaios é o que já passou pelo tratamento no sistema de lagoas do aterro sanitário.

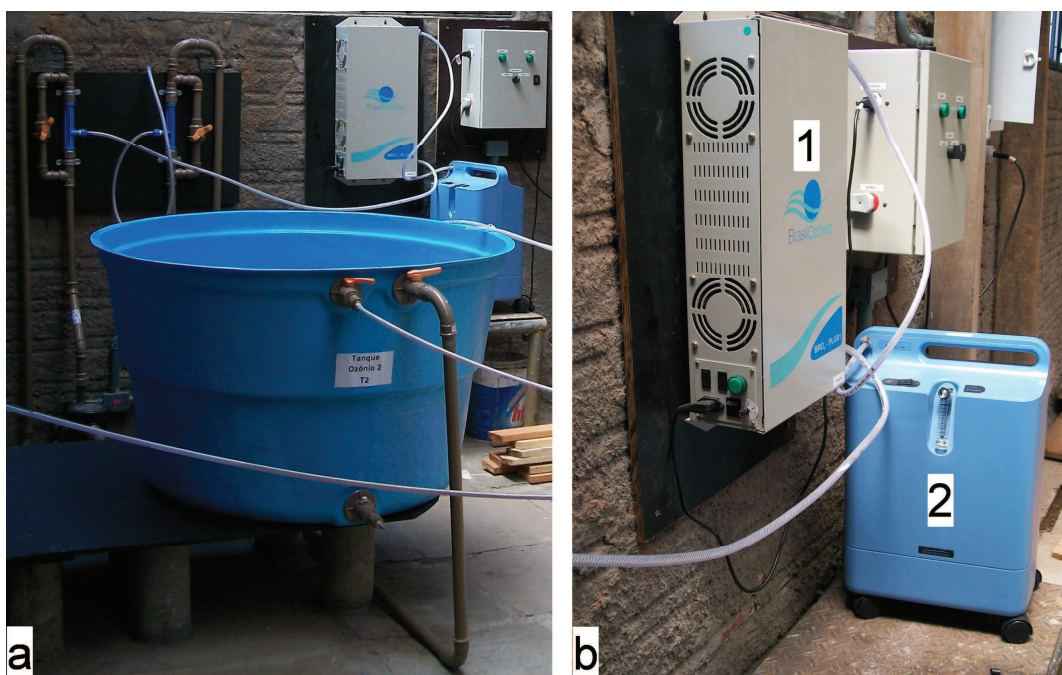
## **4.2 UNIDADE POA**

Os lixiviados utilizados no experimento, foram armazenados após a coleta, em reservatório externo de 10000 L, e posteriormente transferido para um reservatório



de 1000 L localizado no interior Anexo II do Laboratório de Saneamento Ambiental. Deste reservatório o lixiviado era distribuído para uso no sistema POA.

A unidade de tratamento do lixiviado correspondeu a um reator de fibra de vidro de 500 L (volume útil de 460 L), conectado a duas bombas responsáveis pela recirculação do lixiviado durante todo o período de ensaio (vazão de recirculação de  $7\text{m}^3/\text{h}$ ). A Figura 4 apresenta imagem do sistema POA.



**Figura 4 – Sistema POA: (a) Tanque de ozonização, (b) gerador de ozônio (1) e concentrador de oxigênio (2)**

Durante os ensaios, as amostras de lixiviado foram coletadas em torneira localizada no fundo do reator. A unidade de tratamento por processos oxidativos avançados utilizou ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes. O sistema de geração de ozônio é do tipo “processo Corona”. O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, obtido por concentrador de oxigênio que utiliza ar atmosférico para a produção do gás. O ozônio foi introduzido no lixiviado por linha (introdução do ozônio pelo venturi na tubulação de recirculação do lixiviado) e através de sistema de distribuição (tubulação perfurada) pelo qual o lixiviado ozonizado entrava no tanque de ozonização. A Figura 5 apresenta imagem do sistema de distribuição e a Figura 6 apresenta imagem do venturi.

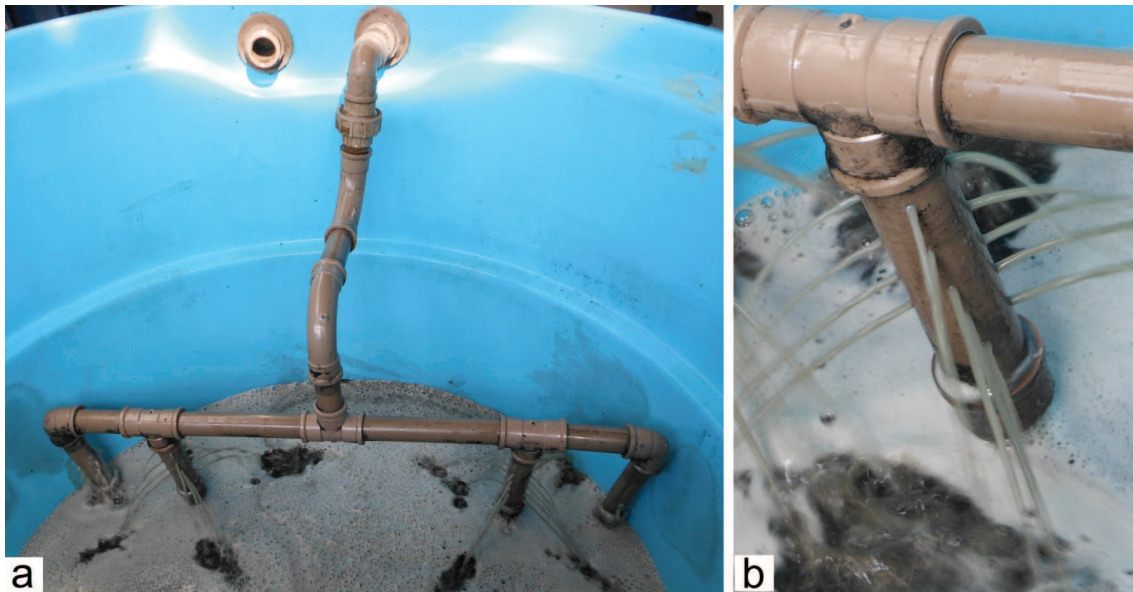


Figura 5 – (a) Sistema de distribuição do tanque de ozonização, (b) detalhe da tubulação perfurada



Figura 6 – Venturi

Uma solução de peróxido de hidrogênio foi adicionada ao lixiviado no reator ao início de cada ensaio que utilizou este oxidante. A forma de execução dos ensaios será apresentada no próximo ítem.

#### 4.3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 7 apresenta fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

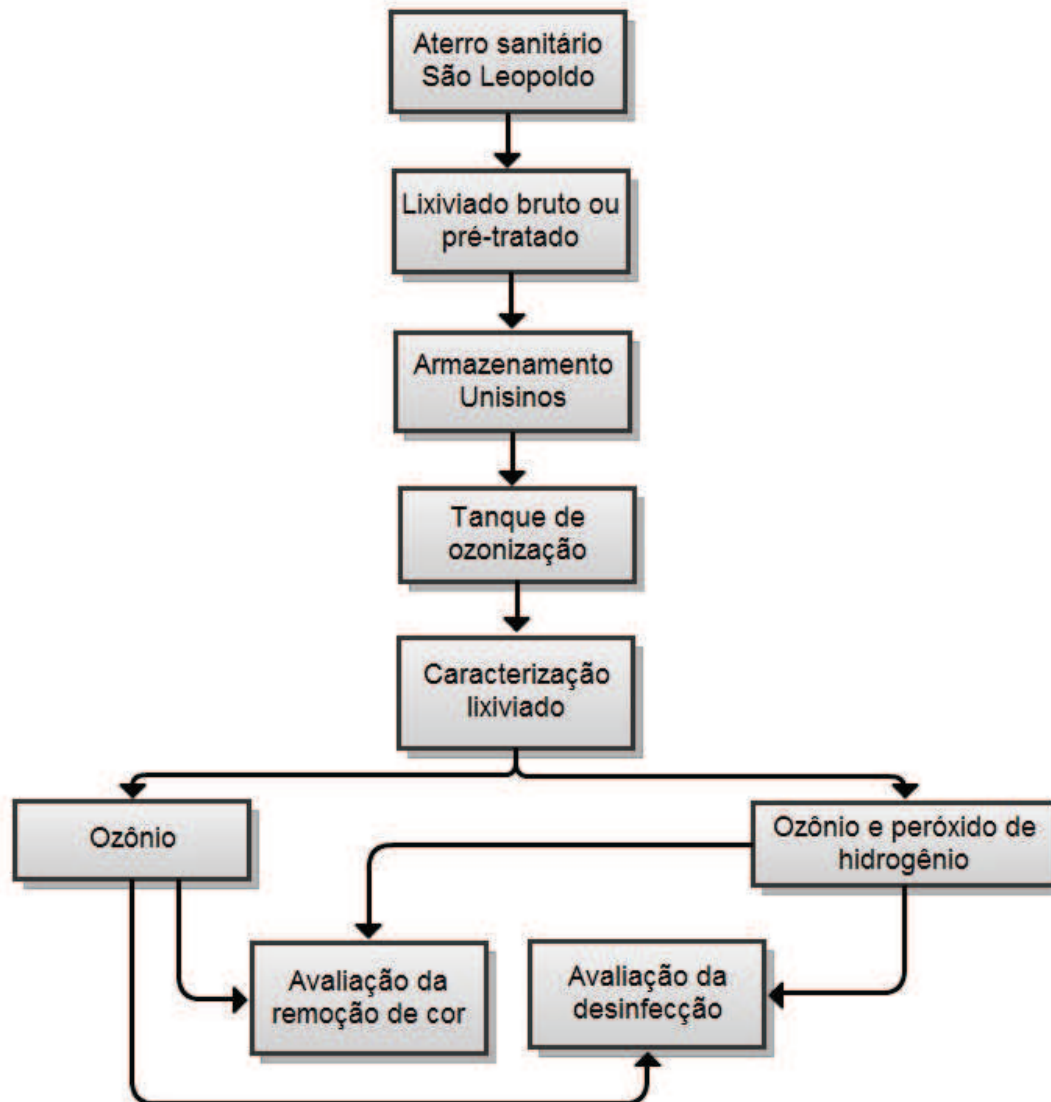


Figura 7 – Fluxograma da metodologia empregada

O tempo de detenção hidráulica e a concentração de ozônio foram definidos através de análise de dados obtidos durante a realização de 6 ensaios preliminares no sistema POA. Optou-se por utilizar tempo de detenção hidráulica de 96h e concentração de ozônio de 29 mg/L no gás de alimentação (concentração máxima gerada pelo equipamento utilizado). No primeiro ensaio realizado com peróxido de hidrogênio (ensaio 4A) foi testada a concentração de 500 mg/L de  $H_2O_2$  no lixiviado. Os demais ensaios que utilizaram este agente oxidante foram conduzidos com a concentração de 1000 mg/L de  $H_2O_2$ . O lixiviado foi tratado com seu pH natural. A Tabela 4 apresenta detalhamento dos ensaios realizados no sistema POA.

Tabela 3 – Organização experimental executada

<b>Ensaio</b>	<b>Lixiviado</b>	<b>Agente oxidante</b>
<b>1A</b>	Bruto	Ozônio
<b>1B</b>	Bruto	Ozônio
<b>1C</b>	Bruto	Ozônio
<b>2A</b>	Bruto	Ozônio e Peróxido de hidrogênio
<b>2B</b>	Bruto	Ozônio e Peróxido de hidrogênio
<b>2C</b>	Bruto	Ozônio e Peróxido de hidrogênio
<b>3A</b>	Pré-Tratado	Ozônio
<b>3B</b>	Pré-Tratado	Ozônio
<b>3C</b>	Pré-Tratado	Ozônio
<b>4A</b>	Pré-Tratado	Ozônio e Peróxido de hidrogênio
<b>4B</b>	Pré-Tratado	Ozônio e Peróxido de hidrogênio
<b>4C</b>	Pré-Tratado	Ozônio e Peróxido de hidrogênio

#### **4.4 MONITORAMENTO DO SISTEMA**

Análises físico-químicas foram realizadas para acompanhamento do sistema POA. Os parâmetros monitorados, métodos e equipamentos utilizados para as análises encontram-se no Quadro 2.

**Quadro 2 - Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas realizadas para o monitoramento da operação do POA**

PARÂMETRO	MÉTODO	EQUIPAMENTO
pH	Potenciométrico (SM 4500 H <sup>+</sup> )	pHmetro portátil Thermo
DQO	Colorimétrico – refluxo fechado (SM 5220D)	Termoreator (DQO) Merck
DBO	Manométrico (SM 5210D)	Incubadoras Aqualytic e Tecnal, sensores Aqualytic e VELP
Peróxido de Hidrogênio residual	Iodométrico (JEFFERY et al., 1992)	-
Cor aparente e verdadeira	Espectrofotométrico ALFAKIT (SM 2120C)	Medidor de cor Microprocessado Alfabik
Turbidez	Nefelométrico, INSTRUTHERM (SM 2130B)	Turbidímetro Instrutherm
Coliformes totais e termotolerantes	Substrato cromogênico enzimático, (IDEXX Laboratories, 2013)	Seladora Colilert IDEXX e Lâmpada UV

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995)

Os parâmetros cor verdadeira, cor aparente, turbidez, pH, coliformes totais e termotolerantes e DQO foram analisados no início de cada ensaio e às 24h, 48h, 72h, e 96h. Para coliformes totais e termotolerantes, análises foram também realizadas às 3h, 6h e 9h de ensaio. Em alguns ensaios, a análise desse parâmetro não foi realizada no tempo 0, pelo lixiviado desses ensaios se tratar de lixiviado já armazenado na Unisinos há algum tempo, cuja análise anterior já havia confirmado a ausência de coliformes termotolerantes. Acredita-se que o armazenamento do lixiviado em tanque externo de 10000 L tenha agido como um tratamento, diminuindo a concentração de coliformes termotolerantes antes da caracterização do lixiviado para o início de cada ensaio. Sendo assim, a desinfecção do lixiviado foi avaliada apenas nos ensaios 1C, 2A, 2B, 3A e 3B, ensaios de maior concentração de coliformes termotolerantes.

Como já dito anteriormente, a turbidez foi determinada por sua importância em relação ao parâmetro cor e também para acompanhamento do processo de desinfecção. O parâmetro DQO foi apresentado com o intuito de avaliar a relação do comportamento da matéria orgânica com a cor verdadeira e sua possível influência na desinfecção do lixiviado. A DBO foi utilizada para caracterização inicial do lixiviado na

determinação da relação DBO/DQO para classificar a matéria orgânica presente no lixiviado como prontamente biodegradável ou recalcitrante. O peróxido residual foi determinado nos ensaios em que o  $H_2O_2$  foi utilizado em conjunto com o ozônio, e a análise foi realizada na coleta posterior a sua adição.

A análise de variância (ANOVA) de fator único foi realizada para verificar a similaridade da cor verdadeira entre os ensaios e avaliar se houve diferença entre os ensaios realizados com e sem adição de peróxido de hidrogênio. O software utilizado para esta análise foi o *Microsoft Office Excel 2010*.

ANOVA de dois fatores com medidas repetidas foi realizada utilizando os dados de cor verdadeira de todos os ensaios e tempos de amostragem para averiguar se houve diferença entre agentes oxidantes utilizados, lixiviados utilizados e influência do agente oxidante em lixiviados de cor verdadeira diferentes. Para a ANOVA de dois fatores foi utilizado o software SPSS versão 20. Ambas as análises (ANOVA de fator único e ANOVA de dois fatores com medidas repetidas) foram realizadas empregando nível de significância de 0,05 (95% de confiança).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho, e está dividido em três seções: 5.1 Caracterização do lixiviado, 5.2 Remoção de cor e 5.3 Desinfecção do lixiviado.

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO**

Antes da realização dos ensaios, o lixiviado (bruto ou pré-tratado) coletado no aterro sanitário de São Leopoldo foi caracterizado. O Quadro 3 apresenta a caracterização do lixiviado utilizado em cada ensaio. Em destaque no Quadro 3, os valores de cor verdadeira (de alta variabilidade) e os ensaios cuja avaliação da desinfecção foi realizada. Os resultados apresentados no Quadro 3 foram considerados os resultados para o tempo = zero de cada ensaio.

Quadro 3 - Caracterização do lixiviado utilizado nos ensaios

Parâmetro	Ensaio – Data de execução – lixiviado utilizado											
	1A – 14 a 18/5/12 - bruto	1B – 11 a 16/6/12 - bruto	3A – 16 a 20/7/12 – tratado	3B – 30/7 a 3/8/12 – tratado	3C – 13 a 17/8/12 – tratado	4A – 27 a 31/8/12 – tratado	4B – 10 a 14/9/2012 – tratado	1C – 24 a 28/9/2012 - bruto	2A – 5 a 11/10/12 - bruto	2B – 22 a 26/10/12 - bruto	2C – 5 a 9/11/12 - bruto	4C – 19 a 23/11/12 – tratado
DQO (mg/L)	4.127	4.769	3.150	3.160	2.886	3.014	2.885	686	416	1.845	1.740	1.531
Relação DBO/DQO	0,14	0,09	0,11	0,11	0,20	0,15	0,10	0,32	0,30	0,23	0,15	0,19
pH	8,6	8,8	9,1	9,0	9,2	9,3	9,5	8,0	8,4	8,4	8,7	8,7
Cor aparente (mg/L Pt/Co)	14.163	13.959	9.131	9.626	8.850	9.701	10.574	2.383	2.014	4.882	4.742	4.700
Cor verdadeira (mg/L Pt/Co)	12.365	12.857	7.544	8.081	7.997	8.322	10.110	1.123	1.072	3.776	4.380	4.333
Turbidez (Ntu)	47	46	34	34	45	52	69	46	18	50,6	42,5	42
Coliformes Totais (NMP/100mL)	nr	nr	>241960	1,3E+04	nr	nr	7,6E+02	3,6E+05	3,4E+05	1,3E+04	1,0E+02	4,6E+02
Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	nr	nr	2,0E+05	1,0E+03	nr	nr	<100	3,6E+05	1,7E+05	3,1E+03	1,0E+02	<100

nr: não realizado



Pode-se observar no Quadro 3 que o lixiviado coletado no aterro sanitário de São Leopoldo apresentou características de lixiviado estabilizado, que conforme Wu et al. (2004) apresentam baixa biodegradabilidade (relação DBO/DQO <0,5) e pH acima de 7,5.

Houve alta variabilidade nas características do lixiviado bruto e pré-tratado coletado no aterro, especialmente na cor verdadeira e aparente. Nos ensaios com lixiviado bruto, apenas os ensaios 1A e 1B apresentaram altas concentrações, os demais resultaram em lixiviado com características inferiores do que os resultados obtidos para os ensaios com lixiviado pré-tratado. Os valores inferiores de cor verdadeira nos ensaios 1C e 2A são justificados pelas fortes chuvas ocorridas em dias anteriores à coleta dos lixiviados utilizados nestes ensaios. Nos ensaios 2B e 2C também coletou-se lixiviado fraco, resultante igualmente de período chuvoso na região de São Leopoldo.

Ainda assim, a análise estatística ANOVA de um fator foi realizada para confirmar estatisticamente se houve similaridade na cor verdadeira do lixiviado utilizado nos ensaios com lixiviado da mesma origem (bruto ou pré-tratado). As Tabelas 4 e 5 apresentam resultados da ANOVA para cor verdadeira dos lixiviados bruto e pré-tratados utilizados nos ensaios.

**Tabela 4 - ANOVA cor verdadeira dos lixiviados brutos**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4,29E+08	5	85873812	4444,071	3,62E-19	3,105875
Dentro dos grupos	231878,8	12	19323,23			
Total	4,3E+08	17				

**Tabela 5 - ANOVA cor verdadeira dos lixiviados pré-tratados**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	53160874	5	10632175	507,8409	1,58E-13	3,105875
Dentro dos grupos	251232,4	12	20936,04			
Total	53412107	17				

Pode-se observar nas Tabela 4 e 5 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Sendo assim, rejeitamos a hipótese de nulidade, ou seja, existem evidências de que há diferença entre pelo menos um par de médias de tratamentos, ao nível  $\alpha$  de significância de 0,05.

Tendo em vista a diferença evidente na cor verdadeira dos lixiviados da mesma origem (bruto ou pré-tratado), optou-se por criar novos grupos para a discussão dos resultados de remoção de cor utilizando como critério para a divisão a concentração inicial de cor verdadeira dos lixiviados. O Quadro 4 apresenta a nova divisão dos ensaios por grupos.

**Quadro 4 - Grupos de ensaios: divisão por concentração de cor verdadeira**

<b>Grupo</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Agente oxidante</b>	<b>Concentração de Cor Verdadeira (mg/L Pt/Co)</b>	<b>Coefficiente de Variação (cor verdadeira média dos ensaios por grupo)</b>
<b>Grupo 1</b> - 10.000 a 13.000 mg/L Pt/Co de cor verdadeira	<b>1A</b>	Ozônio	12.365	12%
	<b>1B</b>	Ozônio	12.857	
	<b>4B</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	10.110	
<b>Grupo 2</b> – 7.500 a 8.500 mg/L Pt/Co de cor verdadeira	<b>3A</b>	Ozônio	7.544	4%
	<b>3B</b>	Ozônio	7.974	
	<b>3C</b>	Ozônio	7.997	
	<b>4A</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	8.322	

Continua...

## Continuação do Quadro 4

<b>Grupo 3</b> – 3.500 a 4.500 mg/L Pt/Co de cor verdadeira	<b>2B</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	3.776	8%
	<b>2C</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	4.380	
	<b>4C</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	4.333	
<b>Grupo 4</b> – 1.050 a 1.150 mg/L Pt/Co de cor verdadeira	<b>1C</b>	Ozônio	1.123	3%
	<b>2A</b>	Ozônio e Peróxido de hidrogênio	1.072	

Na próxima seção, serão apresentados os resultados de remoção de cor verdadeira pelo processo de ozonização (com e sem adição de peróxido de hidrogênio) para as quatro condições acima adotadas.

## 5.2 REMOÇÃO DE COR

Neste capítulo os resultados referentes a remoção de cor serão apresentados por grupos de faixa de concentração de cor verdadeira. Os demais dados individuais de cada ensaio encontram-se no Apêndice A.

### 5.2.1 Grupo 1

O Grupo 1 é composto pelos ensaios com concentração inicial de cor verdadeira na faixa de 10.000 a 13.000 mg/L Pt/Co. A Figura 8 apresenta gráfico do comportamento de cor verdadeira desses ensaios ao longo de 96h de ozonização.

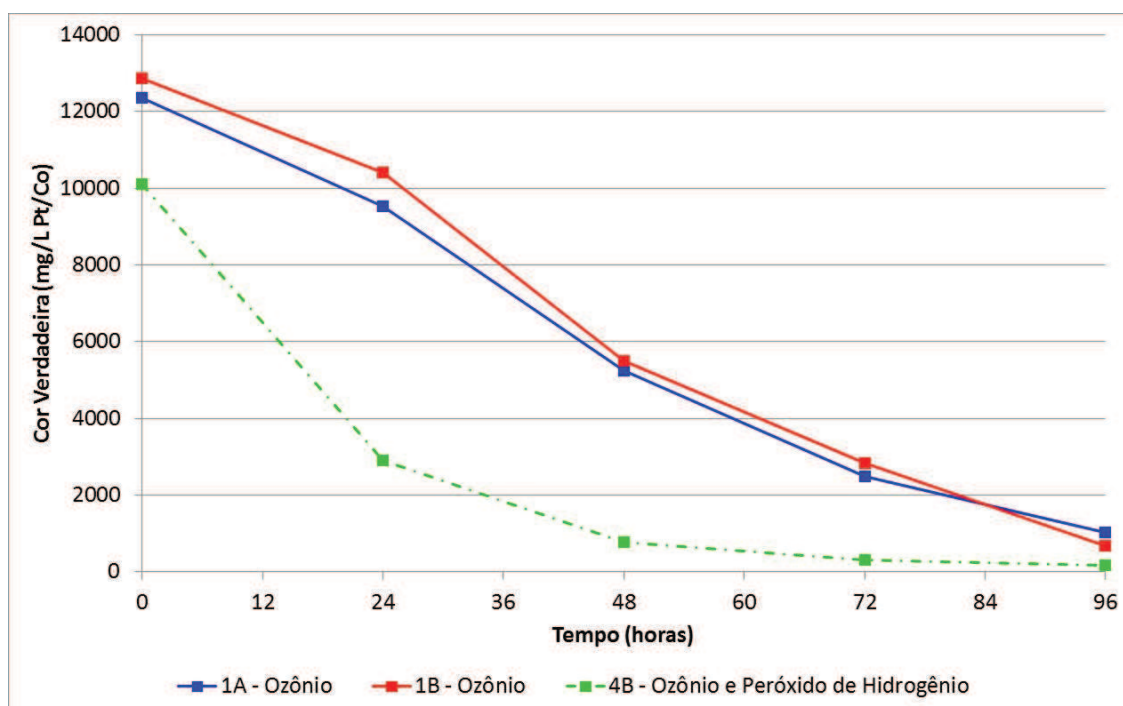


Figura 8 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 1

Observa-se na Figura 8 que os ensaios 1A e 1B apresentaram comportamento similar na remoção de cor verdadeira. A eficiência de remoção de cor verdadeira nos ensaios 1A, 1B e 4B (em 96h de ensaio) foi de 91,7; 94,7 e 98,3%, respectivamente. Embora o ensaio 4B, de maior eficiência neste grupo, tenha sido

realizado com adição de peróxido de hidrogênio, não é possível afirmar que este tenha sido o fator responsável por sua maior eficiência e comportamento diferenciado. Como a cor verdadeira é causada por substâncias orgânicas dissolvidas de composição variável, podem ocorrer diferentes reações químicas no lixiviado durante o processo de ozonização em lixiviados de cor verdadeira similar.

Não foi detectado peróxido de hidrogênio residual no ensaio 4B (Análise realizada após 3h de ensaio), Este fato se deve a reação do peróxido de hidrogênio com o lixiviado e o ozônio ter ocorrido rapidamente. De acordo com Glaze et al. (1987) e Staehelin e Hoigne (1982) apud Tizaoui et al. (2007), no sistema  $O_3+H_2O_2$ , quando o  $H_2O_2$  é dissolvido em água, é parcialmente dissociado em íon hidroperóxido ( $HO_2$ ), que reage rapidamente com o ozônio para iniciar o mecanismo que leva a geração de radicais hidroxila.

A Tabela 6 apresenta os resultados de cor verdadeira para os ensaios do Grupo 1.

**Tabela 6 – Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) para os ensaios do Grupo 1**

Tempo (h)	1A - Ozônio	1B - Ozônio	4B - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	Média	Desvio Padrão	CV
0	12.365	12.857	10.110	11.777	1.465	12%
24	9.531	10.412	2.899	7.614	4.107	54%
48	5.255	5.507	765	3.842	2.668	69%
72	2.492	2.839	311	1.881	1.371	73%
96	1.025	676	169	623	431	69%

CV: Coeficiente de variação (CV=DP/M)

Observa-se na Tabela 6 alto coeficiente de variação para a média dos valores dos três ensaios ao longo do tratamento, o que reforça a diferença do lixiviado utilizado nos ensaios.

Ao observar o valor de cor verdadeira obtido ao final dos ensaios, percebe-se que apesar das altas eficiências de remoção obtidas durante o tratamento, a cor verdadeira do lixiviado ainda é elevada para atendimento da legislação para descarte de efluentes em corpos hídricos. Conforme a classificação de corpos hídricos da resolução

CONAMA 357 (Brasil, 2005), e considerando que o efluente tratado não deve conferir cor verdadeira ao curso d'água receptor, os lixiviados tratados nestes ensaios só poderiam ser descartados em corpos hídricos de classe IV, para os quais não há valor de cor verdadeira estabelecido. Para ser considerado como classe II ou III, o corpo hídrico deve apresentar cor verdadeira de até 75 mg/L Pt/Co. Embora a resolução CONAMA 430 (Brasil, 2011) complemente e altere parcialmente a CONAMA 357, ela não estabelece limites de cor para descarte de efluentes e nem altera a classificação dos corpos hídricos estabelecida na CONAMA 357. Na Tabela 9 verifica-se que nenhum dos ensaios está dentro desses limites: 1025, 676 e 169 mg/L, respectivamente resultados dos ensaios 1A, 1B e 4B.

A Figura 9 apresenta amostras da cor aparente do lixiviado coletado ao longo dos ensaios 1A, 1B e 4B.

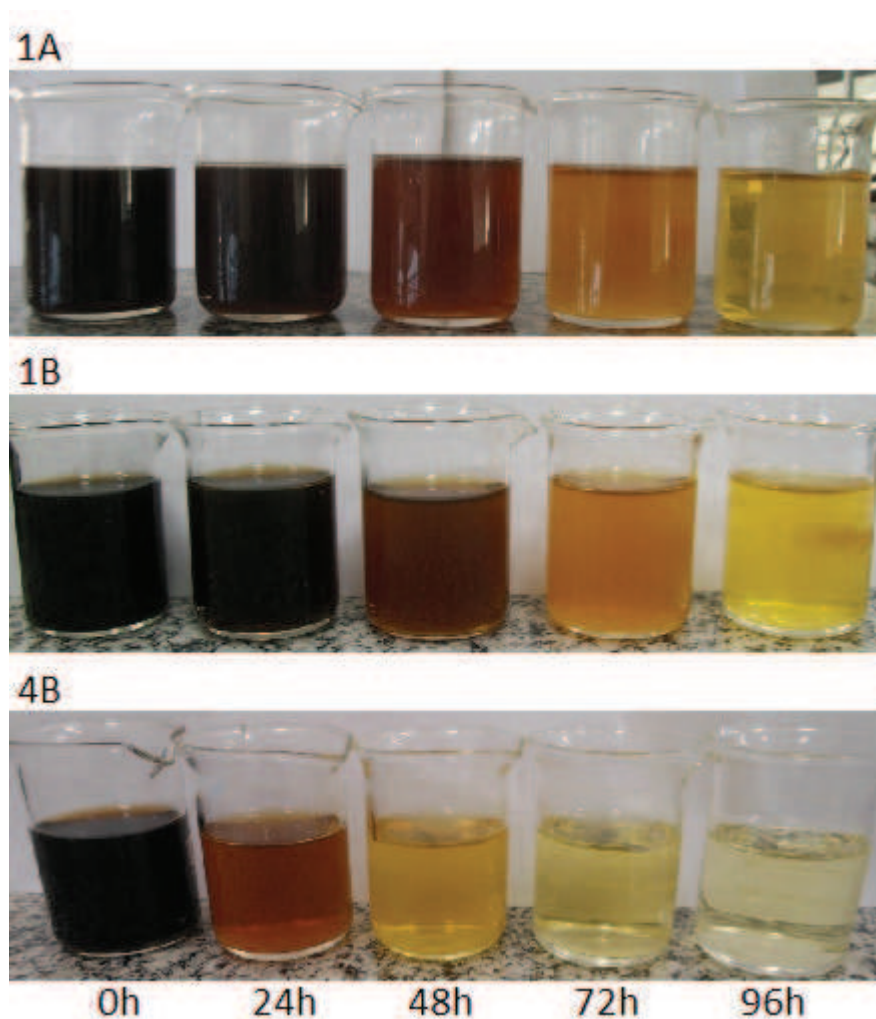
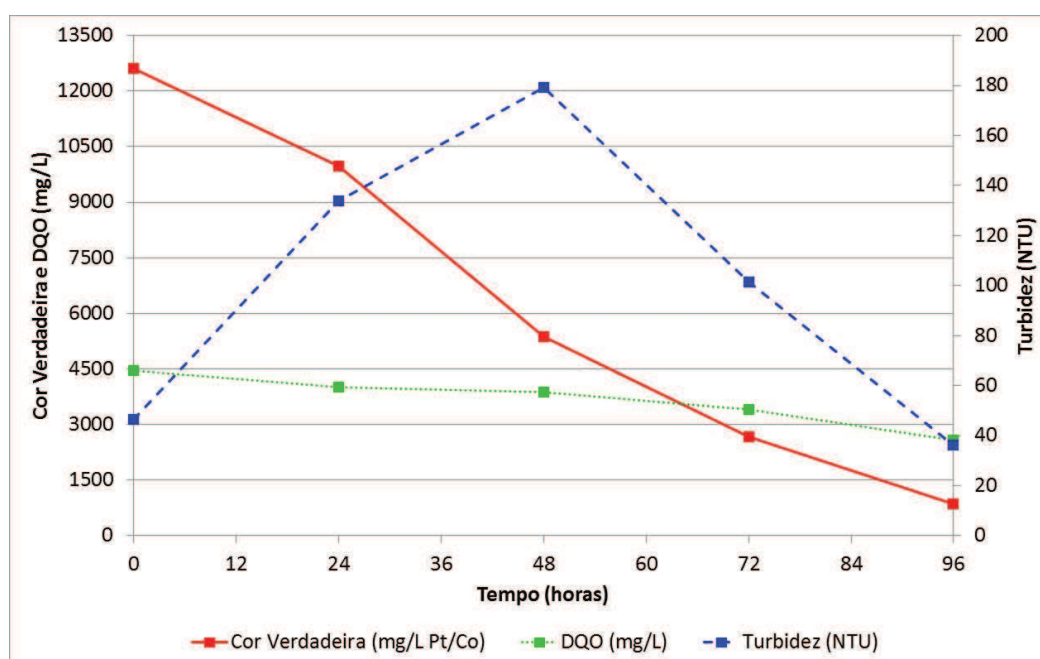


Figura 9 – Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 1

Na Figura 9 é possível observar que após 24h de tratamento o lixiviado do ensaio 4B já apresentava coloração mais clara em comparação aos ensaios 1A e 1B. O mesmo é observado nas demais amostras do ensaio 4B até o término do ensaio. Com 48h o ensaio 4B já possui cor aparente similar com a obtida apenas em 96h nos outros dois ensaios, os quais utilizaram apenas O<sub>3</sub>. O pH permaneceu constante durante os três ensaios. A Figura 10 apresenta gráfico do comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez nos ensaios do Grupo 1. Neste gráfico, foram utilizadas as médias do ensaio 1A e 1B para cada parâmetro. Os valores do ensaio 4B não foram utilizados por esse apresentar comportamento diferente dos demais.



**Figura 10 – Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios 1A e 1B**

Observa-se na Figura 10 que a remoção de cor verdadeira foi mais expressiva que a remoção de DQO. Atribui-se este fato ao ozônio quebrar compostos orgânicos dissolvidos de elevado tamanho molecular em cadeias menores, não mineralizando completamente substâncias orgânicas dissolvidas. Dessa forma, o ozônio estaria clivando os compostos responsáveis pela coloração do lixiviado, mas não removendo a matéria orgânica representada pela DQO. O mesmo foi verificado por Cheng et al. (2011) e por Can e Çakir (2010) em tratamento de esgoto sanitário e por Wu et al. (2004) em tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ozonização. O aumento da turbidez observado nas primeiras 48h de ensaio pode ter ocorrido devido à



fragmentação de sólidos em suspensão em partículas menores durante a recirculação do lixiviado no tanque de ozonização.

A análise estatística ANOVA, fator único, foi realizada para verificar a similaridade dos três ensaios do Grupo 1 quanto a cor verdadeira no término (t=96h) dos ensaios. O resultado da ANOVA pode ser visualizado na Tabela 7.

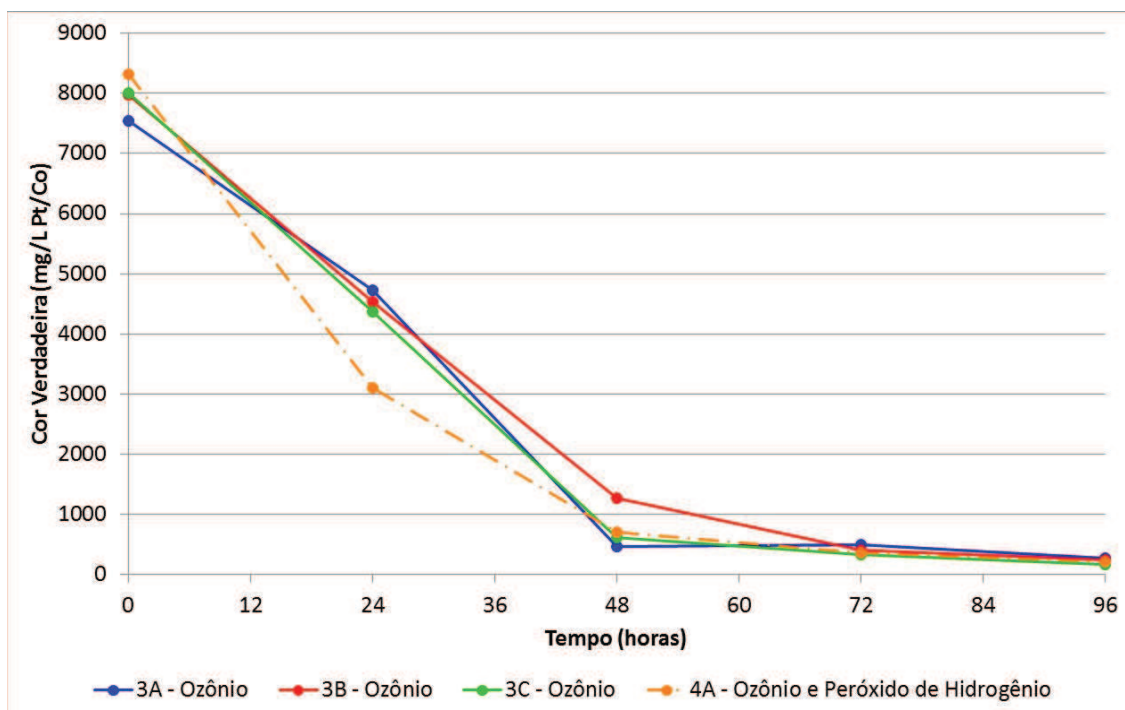
**Tabela 7 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios do Grupo 1**

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>
Entre grupos	20230	3	6743,333	61,58295	7,18056E-06
Dentro dos grupos	876	8	109,5		
Total	21106	11			

Pode se observar na Tabela 7 que F é maior que F crítico. Dessa forma, a nível de significância de 0,05, é possível afirmar que há diferença entre pelo menos um par de médias. Sendo assim, os ensaios do Grupo 1 foram considerados estatisticamente diferentes quanto a cor verdadeira após 96h de ensaio.

### 5.2.2 Grupo 2

O Grupo 2 é composto pelos ensaios com concentração de cor verdadeira na faixa de 7.500 a 8.500 mg/L Pt/Co. A Figura 11 apresenta gráfico do comportamento de cor verdadeira desses ensaios ao longo de 96h de ozonização.



**Figura 11 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 2**

É possível observar na Figura 11 que a maior remoção de cor verdadeira ocorreu nas primeiras 48h de tratamento, fato que não ocorreu nos ensaios do Grupo 1, de concentração superior de cor verdadeira. Os quatro ensaios do Grupo 2 tiveram comportamento e eficiências de remoção semelhantes. As eficiências de remoção de cor verdadeira para os ensaios 3A, 3B, 3C e 4A foram de 96,3%, 97%, 97,9% e 97,4%, respectivamente. O ensaio 4A, com adição de peróxido de hidrogênio, obteve eficiência de remoção similar aos demais ensaios em 96h de tratamento apenas com ozônio. Porém, em 24h de tratamento, apresentou cor verdadeira inferior aos outros ensaios (cerca de 1500 mg/L Pt/Co a menos). Não foi detectado peróxido de hidrogênio residual no ensaio 4A, provavelmente pelo fato da dissociação do peróxido de hidrogênio em íon hidroperóxido e sua reação com o ozônio para geração de radicais hidroxila ter ocorrido rapidamente. A maior eficiência da remoção de cor verdadeira em 24h de tratamento mostra que as substâncias geradas a partir da adição do peróxido de hidrogênio potencializaram a geração de radicais hidroxila no processo de ozonização.

Tizaoui et al. (2007) observaram modesta melhora na remoção de cor com a adição de peróxido de hidrogênio. Os autores obtiveram maior eficiência na remoção de cor utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio (94%) do que utilizando somente ozônio

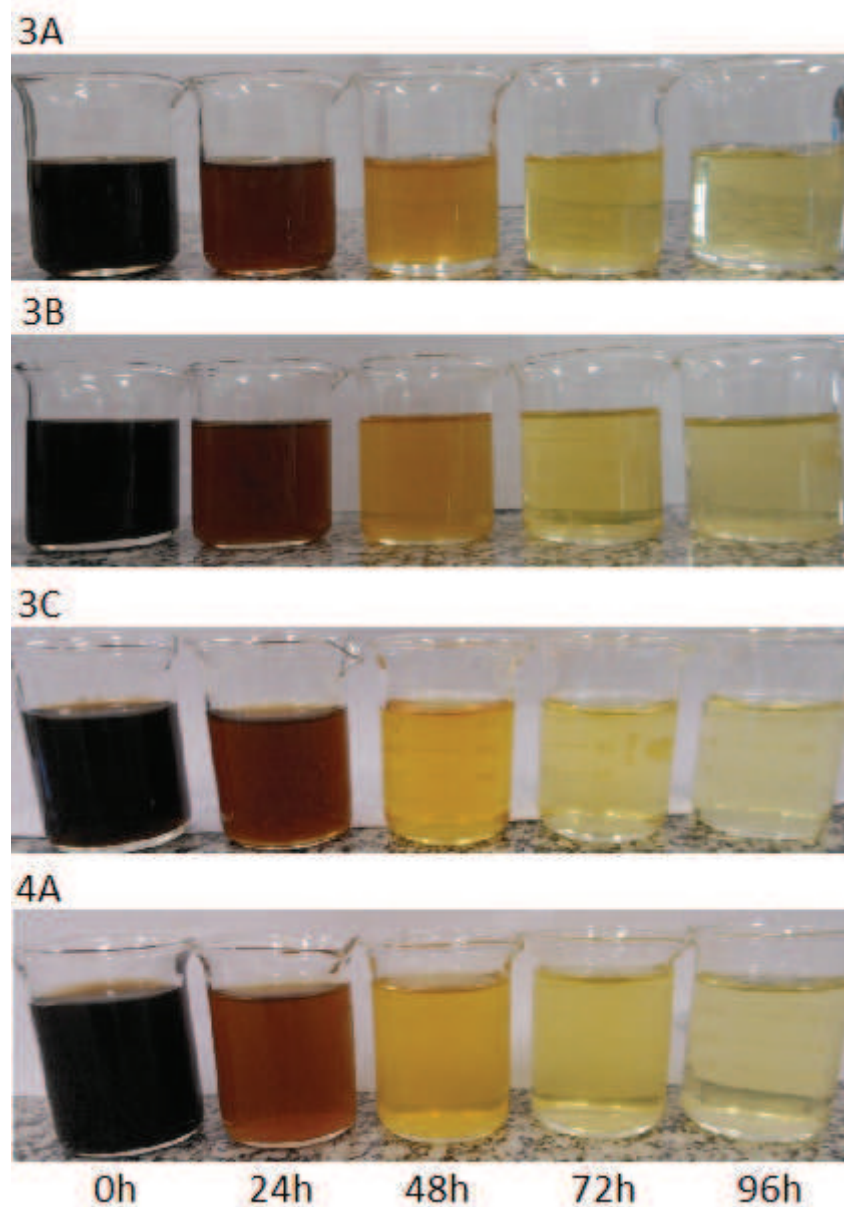
(87%). No experimento de Wang et al. (2004) os tratamentos com ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio foram considerados estatisticamente semelhantes (de acordo com o teste t). Conforme os autores, este fato pode ter ocorrido por dois fatores: (1) baixa taxa de reação do  $H_2O_2$  com o  $O_3$  e compostos orgânicos e/ou (2) o lixiviado bruto antigo contém compostos que podem competir com o  $H_2O_2$  para reagir com o  $O_3$ . Dessa forma, pode ter ocorrido pouco efeito do peróxido de hidrogênio na decomposição do ozônio para potencializar a formação de radicais hidroxila. Conforme os autores, compostos presentes no lixiviado podem também agir como sequestradores de radicais hidroxila. A Tabela 8 apresenta os resultados de cor verdadeira para os ensaios do Grupo 2.

**Tabela 8 – Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) nos ensaios do Grupo 2**

Tempo (h)	3A - Ozônio	3B - Ozônio	3C - Ozônio	4A - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	Média	Desvio Padrão	CV
0	7.544	7.974	7.997	8.322	7.959	319	4%
24	4.721	4.539	4.369	3.100	4.182	736	18%
48	468	1.275	618	706	767	353	46%
72	497	405	341	370	403	68	17%
96	280	239	166	216	225	47	21%

CV: Coeficiente de variação (CV=DP/M)

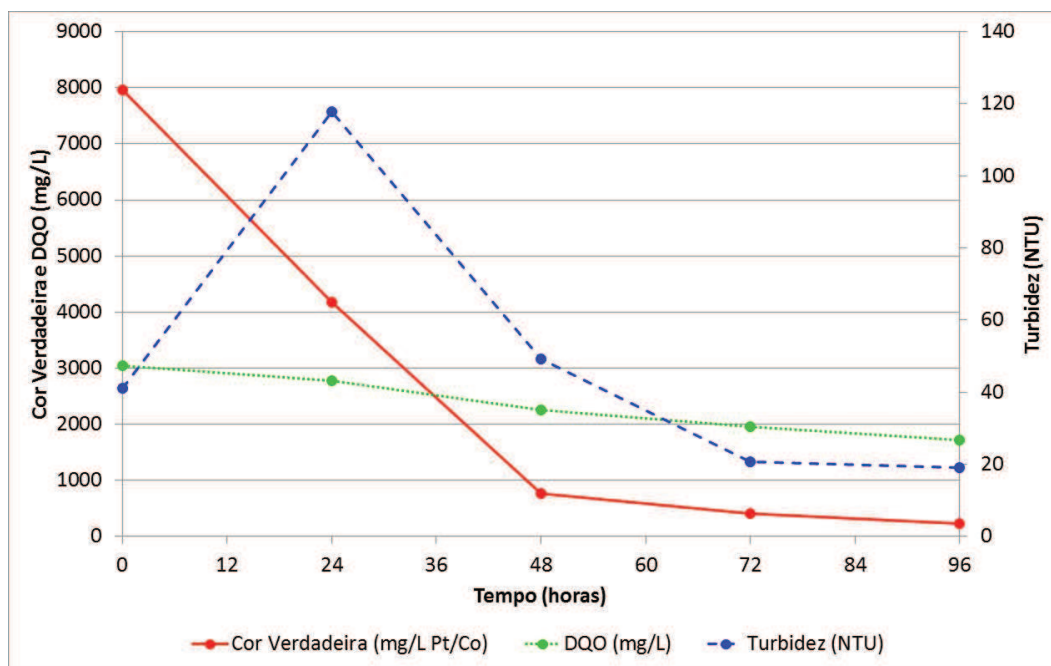
Pode-se observar na Tabela 8, que a cor verdadeira à 96h de tratamento ainda é elevada para descarte no meio ambiente. Conforme CONAMA 357 (Brasil, 2005) corpos hídricos com cor verdadeira igual às encontradas ao fim dos ensaios do Grupo 2 seriam classificados como classe IV. A Figura 12 apresenta imagens da cor aparente de amostras coletadas durante os ensaios do Grupo 2.



**Figura 12 - Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 2**

Observa-se na Figura 12 a grande similaridade da coloração das amostras dos mesmos tempos de amostragem em todos os ensaios do Grupo 2.

A Figura 13 apresenta comportamento médio da cor verdadeira, DQO e turbidez ao longo dos ensaios do Grupo 2.



**Figura 13 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 2**

Pode-se observar na Figura 13 que nos ensaios do Grupo 2 assim como nos do Grupo 1 a remoção de cor verdadeira foi mais expressiva do que a de DQO, o que justifica-se pela característica do ozônio de clivar a matéria orgânica dissolvida em compostos menores não mineralizando-a completamente. O mesmo comportamento foi verificado por Cheng et al. (2011), Can e Çakir (2010) e Wu et al. (2004). Nos ensaios do Grupo 2 também houve aumento da turbidez nas primeiras horas de ensaio. O pH permaneceu constante durante os ensaios do Grupo 2.

A análise de variância – ANOVA foi realizada para averiguar se as médias de cor verdadeira nos ensaios do Grupo 2 podem ser consideradas iguais. A Tabela 9 apresenta resultado da ANOVA para as médias do tempo 0, conferindo se os quatro ensaios partem de lixiviados semelhantes.

**Tabela 9 – ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 2**

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	917034,9	3	305678,3	11,41446	0,002915	4,066181
Dentro dos grupos	214239,3	8	26779,92			
Total	1131274	11				

Pode-se observar na Tabela 9 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Portanto, rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ . No nível de significância de 0,05, há evidências de que as médias de pelo menos um par de tratamentos são diferentes. Tendo em vista que pelo menos um dos grupos foi diferente, realizou-se ANOVA das médias de cor verdadeira do tempo 0 dos ensaios 3B, 3C e 4A (retirou-se o ensaio 3A por este aparentemente ter médias inferiores de cor verdadeira em relação aos outros ensaio do Grupo 2). A Tabela 10 apresenta ANOVA das médias de cor verdadeira do tempo 0 dos ensaios 3B, 3C e 4A.

**Tabela 10 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios 3B, 3C e 4A**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	227304,6667	2	113652,3	3,603486	0,093766	5,143253
Dentro dos grupos	189237,3333	6	31539,56			
Total	416542	8				

Observa-se na Tabela 10 que  $F$  é menor que  $F$  crítico. Portanto, não se rejeita a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, não há evidências de diferença entre tratamentos, ao nível  $\alpha$  de significância de 0,05.

Como os lixiviados do tempo 0 dos ensaios 3B, 3C e 4A foram considerados similares pela análise de variância, é possível comparar os resultados das amostras coletadas após o tratamento no sistema POA, para averiguar se há diferença entre os tratamentos somente com ozônio e com ozônio e peróxido de hidrogênio. Primeiramente, realizou-se ANOVA a fim de comparar se ao final do tratamento ( $t=96h$ ) os dois ensaios realizados somente com ozônio tiveram cor verdadeira semelhante. A Tabela 11 apresenta resultados da análise realizada.

**Tabela 11 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3B e 3C**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7920,666667	1	7920,667	117,0542	0,000414	7,708647
Dentro dos grupos	270,6666667	4	67,66667			
Total	8191,333333	5				

Na Tabela 11, pode-se observar que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Rejeita-se, portanto, a hipótese de nulidade e é possível afirmar que, a nível de significância de 0,05, há diferença entre as médias dos dois ensaios. Embora os ensaios 3B e 3C tenham iniciado com cor verdadeira similar e realizados com o mesmo agente oxidante, a cor verdadeira do lixiviado tratado por 96h de ozonização não foi considerada semelhante. Apesar disso, realizou-se a ANOVA para comparar as médias de cor verdadeira após 96h de ensaio do ensaio 3B (ozônio) com o 4A (ozônio e peróxido de hidrogênio) e o 3C (ozônio) com o 4A (ozônio e peróxido de hidrogênio). A Tabela 12 apresenta resultados da ANOVA realizada para os ensaios 3B e 4A e a Tabela 13 para os ensaios 3C e 4A.

**Tabela 12 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3B e 4A**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	793,5	1	793,5	4,449533	0,102561	7,708647
Dentro dos grupos	713,3333333	4	178,3333			
Total	1506,833333	5				

Observa-se na Tabela 12 que  $F$  é menor que  $F$  crítico. Portanto, não se rejeita a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre as médias, ao nível  $\alpha$  de significância de 0,05.

**Tabela 13 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 3C e 4A**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2401	1	2401	7,63434	0,109826	18,51282
Dentro dos grupos	629	2	314,5			
Total	3030	3				

Pode-se observar na Tabela 13 que  $F$  é menor que  $F$  crítico. Sendo assim, não se rejeita a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre as médias, ao nível  $\alpha$  de significância de 0,05. Conforme a análise de variância realizada, a cor verdadeira ao final dos ensaios 3B e 3C (ozônio) foi similar a do ensaio 4A (ozônio e peróxido de hidrogênio). Dessa forma, pode-se afirmar que os

resultados de cor verdadeira após 96h de ensaio foram similares para o tratamento somente com ozônio e para o tratamento com ozônio e peróxido de hidrogênio.

Realizou-se ainda ANOVA da cor verdadeira no  $t=24h$  dos ensaios 3B e 4A e 3C e 4A, já que é possível observar no gráfico da Figura 10 que no tempo 24h a cor verdadeira do ensaio 4A é inferior a dos outros ensaios. A Tabela 14 apresenta resultados da ANOVA dos ensaios 3B e 4A ( $t=24h$ ).

**Tabela 14 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3B e 4A**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3104642,667	1	3104643	136,4938	0,000307	7,708647
Dentro dos grupos	90982,66667	4	22745,67			
Total	3195625,333	5				

Observa-se na Tabela 14 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Portanto, há nível de significância de 0,05 rejeita-se a hipótese de nulidade. Sendo assim, há evidências de diferença entre as médias dos dois ensaios. A Tabela 15 apresenta resultados da ANOVA das médias de cor verdadeira dos ensaios 3C e 4A ( $t=24h$ ).

**Tabela 15 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3C e 4A**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2415541,5	1	2415542	95,97288	0,000609	7,708647
Dentro dos grupos	100676	4	25169			
Total	2516217,5	5				

Observa-se na Tabela 15 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Sendo assim, há nível de significância de 0,05 rejeita-se a hipótese de nulidade. Dessa forma, há evidências de diferença significativa entre as médias dos dois ensaios. A Tabela 16 apresenta resultados da ANOVA das médias de cor verdadeira dos ensaios 3B e 3C ( $t=24h$ ).



**Tabela 16 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios 3B e 3C**

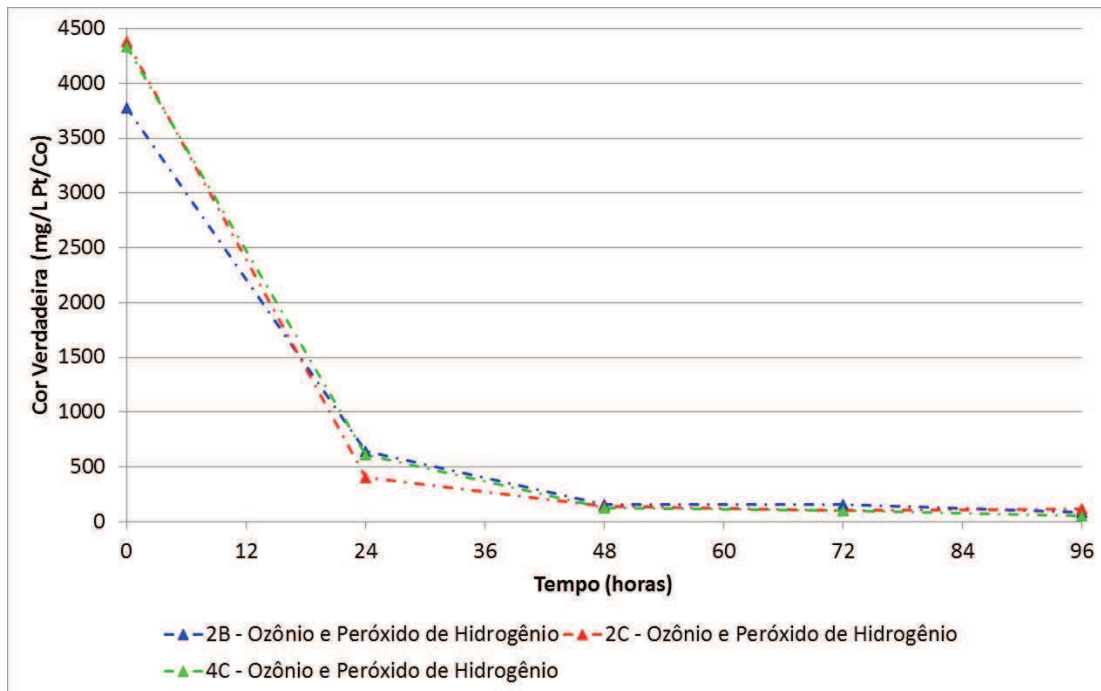
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	43180,16667	1	43180,17	12,27523	0,024815	7,708647
Dentro dos grupos	14070,66667	4	3517,667			
Total	57250,83333	5				

Pode-se observar na Tabela 16 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Sendo assim, há nível de significância de 0,05 rejeita-se a hipótese de nulidade. Dessa forma, há evidências de que há diferença entre as médias dos dois ensaios. Dessa forma, embora tenha havido diferenças entre a cor verdadeira após 24h de tratamento nos ensaios com e sem peróxido de hidrogênio, houve também entre os ensaios realizados só com ozônio. Portanto, não é possível afirmar que a diferença entre os ensaios com e sem peróxido de hidrogênio após 24h de tratamento foi pelo uso de diferentes agentes oxidantes.

Os ensaios do Grupo 2 apresentaram comportamento similar apresentando remoção expressiva de cor verdadeira nas primeiras 48 horas de ensaio, independente da adição ou não de peróxido de hidrogênio. Os ensaios com e sem adição de  $H_2O_2$  foram considerados semelhantes pela ANOVA de fator único após 96h de ensaio.

### 5.2.3 Grupo 3

O Grupo 3 é composto pelos ensaios com concentração de cor verdadeira na faixa de 3.500 a 4.500 mg/L Pt/Co. A Figura 14 apresenta gráfico do comportamento de cor verdadeira dos ensaios do Grupo 3 durante o tratamento no sistema POA.



**Figura 14 - Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 3**

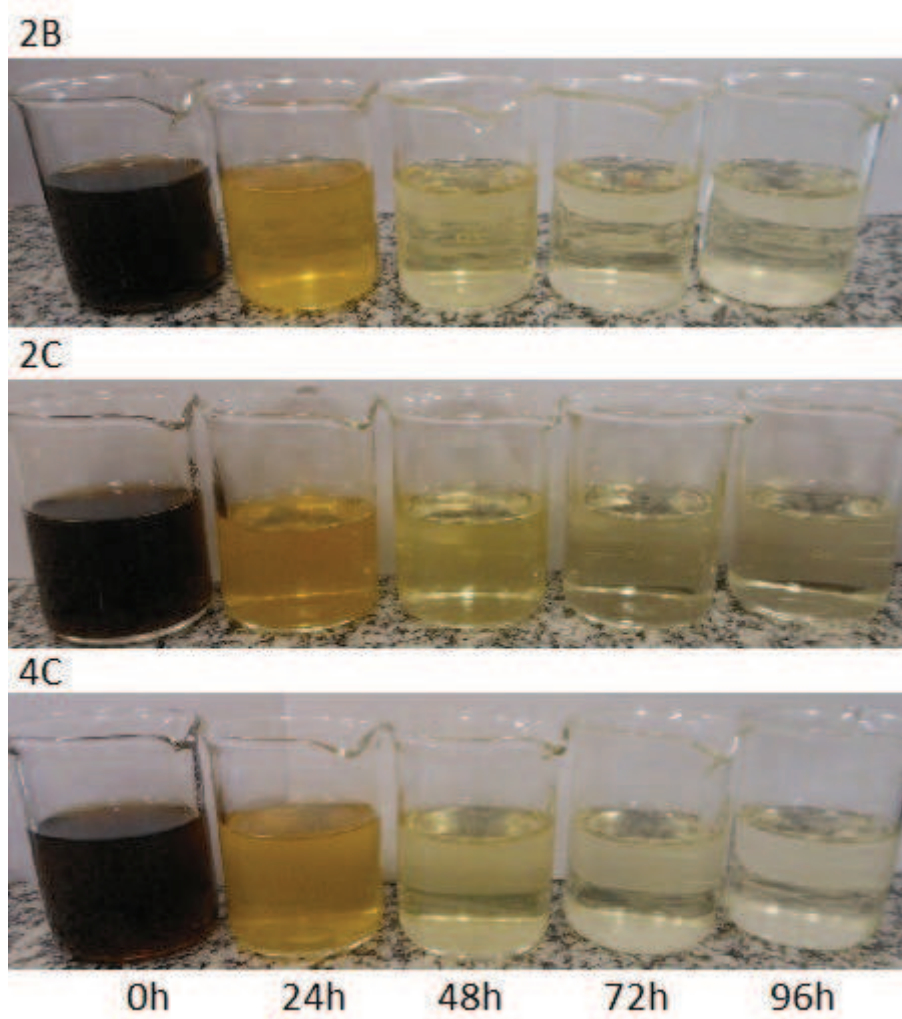
Observa-se na Figura 14 que a remoção de cor verdadeira para os ensaios do Grupo 3 ocorreu de forma mais expressiva nas primeiras 24h de ozonização, parecendo ser esta uma característica do emprego do  $H_2O_2$ . O mesmo não ocorreu para os grupos vistos anteriormente. Este fato pode ter ocorrido pelo fato de os ensaios do Grupo 3 terem iniciado com uma concentração de cor verdadeira bastante inferior se comparados aos do Grupo 1 e 2. Além disso, a adição do peróxido de hidrogênio provavelmente contribuiu para potencializar a formação de radicais hidroxila aumentando a remoção de cor nas primeiras 24h de tratamento. Como no Grupo 3 todos os ensaios foram realizados utilizando ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio, não é possível comparar tratamentos com e sem peróxido de hidrogênio para a faixa de cor verdadeira do Grupo 3. Não foi detectado peróxido residual no lixiviado nos ensaios 2B, 2C e 4C (análise realizada 3h após a adição de  $H_2O_2$ ). As eficiências de remoção de cor verdadeira dos ensaios 2B, 2C e 4C foram de 97,7%, 97,4% e 98,8% respectivamente. A Tabela 17 apresenta os resultados de cor verdadeira dos ensaios do Grupo 3.

Tabela 17 – Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) dos ensaios do Grupo 3

Tempo (h)	2B - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	2C - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	4C - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	Média	Desvio Padrão	CV
0	3.776	4.380	4.333	4.163	336	8%
24	647	406	614	556	131	24%
48	159	142	128	143	16	11%
72	159	99	103	120	34	28%
96	87	115	50	84	32	39%

CV: Coeficiente de variação (CV=DP/M)

Na Tabela 17 é possível observar que apesar do lixiviado dos ensaios do Grupo 2 iniciarem com cor verdadeira similar e terem sido tratados com os mesmo agente oxidantes, somente o lixiviado do ensaio 4C tem cor verdadeira que permitiria que esse efluente fosse lançado em um recurso hídrico Classe II, conforme classificação apresentada na resolução CONAMA 357 (Brasil, 2005). A Figura 15 apresenta imagem de amostras coletadas ao longo dos ensaios do Grupo 3, em que se visualiza a característica cor aparente.



**Figura 15 - Amostras de cor aparente ao longo dos ensaios do Grupo 3**

Constata-se ao observar a Figura 15, que as amostras coletadas durante os três ensaios realizados são visualmente similares se comparados os mesmos tempos de amostragem. A Figura 16 apresenta gráfico com a média de cor verdadeira, DQO e turbidez dos ensaios do Grupo 3.

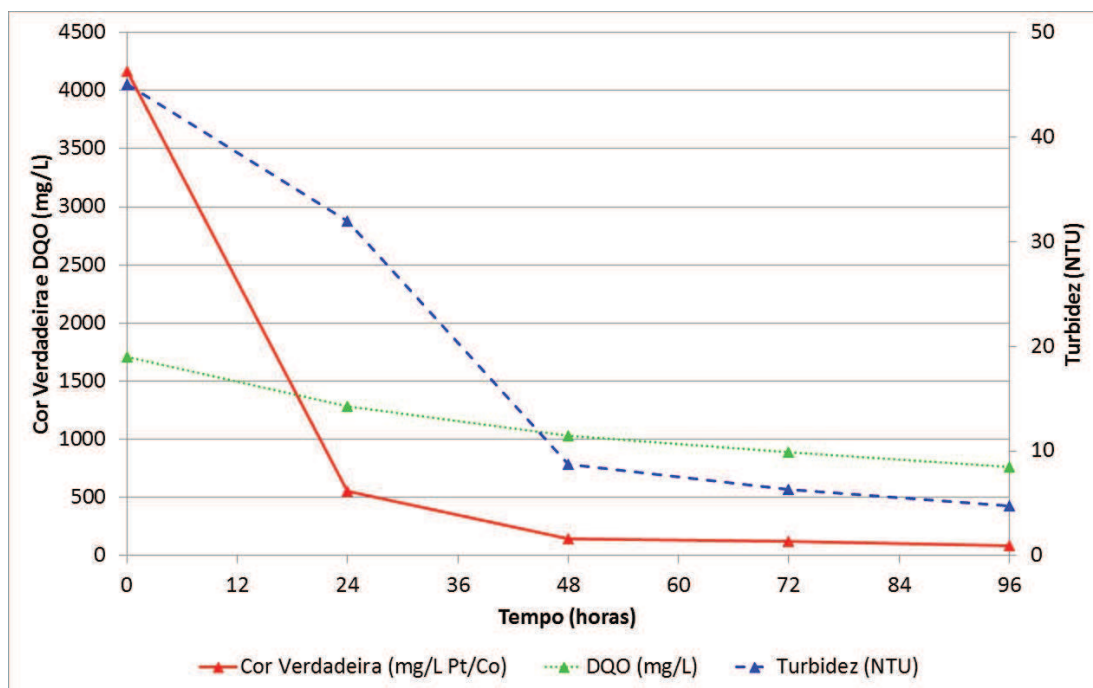


Figura 16 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 3

Pode-se observar na Figura 16, que assim como nos ensaios dos grupos apresentados anteriormente, a remoção de cor verdadeira foi mais expressiva do que a remoção de DQO. Já a turbidez, apresentou comportamento diferente para este grupo, diminuindo desde o início dos ensaios. O pH permaneceu constante durante os ensaios do Grupo 3.

A Análise de Variância de fator único foi realizada para averiguar estatisticamente se as médias de cor verdadeira dos lixiviados de cada ensaio podem ser consideradas iguais. A Tabela 18 apresenta ANOVA das médias de cor verdadeira do lixiviado antes do início dos ensaios do Grupo 3.

Tabela 18 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 3

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	677413,6	2	338706,8	18,22649	0,002823	5,143253
Dentro dos grupos	111499,3	6	18583,22			
Total	788913	8				

Pode-se observar na Tabela 18 que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Portanto, rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ . Portanto, com nível de significância de 0,05, há evidências de diferença entre pelo menos um par de tratamentos. Dessa forma, não é possível afirmar que os lixiviados utilizados nos ensaios do Grupo 3 possuem valores iguais de cor verdadeira. Realizou-se ANOVA da cor verdadeira no tempo 0 dos ensaios 2C e 4C para verificar se houve similaridade entre eles já que no tempo 0 o ensaio 2B teve cor verdadeira inferior aos outros ensaios deste grupo (cerca de 600 mg/L Pt/Co). A Tabela 19 apresenta os resultados da ANOVA dos ensaios 2C e 4C.

**Tabela 19 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios 2C e 4C**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3337,041667	1	3337,042	3,131412	0,151514	7,708647
Dentro dos grupos	4262,666667	4	1065,667			
Total	7599,708333	5				

Observa-se na Tabela 19 que  $F$  é menor que  $F$  crítico. Portanto, não se rejeita a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, não há evidências de diferença entre as médias, ao nível  $\alpha$  de significância de 0,05. Conforme a análise de variância realizada os lixiviados utilizados nos ensaios 2C e 4C possuem valor semelhante de cor verdadeira. Uma nova análise de variância foi realizada a fim de verificar se houve similaridade da cor verdadeira dos dois ensaios também no  $t=96h$ . Os resultados da ANOVA dos ensaios 2C e 4C no tempo 96h são apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20 - ANOVA cor verdadeira no tempo 96h dos ensaios 2C e 4C**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4809,303	1	4809,303	129,4073348	0,000341	7,708647
Dentro dos grupos	148,6563	4	37,16407			
Total	4957,959	5				

Na Tabela 20, pode-se observar que  $F$  é maior que  $F$  crítico. Portanto, rejeita-se a hipótese nula  $H_0$ . Dessa forma, com nível de significância de 0,05, há evidências de diferença significativa entre as médias dos dois ensaios. Conforme os

resultados da ANOVA, embora os ensaios 2C e 4C tenham sido realizados com lixiviados de cor verdadeira semelhante e mesmo tipo de tratamento (ozônio e peróxido de hidrogênio), a cor verdadeira após 96h de ensaio não foi considerada similar. Embora os valores de cor verdadeira pareçam similares após 96h de ensaio (Figura 13), os ensaios não foram assim considerados pela análise estatística realizada.

#### 5.2.4 Grupo 4

O Grupo 4 é composto pelos ensaios com concentração de cor verdadeira na faixa de 1.050 a 1.150 mg/L Pt/Co. O lixiviado utilizado nos ensaios deste grupo foi coletado em período de chuvas. A Figura 17 apresenta comportamento da cor verdadeira dos dois ensaios deste grupo durante 96h de ozonização.

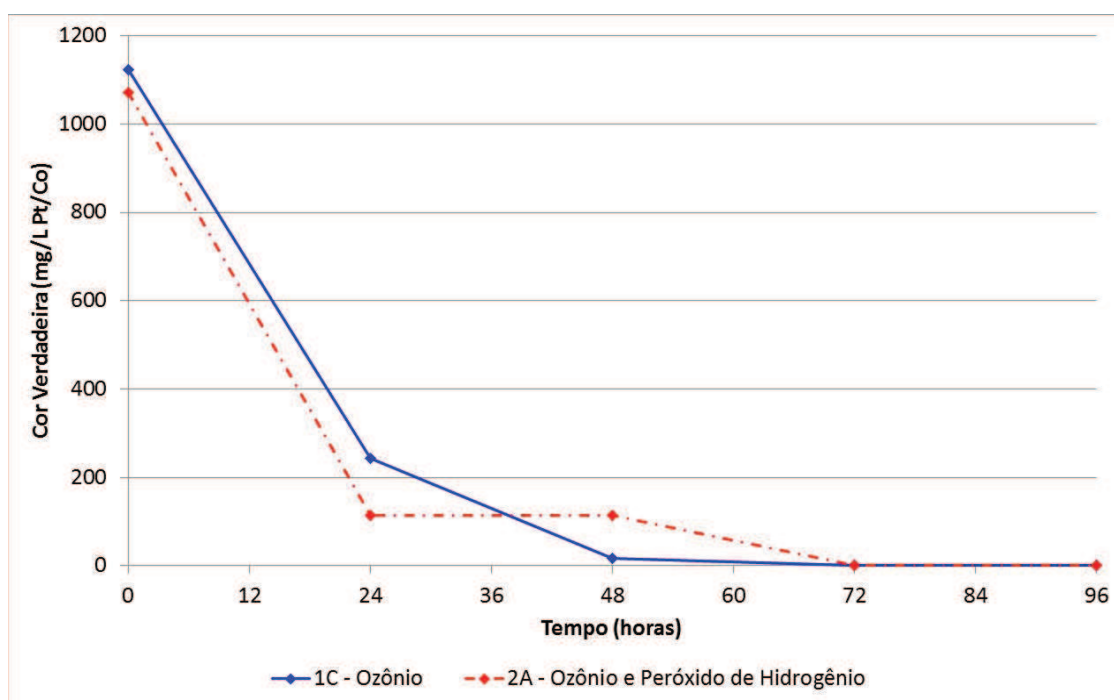


Figura 17 – Comportamento da Cor Verdadeira durante os ensaios do Grupo 4

Na Figura 17 pode-se observar que o ensaio 1C, que utilizou somente ozônio como agente oxidante, teve comportamento similar ao ensaio 2A, que utilizou ozônio e peróxido de hidrogênio. Não foi detectado peróxido de hidrogênio residual no ensaio 2A (coleta realizada 24h após a adição de  $H_2O_2$ ). Como dito anteriormente, isso se deve ;a reação do peróxido de hidrogênio com o ozônio ter ocorrido nas primeiras horas de tratamento, sendo os radicais hidroxila formados reponsáveis pela maior remoção de cor verdadeira às 24h de tratamento. Dessa forma, embora não houvesse

mais peróxido de hidrogênio neste tempo de amostragem, o peróxido de hidrogênio potencializou a formação de radicais hidroxila no processo de ozonização no início do tratamento causando maior remoção de cor em 24h de tratamento.

Observa-se ainda na Figura 17, que após 72h de ozonização chegou-se a 100% de eficiência de remoção de cor verdadeira em ambos os ensaios (cor verdadeira de 0 mg/L Pt/Co). É importante lembrar que o lixiviado utilizado nestes ensaios se tratava de lixiviado diluído, coletado em período de chuvas intensas. Assim como nos ensaios do Grupo 3, a maior remoção de cor verdadeira ocorreu nas primeiras 24h de tratamento. O pH permaneceu constante durante os ensaios. Os resultados de cor verdadeira dos ensaios do Grupo 4 são apresentados na Tabela 21.

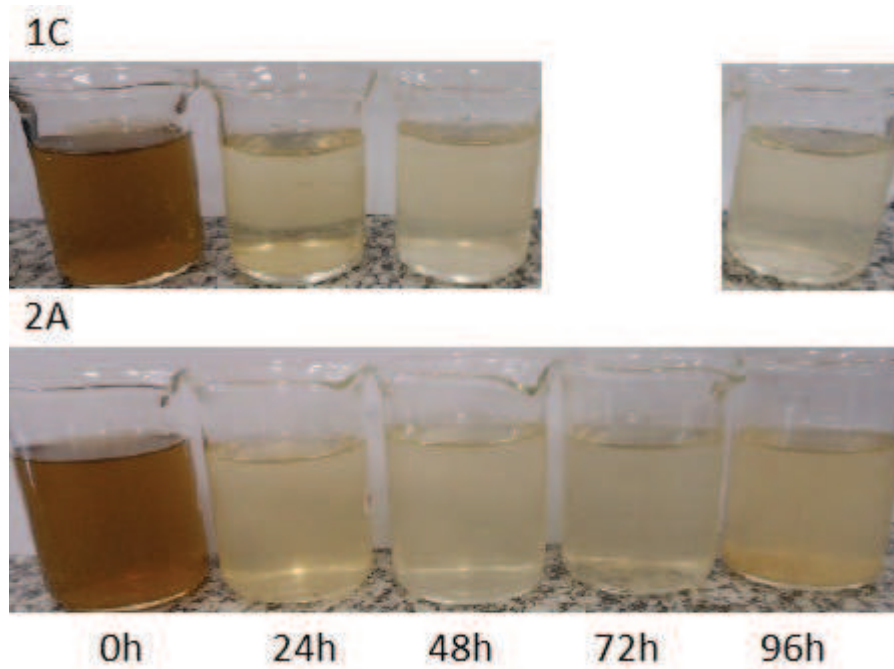
**Tabela 21 – Resultados de cor verdadeira (mg/L Pt/Co) dos ensaios do Grupo 4**

Tempo (h)	1C - Ozônio	2A - Ozônio e Peróxido de Hidrogênio	Média	Desvio Padrão	CV
0	1.123	1.072	1.098	36	3%
24	242	114	178	91	51%
48	17	115	66	70	106%
72	0	0	0	0	0%
96	0	0	0	0	0%

CV: Coeficiente de variação (CV=DP/M)

Pode-se observar na Tabela 21, como já dito anteriormente, que ao final dos ensaios do Grupo 4 (t=96h) chegou-se a cor verdadeira de 0 mg/L Pt/Co. Nessas condições, o lixiviado tratado poderia ser lançado no meio ambiente sem alterar a coloração de corpos hídricos de qualquer classificação. A Figura 18 apresenta imagem de amostras coletadas ao longo dos dois ensaios, para visualização da cor aparente.





**Figura 18 - Amostras de cor aparente coletadas ao longo dos ensaios do Grupo 4**

Observa-se na Figura 18 que o lixiviado apresentava coloração marrom-alaranjada no início dos ensaios e não a coloração preta característica de lixiviado de aterro sanitário. Em 24h de tratamento o lixiviado já se mostrava bastante claro. A Figura 19 apresenta gráfico das médias de cor verdadeira, DQO e turbidez durante 96h de ensaio.

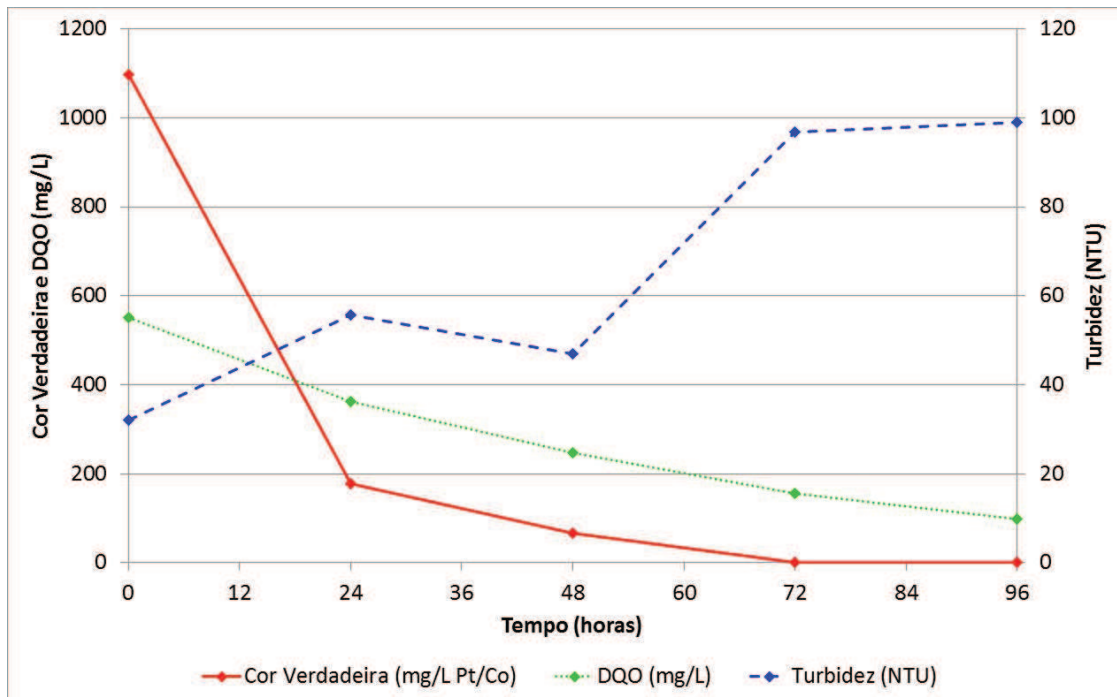


Figura 19 - Comportamento da cor verdadeira, DQO e turbidez durante os ensaios do Grupo 4

Na Figura 19 observa-se que a remoção de cor verdadeira é mais expressiva do que a de DQO, como foi observado anteriormente para os demais grupos de ensaios. O aumento de turbidez ao longo das 96h de tratamento pode ter ocorrido por haver mais sólidos suspensos no lixiviado coletado durante o período de chuvas. Essas partículas carregadas pela chuva para o lixiviado podem ter se fragmentado durante o tratamento aumentando a turbidez. Na Figura 20, visualiza-se a cor aparente e verdadeira do lixiviado coletado após 96h de ozonização no ensaio 1C.

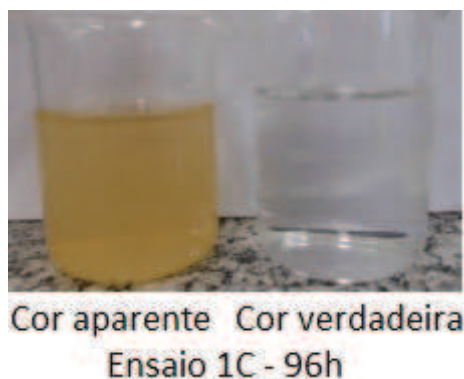


Figura 20 – Cor aparente e verdadeira do lixiviado tratado no ensaio 1C após 96h de tratamento

Pode-se observar na Figura 20 que a amostra estava bastante turva após 96h de ensaio. Visualiza-se também a amostra com cor verdadeira de 0 mg/L Pt/Co.

A Análise de variância – ANOVA de fator único foi realizada com o objetivo de averiguar se as médias de cor verdadeira dos lixiviados do ensaio 1C e 2A podem ser consideradas iguais no início e ao fim do tratamento no sistema POA. A Tabela 22 apresenta resultados da ANOVA para as médias de cor verdadeira do lixiviado dos dois ensaios antes do tratamento (t=0).

**Tabela 22 - ANOVA cor verdadeira no tempo 0h dos ensaios do Grupo 4**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3947,535	1	3947,535	0,294381	0,616243	7,708647
Dentro dos grupos	53638,53	4	13409,63			
Total	57586,07	5				

Observa-se na Tabela 22 que F é menor que F crítico. Logo, não rejeita-se hipótese nula. Portanto, a nível de significância de 0,05, não há evidências de diferenças significativas entre os lixiviados (t=0) utilizados nos ensaios 1C e 2A. No tempo 96h os resultados de cor verdadeira (em triplicata) foram todos iguais para os dois ensaios (0 mg/L Pt/Co). A Tabela 23 apresenta resultados da ANOVA para as médias de cor verdadeira do lixiviado dos dois ensaios no t=24.

**Tabela 23 - ANOVA cor verdadeira no tempo 24h dos ensaios do Grupo 4**

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	24599,0454	1	24599,05	935,5674	6,81E-06	7,708647
Dentro dos grupos	105,1727333	4	26,29318			
Total	24704,21813	5				

Observa-se na Tabela 23 que F é maior que F crítico. Portanto, há nível de significância de 0,05 rejeita-se a hipótese de nulidade. Sendo assim, há evidências de diferença significativa entre as médias dos dois ensaios. O peróxido de hidrogênio pode

ter sido responsável pela maior remoção de cor verdadeira do lixiviado no t=24h de tratamento.

### 5.2.5 Avaliação estatística geral dos grupos de cor

O Quadro 5 apresenta resumo dos resultados das análises de variância de fator único apresentadas durante a discussão dos resultados de remoção de cor. Os ensaios considerados “similares” são os que possuem lixiviado de cor verdadeira semelhante no tempo de amostragem avaliado. Quando a ANOVA considera como “diferentes” os ensaios do teste, significa que pelo menos um par de ensaios do grupo apresentou cor verdadeira diferente. É importante lembrar que os ensaios foram realizados com nível de significância de 0,05 (95% de confiança).

**Quadro 5 – Resumo dos resultados das ANOVAs de fator único**

<b>Ensaio</b>	<b>Grupo</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Resultado</b>
1A, 1B e 4B	1	96	Diferentes
3A, 3B, 3C e 4A	2	0	Diferentes
3B, 3C e 4A	2	0	Similares
3B e 3C	2	96	Diferentes
3B e 4A	2	96	Similares
3C e 4A	2	96	Similares
3B e 4A	2	24	Diferentes
3C e 4A	2	24	Diferentes
3B e 3C	2	24	Diferentes
2B, 2C e 4C	3	0	Diferentes
2C e 4C	3	0	Similares
2C e 4C	3	96	Diferentes
1C e 2A	4	0	Similares
1C e 2A	4	24	Diferentes

Para avaliar a diferença entre os agentes oxidantes empregados, entre os grupos de cor e verificar se houve influência dos grupos de cor no efeito do oxidante, foi realizada análise de variância de dois fatores com medidas repetidas utilizando os

dados de cor verdadeira de todos os ensaios e tempos de amostragem. O resultado da ANOVA de dois fatores é apresentado no Quadro 6.

**Quadro 6 – ANOVA de dois fatores com medidas repetidas: Grupos de cor verdadeira e agente oxidante**

**Testes de Efeitos Entre Variáveis**

Medida: Cor verdadeira

Variável Transformada: Média

Fonte	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Média dos Quadrados	F	Sig.
Intercepção	278170128,634	1	278170128,634	3504,514	,000
Grupos cor	111652994,461	3	37217664,820	468,885	,000
Agente oxidante	14014709,472	1	14014709,472	176,564	,000
Grupos cor * Agente oxidante	23836102,143	2	11918051,072	150,149	,000
Erro	396874,100	5	79374,820		

Observa-se no Quadro 6, que o valor de “Sig” é “0,000” para as variáveis Grupos cor, Agente oxidante e Grupos cor\*Agente oxidante. Se o valor de “Sig” (valor p) é menor que 0,05 (nível de significância adotado) há diferença significativa entre as variáveis avaliadas. Quanto mais perto de “0” mais significativo o resultado. Portanto, ao nível de significância de 0,05, pode-se afirmar que houve diferença entre os grupos de cor estudados, entre os agentes oxidantes (ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio) e houve diferença no efeito dos agentes oxidantes sobre diferentes grupos de cor. Sendo assim, conforme a análise estatística realizada, tanto a concentração inicial de cor quanto o oxidante empregado tiveram influência no resultado do tratamento. Dessa forma, os ensaios com adição de peróxido obtiveram maior eficiência na remoção de cor em relação aos ensaios que utilizaram somente o ozônio e eficiência ainda maior em ensaios que trataram lixiviados com cor verdadeira inicial inferior.

### 5.3 DESINFECÇÃO

Como dito anteriormente, a desinfecção do lixiviado foi avaliada nos ensaios 3A, 3B, 1C, 2A e 2B. O Quadro 7 apresenta os resultados de coliformes termotolerantes obtidos nestes ensaios e taxas e eficiências de remoção obtidas após 24h

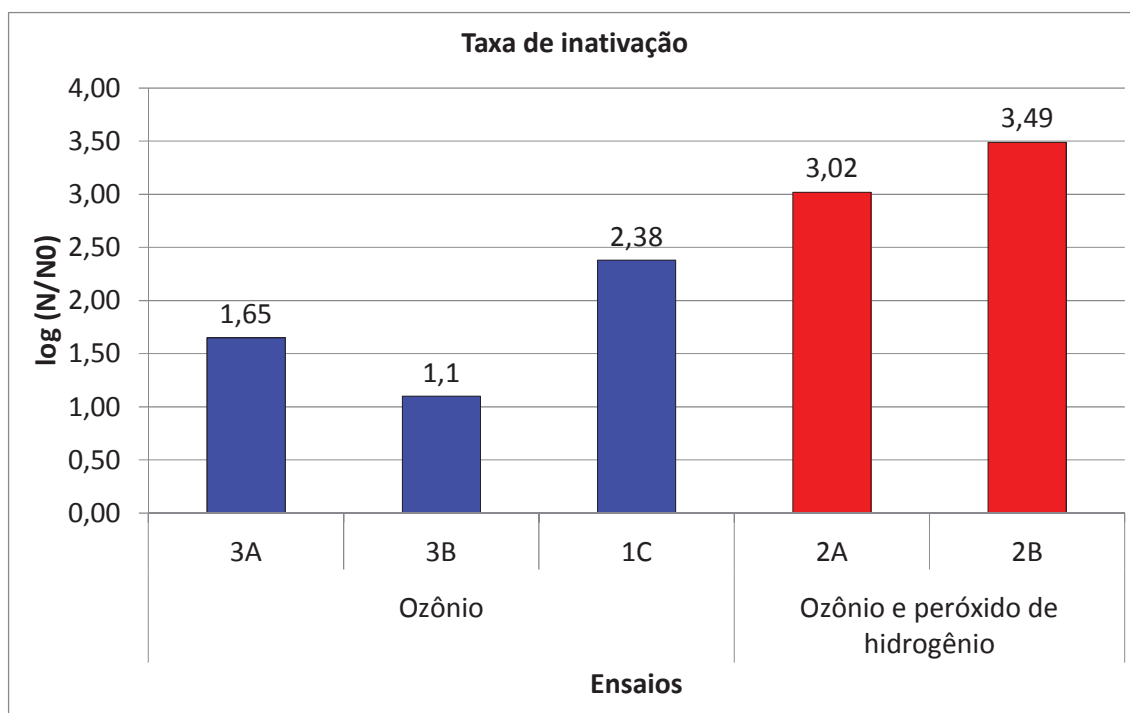
e 96h de tratamento. Para o cálculo da eficiência de remoção e taxa de inativação, os resultados registrados como “< 1, < 25 e < 100” foram considerados como “0”.

**Quadro 7 - Resultados de coliformes termotolerantes ao longo dos ensaios para avaliação da desinfecção**

Tempo de tratamento no sistema POA (horas)	Coliformes termotolerantes NMP/100mL				
	Ozônio			Ozônio e peróxido de hidrogênio	
	3A	3B	1C	2A	2B
0	1,21E+05	7,83E+02	3,63E+05	1,69E+05	3,14E+03
3	1,99E+05	6,23E+02	3,63E+05	nr	1,50E+02
6	1,55E+05	2,50E+02	3,63E+05	nr	< 100
9	3,99E+04	2,03E+02	3,23E+05	nr	< 100
24	2,73E+03	6,25E+01	1,51E+03	1,63E+02	< 25
Taxa de inativação $\log_{10}$ (N/N0) em 24h	1,65	1,1	2,38	3,02	3,49
Eficiência de remoção em 24h	99,7%	92,0%	99,6%	99,9%	100,0%
48	5,00E+01	< 25	3,60E+02	< 25	< 25
72	< 25	< 25	2,33E+02	< 1	< 1
96	nr	< 1	3,08E+01	nr	nr
Taxa de inativação $\log_{10}$ (N/N0) final	5,08	2,89	4,07	5,22	3,49
Eficiência de remoção final	100,0%	100,0%	99,9%	100,0%	100,0%

Taxa de inativação:  $\log_{10}$  (N/N0); N: número de micro-organismos no tempo em que se deseja calcular a taxa de inativação; N0: número de microorganismo no tempo 0.

Observa-se no Quadro 7 que os tratamentos obtiveram alta taxa de inativação e eficiência de remoção em 24h de ensaio, sendo assim desnecessária a continuação do tratamento após esse período. Can e Çakir (2010), tratando 15 L de esgoto sanitário em sistema POA operando com TDH de 25 min, observaram que a desinfecção completa do efluente ocorreu em 15 min de tratamento. Aos 25 min de tratamento a matéria orgânica ainda apresentava tendência de diminuição. Sendo assim, como no presente trabalho, a desinfecção ocorreu na presença de matéria orgânica. A Figura 21 apresenta gráfico com a taxa de inativação dos 5 ensaios em 24h.



**Figura 21 – Taxa de inativação  $\log(N/N_0)$  de coliformes termotolerantes nos ensaios realizados**

É possível observar na Figura 21, que os ensaios 2A e 2B (com adição de peróxido de hidrogênio) foram os que apresentaram maior taxa de inativação em 24h. Cho e Yoon (2006) também observaram maior inativação da bactéria *Bacillus subtilis* em tratamento com  $O_3$  e  $H_2O_2$ . Já os resultados de Can e Çakir (2010) diferem dos obtidos no presente trabalho (embora estudando esgoto e não lixiviado). Os pesquisadores obtiveram maior eficiência na desinfecção de esgoto sanitário utilizando somente ozônio do que ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio, fato que é atribuído à diminuição significativa do ozônio dissolvido devido a adição do  $H_2O_2$ .

O Quadro 8 apresenta os resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez dos ensaios 3A, 3B e 1C, realizados utilizando somente ozônio como agente oxidante.

Quadro 8 – Resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez nos ensaios utilizando somente ozônio

Tempo (horas)	Ensaio								
	3A			3B			1C		
	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)
0	1,21E+05	3.150,0	33,8	7,83E+02	3.160,0	33,8	3,63E+05	686	45,7
24	2,73E+03	2.822,3	152	6,25E+01	2.931,3	121	1,51E+03	433	65,3
48	5,00E+01	2.362,3	69	< 25	2.278,3	54	3,60E+02	270	54,7
72	< 25	2.139,0	26,9	< 25	1.893,9	22,8	2,33E+02	163	157,0
96	nr	1.878,7	21,5	< 1	1.653,1	27,3	3,08E+01	85	117,3

nr: Análise não realizada



É possível observar no Quadro 8 que os ensaios 3A e 3B iniciaram com DQO elevada, o que não impediu que a desinfecção do lixiviado ocorresse. Embora o ensaio 1C, de DQO inferior, tenha obtido maior taxa de inativação (Quadro 6), este ensaio teve eficiência de remoção similar a do ensaio 3A. É importante ressaltar que o ensaio 1C, iniciou com maior NMP de coliformes termotolerantes. A turbidez do lixiviado também não representou impedimento para a desinfecção do lixiviado. O Quadro 9 apresenta resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez para os ensaios realizados com ozônio e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes.

**Quadro 9 – Resultados de coliformes termotolerantes, DQO e turbidez nos ensaios utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio**

Tempo (horas)	Ensaio					
	2A			2B		
	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	DQO (mg/L)	Turbidez (NTU)
0	1,69E+05	416	18,4	3,14E+03	1.844,5	50,6
24	1,63E+02	293	46,2	< 25	1.324,0	31,5
48	< 25	223	39,2	< 25	1.067,0	7,2
72	< 1	149	36,5	< 1	905,0	7,8
96	Nr	110	80,7	nr	789,0	4,8

nr: Análise não realizada

Observa-se no Quadro 9, que a DQO e turbidez presentes no lixiviado tratado nos ensaios 2A e 2B não impediram que a desinfecção do lixiviado ocorresse. No ensaio 2B, a eliminação de coliformes termotolerantes ocorreu de forma mais rápida em relação ao ensaio 2A, provavelmente pelo NMP de coliformes termotolerantes ser inferior no início do ensaio.

Embora a quantidade limitada de ensaios realizados para avaliação da desinfecção do lixiviado por POA tenha impedido a realização de análises estatísticas para comparação do desempenho dos agentes oxidantes, a partir dos resultados obtidos neste trabalho foi observada maior taxa de inativação de coliformes termotolerantes nos ensaios que utilizaram ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio.



## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho verificou-se alta variabilidade da composição dos lixiviados coletados no aterro sanitário. Dessa forma, optou-se por apresentar os resultados por faixas de concentração de cor verdadeira, formando grupos com diferentes concentrações iniciais e comparando-os quanto ao seu comportamento.

Os ensaios do Grupo 1 (com lixiviados de cor verdadeira inicial de 10000 a 13000 mg/L Pt/Co) que utilizaram somente ozônio como agente oxidante apresentaram eficiência expressiva de remoção de cor ao longo de 96h de tratamento. No ensaio deste grupo realizado com  $O_3+H_2O_2$  a maior remoção de cor acontece nas primeiras 48h de tratamento. No grupo 2 (7500 a 8500 mg/L Pt/Co de cor verdadeira) a maior remoção de cor verdadeira ocorreu nas primeiras 48h de tratamento. O ensaio do Grupo 2 realizado com  $O_3+H_2O_2$  apresentou valores consideravelmente inferiores de cor verdadeira após 24h de ensaio (inferior cerca de 1500 mg/L Pt/Co em relação aos demais ensaios deste grupo).

Observando os resultados do Grupo 3 (3500 a 4500 mg/L Pt/Co de cor verdadeira) em que todos os ensaios foram realizados com  $O_3+H_2O_2$ , nota-se que a remoção mais expressiva de cor verdadeira ocorreu nas primeiras 24h de tratamento. Assim como no Grupo 3, nos ensaios do Grupo 4 (1050 a 1150 mg/L Pt/Co de cor verdadeira) observou-se que a remoção mais expressiva de cor verdadeira ocorreu na primeiras 24h de tratamento. No ensaio com  $O_3+H_2O_2$  a eficiência de remoção neste tempo de amostragem foi superior ao ensaio utilizando somente ozônio. Ambos os ensaios chegaram ao final do tratamento a cor verdadeira de 0 mg/L Pt/Co.

Ao analisar de forma geral os quatro Grupos de cor, foi observado que quanto menor a concentração inicial de cor verdadeira, mais rápida é sua remoção. Por meio da realização de ANOVA de dois fatores com medidas repetidas constatou-se que houve diferença entre os agentes oxidantes empregados, entre os Grupos de cor e no efeito dos agentes oxidantes nos Grupos de cor.

O sistema POA utilizando somente ozônio apresentou eficiência satisfatória na remoção de cor de lixiviado de aterro sanitário para todas as faixas de concentrações de cor verdadeira estudadas. Nos ensaios realizados neste trabalho, os tratamentos com

500 mg/L e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio obtiveram resultados similares aos que utilizaram somente ozônio quanto a eficiência de remoção de cor em 96h de tratamento. Porém a adição de peróxido de hidrogênio no início dos ensaios potencializou a formação de radicais hidroxila aumentando a eficiência de remoção de cor verdadeira nas primeiras horas de tratamento.

Na desinfecção do lixiviado, os tratamentos com ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio apresentaram eficiência satisfatória na remoção de coliformes termotolerantes em 24h de ensaio. As maiores taxas de inativação e eficiências de remoção de coliformes termotolerantes foram para os ensaios que utilizaram ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio. Entretanto, não foi possível realizar análise estatística dos resultados de coliformes termotolerantes em função do pequeno número de ensaios. A matéria orgânica e turbidez presentes no lixiviado não restringiram a desinfecção, já que esta ocorreu antes que houvesse remoção de turbidez ou remoção expressiva de matéria orgânica.

Por fim, com base nos dados obtidos a partir dos ensaios realizados, recomenda-se a utilização de ozônio em combinação com peróxido de hidrogênio para tratamento de lixiviado de aterro sanitário estabilizado. Embora os tratamentos utilizando somente ozônio tenham obtido eficiência satisfatória na remoção de cor e na inativação de coliformes termotolerantes, a adição de peróxido de hidrogênio potencializou a geração de radicais hidroxila nas primeiras horas de tratamento aumentando consideravelmente a remoção de cor verdadeira em 24h de tratamento.

Ressalta-se a importância do trabalho realizado ser em escala piloto, tratando um volume útil de 460L, pois os trabalhos encontrados na literatura sobre tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo de ozonização foram realizados em escala de laboratório. Para trabalhos futuros, recomenda-se:

- tratamento de lixiviado por ozonização em escala real;
- avaliação da remoção de cor verdadeira nas primeiras horas de tratamento após a adição de peróxido de hidrogênio;
- medição do ozônio no meio líquido durante a realização dos ensaios;

- avaliação de tratamento utilizando maiores concentrações de peróxido de hidrogênio e ozônio, visando a obtenção de eficiências de remoção de cor com menor TDH;
- e avaliação da desinfecção em unidade POA no aterro sanitário visando minimizar interferências nos ensaios devido ao transporte e armazenamento do lixiviado de aterro sanitário.



## 7 REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8419 – Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos, 7 páginas, Rio de Janeiro, 1992.

AMORIM, Ariuska Karla Barbosa; LANGE, Liséte Celina; JUCÁ, José Fernando Thomé; MOREIRA, Fernando Augusto; MORAVIA, Wagner Guadagnin; MORETTO, Mercia Regina Domingues; SILVA, Fabrícia Maria Santana; LINS, Eduardo Antônio Maia. Cap. 4: Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de fenton. In: GOMES, Luciana Paulo. **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. PROSAB 5 - Tema 3, v. 5, Rio de Janeiro: ABES, 2009.

APHA, American public health association. **Standard methods for the examination of water and waste water**, 19th ed., Washington, 1995.

ASHBOLT, Nicholas J. GRABOW, Willie O. K. SNOZZI, Mario. **Cap. 13: Indicators of microbial water quality**. In: WHO, World Health Organization. **Water Quality: Guidelines, Standards and Health**. Editores: Lorna Fewtrell e Jamie Bartram. Editora: IWA Publishing, Londres, 2001.

BILA, Daniele M; MONTALVÃO, Filipe A; SILVA, Alessandra C; DEZOTTI, Márcia. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, B117, 2005, p. 235–242.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA nº357**, março de 2005.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA nº430**, maio de 2011.

CAN, Zehra Semra; ÇAKIR, Emel. Treatability of Organic Constituents in the Paşaköy Wastewater Treatment Plant Effluent by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. Volume 32, Issue 3, p. 209-214, 2010.

CASTRILLÓN, L; FERNÁNDEZ-NAVA, Y; ULMANU, M; ANGER, I; MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. **Waste Management**, nº30, p. 228–235, 2010.

CHENG, L. H. Bi, X. J. JIANG, T. T. LIU, C. Q. Effect of Ozone Enhanced Flocculation on the Treatment of Secondary Effluent. International Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2011). **Procedia Environmental Sciences**, 10, 555 – 560, 2011.

CHO, Min; YOON, Jeyong. Enhanced Bactericidal Effect of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Followed by Cl<sub>2</sub>. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, p.335-340, 2006.

COELHO, Alessandra Diniz. **Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização**. Tese: Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

CORTEZ, Susana; TEIXEIRA, Pilar; OLIVEIRA, Rosário; MOTA, Manuel. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. n° 182, pág. 730–734, 2010.

CROXEN, Matthew A. FINLAY, B. Brett. Molecular mechanisms of *Escherichia coli* pathogenicity. **Nature Journal**. v.8, p. 26-38, jan, 2010.

EHRIG, Hans-jürgen; ROBINSON, Howard. Landfilling: Leachate Treatment. In: CHRISTENSEN, Thomas H. **Solid Waste Technology & Management**. Blackwell Publishing, 2011. p. 858-897.

EPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection**. Washington, 1999.

E.P.C itd. Environmental Protection Company. <<http://www.epc-tec.com/?CategoryID=162&ArticleID=157&sng=1>> acessado em 24 de Outubro de 2011.

GERBA, Charles P; TAMIMIL, Akrum H; PETTIGREW, Charles; WEISBROD, Anne V; RAJAGOPALAN, Vijay. Sources of microbial pathogens in municipal solid waste landfills in the United States of America. **Waste Management & Research**. 0734242X10397968, first published on March 7, 2011 doi:10.1177/0734242X10397968

GLAZER, Alexander N.; NIKAIIDŌ, Hiroshi. **Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology, Second Edition**. New York: Cambridge University Press, 2007. 554 p.

GOMES, Luciana Paulo; LANGE, Lisete Celina; JUCÁ, José Fernando Thomé; FERNANDES, Fernando; SILVA, Sandra Márcia Pereira da. Cap. 3: Processos e monitoramento da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JÚNIOR, Armando Borges de. **Tratamento recuperação e disposição integrados de resíduos urbanos, com ênfase na proteção dos corpos d'água**. PROSAB 5. Rio de Janeiro: Abes, 2006. p. 65-107.

GOOGLE EARTH. Versão 6. Disponível em: <<http://earth.google.com/intl/pt/>>. Acesso em: 27 de agosto de 2012.



GREGHI, Simone de Queiróz. **Avaliação de eficiência de métodos rápidos usados para detecção de coliformes totais e coliformes fecais em amostras de água, em comparação com a técnica de fermentação em tubos múltiplos.** Dissertação: Mestrado. Programa de Pós Graduação em Alimentos e Nutrição, Área de ciências de alimentos. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

GUIMARÃES, José Roberto; ALMEIDA, Ronaldo Leite Júnior; MANIERO, Milena Guedes; FADINI, Pedro Sérgio. Ozonização em meio básico para a redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 15, n. 1, p. 93-98, 2010.

HUNT, Nimrata K.; MARINÃS, Benito J. Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: chemical and inactivation kinetics. **Water Research**. vol. 33, nº. 11, p. 2633-2641, 1999.

IDEXX Laboratories. **Colilert Procedimiento.** Disponível em: <[http://al.idexx.com/html/es\\_es/water/water-testing-solutions.html](http://al.idexx.com/html/es_es/water/water-testing-solutions.html)> Acesso em: 13 de Janeiro de 2013.

JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.. **Vogel - Análise Química Quantitativa**, quinta edição; Editora LTC, Rio de Janeiro, 1992.

KANG, Ki-Hoon; SHIN, Hyun Sang; PARK, Heekyung. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, vol. 36, p. 4023–4032, 2002.

KULIKOWSKA, Dorota; KLIMIUK, Ewa. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, 99, p. 5981–5985, 2008.

KODAKA, H. MIZUOCHI, S. SAITO, M. MATSUOKA, H. Evaluation of a new medium for the enumeration of total coliforms and *Escherichia coli* in Japanese surface waters. **Journal of Applied Microbiology**, p. 1112–1118, n. 104, 2008.

KURNIAWAN, Tonni Augustiono; LO, Waihung; CHAN, G; SILLANPÄÄ, Mika E. T. Biological processes for treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Monitoring**, vol. 12, p. 2032–2047, 2010.

LABAS, Marisol D; ZALAZAR, Cristina S; BRANDI, Rodolfo J; CASSANO, Alberto E. Reaction kinetics of bacteria disinfection employing hydrogen peroxide. **Biochemical Engineering Journal**, 38, 2008, p. 78–87.

LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos do. Cap. 2: **Geração e Características do Lixiviado.** In: GOMES, Luciana Paulo. Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. PROSAB 5 - Tema 3, v. 5, Rio de Janeiro: ABES, 2009.

LANGE, Liséte Celina; ALVES, Juliana Felisberto; AMARAL, Miriam Cristina Santos. MELO JÚNIOR, Wilson Rodrigues de. Tratamento de lixiviado de aterro

sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p.175-183, 2006.

LI, Wei; ZHOU, Qixing; HUA, Tao. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Process: A Review. **International journal of chemical engineering**. 10 p, 2010.

LOURENÇÃO, Juliana. **Avaliação da Resistência de Microorganismos Patogênicos à Desinfecção Sequencial com Ozônio-Radiação**, Ultravioleta e Cloro-Radiação Ultravioleta. Dissertação: Mestrado. Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

MARAÑÓN, E. CASTRILLÓN, L. FERNÁNDEZ-NAVA, Y. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. **Waste Management & Research**, v. 28, p. 731-737, 2010.

MARTINS, Cláudia Lavina; CASTILHOS JÚNIOR, Armando Borges de; COSTA, Rejane Helena Ribeiro. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.4, p. 401-410, 2010.

MEDEIROS, Daniel Reis. **Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Ozônio**. Tese: Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de concentração Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.

MORAIS, Josmaria Lopes de; ZAMORA, Patricio Peralta. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal Of Hazardous Materials**, p.181-186, 2005.

OLLER, Isabel; MALATO, Sixto; SÁNCHEZ-PÉREZ, José A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of total environment**, 2010.

PASQUALINI, Liana Notari. **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviados de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEREIRA, Renata de Oliveira. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft**. Dissertação: Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

PEKÁREK, S. DC corona discharge ozone production enhanced by magnetic field. **The european physical journal D**. v. 56, pag 91 – 98, 2010.

PREETHI, V; KALYANI; K. S. Parama; IYAPPAN, K; SRINIVASAKANNAN, C; BALASUBRAMANIAN, N; VEDARAMAN, N. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 150–154, 2009.

PRIMO, Oscar; RIVEIRO, María J.; ORTIZ, Immaculada. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal Of Hazardous Materials**. n. 153, p.834-842, 2008.

REES, Paula L. Sturdevant; LONG, Sharon C; BAKER, Rebecca. **Development of Event-Based Pathogen Monitoring Strategies for Watersheds**. Awwa Research Foundation, p.10, 2006.

RENOU, S; GIVAUDAN, J.G; POULAIN, S; DIRASSOUYAN, F; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, nº 150, p. 468–493, 2008.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA 128**, Novembro de 2006.

RODRIGUES, Flávia Simões Ferreira. **Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton como Pré-Tratamento de Chorume com os Objetivos de Redução da Toxicidade e do Impacto no Processo Biológico**. Dissertação: Mestrado. Programa de Engenharia Civil, Área de Recursos Hídricos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, Patricia Kelly Dos. **Degradação do corante têxtil vermelho GRLX 220 com ozônio gerado eletroquimicamente**. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SCHNEIDER, Diego Fernando. **Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos de São Leopoldo-RS**. Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Ambiental. Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Luterana do Brasil. Canoas, 2012.

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

SILVA, Gustavo Henrique Ribeiro da. **Formação de aldeídos e triálometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. 401 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SILVEIRA, Isabel Cristina Telles. **Cloro e ozônio aplicados à desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em *Daphnia Similis***. Tese: Doutorado. Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

SIQUEIRA, Amanda Keller. **Fatores de Virulência em Linhagens de Escherichia coli Isoladas de Infecção de Trato Urinário, Piometra e Fezes de Cães**. Dissertação: Mestrado. Pós Graduação em Medicina Veterinária, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Estadual Paulista. Bocatú, 2006.

SL AMBIENTAL. **Procedimento PTOSGI 37**, 2011.

SOUZA, Janete Beber de. DANIEL, Luiz Antonio. Inativação dos microrganismos indicadores Escherichia coli, colifagos e Clostridium perfringens empregando ozônio. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**. v. 4, nº. 2 Maio/Ago, 2008.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos oxidativo avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático, vol. 3, Campinas, 2004.

TIZAOUI, Chedly; BOUSELMI, Latifa; MANSOURI, Loubna; GHRABI, Ahmed; Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Harzardous materials**, n 140, p. 316-324, 2007.

TRIPATHI, Smriti; TRIPATHI, Devendra Mani; TRIPATHI, B. D. Removal of organic content and color from secondary treated wastewater in reference with toxic potential of ozone during ozonation. **Hydrology Current Research**, vol. 2, 2011.

WANG, F.; EL-DIN, M. Gamal; SMITH, D. W. Oxidation of aged raw landfill leachate with O<sub>3</sub> only and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment efficiency and molecular size distribution analysis. **Ozone: Science And Engineering**, v. 26, p.287-298, 2004.

WISZNIOWSKI, J; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill Leachate treatment methods: A review. **Environ Chem Lett**. 4: 51-61, 2006.

WU, Jerry J; WU, Chih-Chao; MA, Hong-Wen; CHANG, Chia-Chi. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, 54, pag. 997-1003, 2004.

ZHANG, Wenyi; YANG, Shiyong; NIU, Rui; SHAO, Xueting; SHAN, Liang; YANG, Xin; WANG, Ping. Microwave-assisted COD removal from landfill leachate by hydrogen peroxide, peroxymonosulfate and persulfate. **4<sup>th</sup> International Conference on Bioinformatics e biomedical engineering (ICBBE)**, Chengdu, 2010.

ZOUBOULIS, Anastasios I.; CHAI, Xiao-li; KATSOYIANNIS, Ioannis A.. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal Of Environmental Management**, n. 70, p.35-41, 2004.

## APÊNDICE A – RESULTADOS DE CADA ENSAIO REALIZADO

Ensaio	Tempo (h)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Cor verdadeira (mg/L Pt/Co)	Turbidez (Ntu)	pH	DQO (mg/L)	Coliformes totais (NMP/100mL)	Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)
<b>1A</b>	0	14.163,2	12.364,8	47,2	8,6	4.127,3	nr	nr
	24	11.209,9	9.531,1	158,3	8,5	3.704,0	nr	nr
	48	6.438,0	5.254,8	197,3	8,6	3.600,7	nr	nr
	72	2.484,8	2.492,2	91,0	8,6	3.150,0	nr	nr
	96	1.094,7	1.025,3	25,6	8,7	2.780,3	nr	nr
<b>1B</b>	0	13.958,5	12.856,6	45,9	8,8	4.769,4	nr	nr
	24	11.251,4	10.412,1	109,7	8,7	4.314,5	nr	nr
	48	6.615,4	5.506,6	161,0	8,7	4.133,2	nr	nr
	72	3.466,5	2.838,9	111,7	8,7	3.644,8	nr	nr
	96	1.209,1	675,6	46,6	8,7	2.383,3	nr	nr
<b>4B</b>	0	10.574,0	10.110,0	69,0	9,5	2.885,0	7,58E+02	<100
	3	8.653,0	8.166,0	67,0	9,5	2.644,0	nr	nr
	6	7.871,0	7.383,0	58,0	9,4	2.621,0	nr	nr
	9	7.139,0	6.831,0	63,0	9,4	2.530,0	nr	nr
	24	3.524,0	2.899,0	73,0	9,2	2.459,0	nr	nr
	48	931,0	765,0	22,0	9,0	1.946,0	nr	nr
	72	329,0	311,0	7,0	9,1	1.673,0	nr	nr
	96	173,0	169,0	4,0	9,1	1.483,0	nr	nr

Continua...

<b>3A</b>	0	9.131	7.544	33,8	9,1	3.149,7	> 2,42E+05	1,99E+05
	3	nr	nr	nr	nr	nr	2,42E+05	1,99E+05
	6	nr	nr	nr	nr	nr	2,42E+05	1,55E+05
	9	nr	nr	nr	nr	nr	9,12E+04	3,99E+04
	12	nr	nr	nr	nr	nr	4,30E+04	2,65E+04
	24	5.448,3	4.720,7	152	9,0	2.822,3	8,41E+03	2,73E+03
	48	996,2	468	69	9,0	2.362,3	7,50E+01	5,00E+01
	72	744,7	494,3	26,9	9,1	2.139	2,50E+01	< 2,50+01
	96	455,9	279,6	21,5	9,1	1.878,7	nr	nr
<b>3B</b>	0	9403,9	7973,8	33,8	9,1	3.159,6	1,49E+04	7,83E+02
	3	nr	nr	nr	nr	nr	6,43E+03	6,23E+02
	6	nr	nr	nr	nr	nr	1,08E+04	2,50E+02
	9	nr	nr	nr	nr	nr	1,91E+03	2,03E+02
	24	5.475,5	4.539	121	9,0	2.931,3	1,59E+03	6,25E+01
	48	1.172,6	1.274,6	54	9,0	2.278,3	< 2,50+01	< 2,50+01
	72	569	405,1	22,8	9,1	1.893,9	< 1,00+00	< 1,00+00
	96	443,4	238,7	27,3	9,1	1.653,1	< 1,00+00	< 1,00+00
<b>3C</b>	0	8.850,1	7.997,2	44,6	9,2	2.885,7	nr	nr
	24	4.731,6	4.368,8	88	9,1	2.708	nr	nr
	48	1.009,1	618,3	31,7	9,0	2.211	nr	nr
	72	382,7	341,3	10	9,1	1.882,3	nr	nr
	96	194,6	166,2	6,8	9,1	1.685,7	nr	nr

Continua...

<b>4A</b>	0	9701	8322	52	9,3	3014	<25	<25
	24	3343	3100	110	9,2	2628	nr	nr
	48	1036	706	43	9,1	2156	nr	nr
	72	546	370	25	9,1	1892	nr	nr
	96	366	216	21	9,1	1666	nr	nr
<b>2B</b>	0	4882,3	3776	50,6	8,43	1845	1,32E+04	3,14E+03
	3	nr	nr	nr	nr	nr	3,00E+02	1,50E+02
	6	nr	nr	nr	nr	nr	2,00E+02	< 100
	9	nr	nr	nr	nr	nr	<100	<100
	24	901	647,5	31,5	8,6	1324	5,00E+01	< 25
	48	210,2	159	7,22	8,7	1067	1,00E+02	< 25
	72	145,3	159,1	7,8	8,7	905	4,10E+00	< 1
	96	93	87,4	4,8	8,8	789	nr	nr
<b>2C</b>	0	4741,6	4380,1	42,5	8,7	1740	100	100
	24	859,4	405,5	34,4	8,7	1297	nr	nr
	48	192	142,3	12,2	8,8	1014	nr	nr
	72	161,7	98,9	5,13	9,0	892	nr	nr
	96	125,8	114,9	5,07	9,0	787	nr	nr

Continua...

4C	0	4700	4333	42	8,7	1531	4,63E+02	<100
	3	nr	nr	nr	Nr	nr	2,00E+02	<100
	6	nr	nr	nr	Nr	nr	3,05E+02	< 100
	9	nr	nr	nr	Nr	nr	1,11E+03	<50
	24	845	614	30	8,7	sd	1,08E+02	<25
	48	209,94	127,91	6,8	8,7	sd	nr	nr
	72	102,96	102,77	6	8,8	sd	nr	nr
	96	68,61	50,23	4,4	8,9	sd	nr	nr
1C	0	2383,4	1123,4	45,7	8	685,5	3,60E+05	3,60E+05
	3	nr	nr	nr	Nr	nr	3,60E+05	3,60E+05
	6	nr	nr	nr	Nr	nr	3,60E+05	3,60E+05
	9	nr	nr	nr	Nr	nr	3,20E+05	3,20E+05
	24	635,1	242,2	65,3	8,2	433	3,90E+03	1,50E+03
	48	513,8	16,6	54,7	8,3	269,7	1,10E+03	3,60E+02
	72	1355,4	0	157	8,4	163,1	6,40E+02	2,30E+02
	96	1237	0	117,3	8,4	85	6,20E+01	3,10E+01
2A	0	2014,3	1072,1	18,4	8,4	416	3,37E+05	1,69E+05
	24	430,6	114,1	46,2	8,4	293	6,08E+02	1,63E+02
	48	378,8	115	39,2	8,5	223	50	< 25
	72	381,6	0	36,5	8,8	149	11	<1
	96	751,6	0	80,7	8,8	110	nr	nr