

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – UFPEL
Centro de Engenharias
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais
Mestrado em Ciências Ambientais



**Ozonização convencional e catalítica como pré e pós tratamento de
lixiviado de aterro**

Louise Hoss

Pelotas, 2020

Louise Hoss

**Ozonização convencional e catalítica como pré e pós tratamento de
lixiviado de aterro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Profº Dr. Maurizio Silveira Quadro
Co-orientador (es): Profº.Dr. Robson Andreazza
Profº. Dr. Benedict C. Okeke

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

H829o Hoss, Louise

Ozonização convencional e catalítica como pré e pós tratamento de lixiviado de aterro / Louise Hoss ; Maurizio Silveira Quadro, orientador ; Robson Andreazza, Benedict C. Okeke, coorientadores. — Pelotas, 2020.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Chorume. 2. Tratamento de efluentes. 3. Processos oxidativos avançados. I. Quadro, Maurizio Silveira, orient. II. Andreazza, Robson, coorient. III. Okeke, Benedict C., coorient. IV. Título.

CDD : 363,7

LOUISE HOSS

Projeto de Dissertação/Dissertação Aprovada como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 07/05/2020

Banca Examinadora:

.....
Prof. Dr Maurizio Silveira Quadro (Orientador)
Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....
Prof^a. Dr^a Mery Luiza Garcia Vieira
Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande

.....
Prof. Dr. Cícero Coelho Escobar
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

HOSS, Louise. **Ozonização convencional e catalítica como pré e pós tratamento de lixiviado de aterro**. 2020. 74 p. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciências Ambientais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O lixiviado de aterro sanitário apresenta uma composição complexa, contando com matéria orgânica dissolvida, compostos inorgânicos, xenobióticos e metais pesados, e seu tratamento é fundamental para a proteção do meio ambiente e prevenção de impactos ambientais. Lixiviados de aterros maduros apresentam compostos recalcitrantes em sua composição, tornando o tratamento biológico do efluente pouco eficiente. Visto isso, Processos de Oxidação Avançada (POA) tem sido destacados pelo seu alto poder oxidante e eficiência na degradação de poluentes persistentes, sendo utilizados de forma complementar na linha de tratamento, como pré-tratamento ou como tratamento terciário, ou até mesmo no tratamento de algum poluente específico. Dentre esses processos, a ozonização é considerada como um dos tratamentos mais eficazes para lixiviados de aterro. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do tratamento por ozonização convencional e catalítica na toxicidade do lixiviado de aterro sanitário, antes e após tratamento biológico. As amostras de lixiviado foram coletadas no aterro de Pelotas, que encerrou suas operações em 2012. Foram coletadas duas amostras de lixiviado: a primeira na caixa coletora, antes do tratamento na estação de tratamento de efluentes (ETE) do aterro (lixiviado bruto), e a segunda após o tratamento realizado no aterro (lixiviado tratado). Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes da Universidade Federal de Pelotas. Foram realizados testes aplicando a ozonização convencional e a ozonização catalítica heterogênea utilizando 2g/L de cinza de casca de arroz ativada com KOH como catalisador, aplicando seis doses de ozônio às amostras de lixiviado: 0, 183, 366, 549, 732 e 915mg O₃/L. Foi realizada a caracterização físico-química das amostras antes e após tratamento em laboratório, nos parâmetros: pH, Cor verdadeira, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e fósforo (P). Também foram analisados os metais pesados zinco (Zn), cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb), além de testes de fitotoxicidade com sementes de alface e pepino. Os tratamentos por ozonização proporcionaram um aumento no pH do efluente, alcançando valores de pH de até 9,2. Foi possível remover até 94,4% da cor do lixiviado tratado através da ozonização catalítica, 89,7% da DQO no tratamento do lixiviado bruto pela ozonização catalítica, e 100% do fósforo no tratamento de lixiviado tratado, na ozonização convencional. Quanto aos metais pesados, através da ozonização convencional do lixiviado tratado foi possível remover até 40,68% de zinco, 52,42% de cromo, e 100% dos valores de chumbo, sendo constatada a ausência de cádmio em todas as amostras analisadas. Foi possível diminuir a fitotoxicidade do efluente, aumentando o Índice de Germinação de 39,4% para 42,2% na ozonização catalítica do lixiviado tratado.

Palavras-chave: efluentes; processos de oxidação avançada; ozonização catalítica.

ABSTRACT

HOSS, Louise. **Conventional and catalytic ozonation as pre and post treatment of landfill leachate**. 2020. 74 p. Masters dissertation. Master in Environmental Sciences. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The landfill leachate has a complex composition, containing dissolved organic matter, inorganic compounds, xenobiotics and heavy metals, and its treatment is fundamental for the protection of the environment and prevention of environmental impacts. Leachates from mature landfills have recalcitrant compounds in their composition, making biological treatment of effluent inefficient. Therefore, Advanced Oxidation Processes (POA) have been highlighted for their high oxidizing power and efficiency in the degradation of persistent pollutants, being used in a complementary way in the treatment line, as pre-treatment or as a tertiary treatment, or even in the treatment of specific pollutants. Among these processes, ozonation is considered as one of the most effective treatments for landfill leachate. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of conventional and catalytic ozonation treatment on the toxicity of landfill leachate, before and after biological treatment. The leachate samples were collected at the Pelotas landfill, which ended its operations in 2012. Two leachate samples were collected: the first in the collection box, before treatment at the landfill wastewater treatment plant (pre-leachate), and the second after the treatment carried out in the landfill (post-leachate). The experiments were conducted at the Water and Wastewater Analysis Laboratory at the Federal University of Pelotas. Tests were carried out using conventional ozonation and heterogeneous catalytic ozonation using 2g/L of rice husk ash activated with KOH as a catalyst, applying six doses of ozone to the leachate samples: 0, 183, 366, 549, 732 and 915mg O₃/L. The physical-chemical characterization of the samples was carried out before and after laboratory treatment, in the parameters: pH, True color, Chemical Oxygen Demand (COD) and phosphorus (P). The heavy metals zinc (Zn), cadmium (Cd), chromium (Cr) and lead (Pb) were also analyzed, in addition to phytotoxicity tests with lettuce and cucumber seeds. Ozonation treatments provided an increase in the effluent pH, reaching pH values of up to 9.2. It was possible to remove up to 94.4% of the color of the post-leachate through catalytic ozonation, 89.7% of the COD in the treatment of pre-leachate by catalytic ozonation, and 100% of phosphorus in the treatment of post-leachate by conventional ozonation. As for heavy metals, through conventional ozonation of the post-leachate it was possible to remove up to 40.68% of zinc, 52.42% of chromium, and 100% of lead values, with the absence of cadmium in all samples analyzed. It was possible to reduce the phytotoxicity of the effluent, increasing the Germination Index from 39.4% to 42.2% in the catalytic ozonation of the post-leachate.

Keywords: wastewater; advanced oxidation processes; catalytic ozonation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação esquemática e classificação de diferentes tratamentos com base em processos avançados de oxidação.....	23
Figura 2 – Localização do município de Pelotas	31
Figura 3 – Ponto de coleta da amostra de lixiviado bruto.....	32
Figura 4 – Ponto de coleta da amostra de lixiviado após tratamento biológico	32
Figura 5 – Aparato experimental utilizado nos experimentos	33
Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada no estudo	35
Figura 7 – Amostras após tratamento por ozonização convencional, sendo (A) as amostras de lixiviado bruto e (B) as amostras de lixiviado tratado	38
Figura 8– Amostras após tratamento por ozonização catalítica, sendo (A) as amostras de lixiviado bruto e (B) as amostras de lixiviado tratado	39
Figura 9 - Valores de pH obtidos para o lixiviado bruto após experimentos em laboratório	41
Figura 10 - Valores de pH obtidos para o lixiviado tratado após experimentos em laboratório	41
Figura 11 - Valores de cor verdadeira obtidos para o lixiviado bruto após experimentos em laboratório	44
Figura 12 - Valores de cor verdadeira obtidos para o lixiviado tratado após experimentos em laboratório	44
Figura 13 – Eficiência de remoção de cor para o lixiviado bruto	45
Figura 14 – Eficiência de remoção de cor para o lixiviado tratado	45
Figura 15 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto	47
Figura 16 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado	47
Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO para o lixiviado bruto.....	48
Figura 18 – Eficiência de remoção de DQO para o lixiviado tratado	48
Figura 19 - Valores de P obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto	50

Figura 20 - Valores de P obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado	50
Figura 21 - Eficiência de remoção de P para o lixiviado bruto.....	51
Figura 22 - Eficiência de remoção de P para o lixiviado tratado.....	51
Figura 23 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto	55
Figura 24 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado	55
Figura 25 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto	56
Figura 26 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado	56
Figura 27 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto	57
Figura 28 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado	57
Figura 29 – Índices de Germinação das amostras de lixiviado tratado após experimentos em laboratório	59
Figura 30 - Amostras de ozonização convencional de lixiviado bruto na germinação de sementes de pepino	59
Figura 31 – Amostras de ozonização convencional de lixiviado bruto na germinação de sementes de alface	60
Figura 32 – Amostras de ozonização convencional de lixiviado tratado na germinação de sementes de pepino	60
Figura 33- Amostras de ozonização convencional de lixiviado tratado na germinação de sementes de alface	61
Figura 34 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado bruto na germinação de sementes de pepino	61
Figura 35 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado bruto na germinação de sementes de alface	62
Figura 36 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado tratado na germinação de sementes de pepino	62
Figura 37 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado tratado na germinação de sementes de alface	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Caracterização dos lixiviados de acordo com a idade do aterro	19
Tabela 2 – Variação da composição de lixiviados de aterro sanitário	20
Tabela 3 - Principais propriedades físico-químicas do ozônio	25
Tabela 4 – Comparação dos potenciais de redução padrão de oxidantes comumente usados.....	25
Tabela 5 - Estudos sobre ozonização de lixiviados.....	27
Tabela 6 – Tratamentos e doses de ozônio aplicadas	33
Tabela 7 – Características físico-química das amostras de lixiviado bruto e tratado coletadas no aterro de Pelotas.....	37
Tabela 8 – Valores de pH obtidos após experimentos em laboratório	40
Tabela 9 - Valores de cor verdadeira obtidos após experimentos em laboratório	42
Tabela 10 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório	45
Tabela 11 – Valores de P obtidos após experimentos em laboratório	49
Tabela 12 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório	52
Tabela 13 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório.....	52
Tabela 14 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório	53
Tabela 15 - Valores de Cd obtidos após experimentos em laboratório	54
Tabela 16 – Índices de Germinação de pepino obtidos no experimento	57

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

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

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl

SST – Sólidos Suspensos Totais

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

Cr – Cromo

Cu – Cobre

E° - Potencial de Oxidação (Volts)

Fe – Ferro

HCO₃ – Bicarbonato

K – Potássio

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Na – Sódio

NH₄ – Amônio

Ni – Níquel

NO₃ – Nitrato

O₃ – Ozônio

P – Fósforo

Pb – Chumbo

SO₄ – Sulfatos

Zn – Zinco

SUMÁRIO

1.	Introdução	12
2.	Objetivos	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos	14
3.	Hipóteses	14
4.	Referencial teórico	16
4.1	Resíduos sólidos.....	16
4.2	Aterros Sanitários	16
4.3	Impactos ambientais do lixiviado de aterro sanitário.....	18
4.4	Sistemas de tratamento para lixiviados	21
4.5	Processos oxidativos avançados	22
4.6	Processo de ozonização	24
4.7	Ozonização catalítica.....	27
5.	Material e métodos	30
5.1	Delineamento experimental	33
5.2	Aparato experimental	33
5.3	Análises físico-químicas	35
4.4	Análise de fitotoxicidade.....	36
4.6	Análise estatística	36
6.	Resultados e discussão	37
6.1	pH	39
6.2	Remoção de cor.....	42
6.3	DQO.....	45
6.4	Fósforo.....	49
6.5	Metais	52
6.6	Fitotoxicidade.....	57
6.	Conclusão	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1. Introdução

Os locais mais adequados para disposição de resíduos sólidos urbanos são os aterros sanitários. Somente no ano de 2018, em torno de 43,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos foram dispostos nestes locais. Embora a disposição seja a técnica mais adequada, apresenta a desvantagem de gerar efluentes líquidos, conhecidos como lixiviado ou chorume. O lixiviado pode tornar-se uma fonte de poluição em aterros que foram construídos de maneira inadequada, de forma a percolar pelo solo e contaminar águas subterrâneas e superficiais (AHMED; SULAIMAN, 2001; GOUVEIA, 2012; YANG et al., 2017), ou quando não fornecem tecnologias adequadas para o tratamento deste efluente.

O tratamento convencional do lixiviado pode ser feito por processos biológicos e físico-químicos. Os tratamentos biológicos apresentam uma remoção satisfatória de matéria orgânica do lixiviado nos estágios iniciais do aterro, quando a biodegradabilidade ainda é alta, mas essa eficiência diminui ao longo do tempo, com o aumento da concentração de substâncias recalcitrantes (CORTEZ, 2010).

Desta forma, diversos processos físico-químicos podem ser aplicados para o tratamento de lixiviados de aterros maduros, que apresentam baixa biodegradabilidade, compostos recalcitrantes e elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO) (TELLES, 2010). Esses processos são usados de forma complementar na linha de tratamento, como pré-tratamento ou como última etapa, ou até mesmo para tratar algum poluente específico (RENOU et al., 2008).

Os tratamentos convencionais, muitas vezes, são ineficientes para a remoção de compostos persistentes do lixiviado. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma técnica promissora para o tratamento de chorume. Os POAs estão embasados na geração de radicais livres, principalmente radicais hidroxila, que apresentam grande poder de oxidação e capacidade de degradar diversos contaminantes (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

A utilização de POAs apresenta-se vantajosa em comparação a outras metodologias de tratamento, uma vez que degrada os poluentes ao invés de os transferir de fase; transforma o contaminante, usualmente causando sua total degradação (mineralização); grande poder de oxidação; alta cinética; aplicação como pré ou pós tratamento, combinados a outros processos, além de transformar

os contaminantes refratários em produtos biodegradáveis que podem ser tratados por tratamentos biológicos (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Em consequência de seu grande poder oxidante o ozônio, entre os variados processos que utilizam oxidação química, apresenta-se como o um dos mais eficazes no tratamento de lixiviado (CHATURAPRUEK; VISVANATHAN; AHN, 2005). Por meio do tratamento por ozonização, compostos orgânicos de cadeia longa são decompostos em cadeias menores, de tal modo a tornar o efluente mais biodegradável, aumentando a relação DBO/DQO, ou são decompostos a dióxido de carbono (CORTEZ et al., 2011).

Buscando um aumento na efetividade da aplicação de ozônio, novas tecnologias como a ozonização catalítica têm se mostrado promissoras. A ozonização catalítica, diferentemente da ozonização convencional, permite uma eficiente formação de radicais hidroxila, mesmo em pH baixos. Os processos de ozonização catalítica envolvem diversos fenômenos e podem ser classificados em ozonização catalítica homogênea, na qual a decomposição do ozônio é catalisada por metais de transição, e ozonização catalítica heterogênea, onde a decomposição do ozônio é catalisada por catalisadores sólidos

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da ozonização convencional e da ozonização catalítica no efluente de aterro sanitário.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar a utilização do processo de ozonização convencional e catalítica para diferentes fases do tratamento de lixiviado do aterro sanitário do município de Pelotas – Rio Grande do Sul.

2.2 Objetivos específicos

- Comparar os processos de ozonização convencional e catalítica na remoção dos parâmetros cor, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Fósforo (P);
- Avaliar as modificações causadas nas características físico-químicas dos efluentes tais como: pH, cor, DQO e fósforo;
- Avaliar e comparar a toxicidade dos efluentes tratados através da ozonização;
- Comparar as eficiências de remoção de cor, DQO e fósforo dos processos de ozonização convencional e catalítica após os tratamentos;
- Determinar as melhores doses (tempos) de ozônio nos diferentes processos;
- Avaliar a utilização de carvão ativado de cinza de casca de arroz como catalisador no processo.
- Avaliar o efeito da ozonização convencional e catalítica na precipitação de metais pesados no lixiviado de aterro.

3. Hipóteses

Os sistemas de tratamentos combinados e/ou diferentes tipos de tratamento de efluentes podem melhorar a redução de carga orgânica e tempo de detenção dos sistemas de efluentes de aterro sanitário. Nesta perspectiva, os sistemas de Processos Oxidativos Avançados podem ser utilizados. Dentre eles, o sistema de ozonização pode ser uma alternativa como pré-tratamento de lixiviados de aterros maduros ao degradar as moléculas orgânicas recalcitrantes, transformando-as em moléculas intermediárias com maior biodegradabilidade. A ozonização pode acelerar o tratamento biológico para a redução de custos e aumentar a eficiência do tratamento. O tratamento por ozonização pode ser aplicado como tratamento terciário, tornando os parâmetros do efluente adequados para o seu lançamento em

corpos hídricos. Além disso, a aplicação de catalisadores pode aumentar a eficiência do processo de ozonização.

4. Referencial teórico

4.1 Resíduos sólidos

Nos últimos anos houve um aumento expressivo na quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil. Este fato é reflexo dos hábitos de consumo e estilos de vida, crescimento populacional, incremento na produção de bens e serviços e crescimento industrial (ABRELPE, 2015; RENOU et al., 2008; TAVEIRA et al., 2016). A geração total de RSU no Brasil em 2018 foi de 79 milhões de toneladas, valor que representa um crescimento de aproximadamente 1% em relação à 2017 (ABRELPE, 2019), sendo que 43,3 milhões de toneladas de resíduos foram destinados para aterros sanitários, representando 59,5% dos resíduos gerados.

Visando o gerenciamento adequado dos resíduos sólidos e sua gestão integrada, foi instituída pela Lei nº 12.305/2010 a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010). Consta em seus princípios a cooperação entre as esferas do poder público, o setor empresarial e a sociedade; a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos; e o reconhecimento do valor econômico e social dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Na Política, a disposição final é definida como a “distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos” (BRASIL, 2010).

4.2 Aterros Sanitários

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos reconhece apenas a disposição em aterros sanitários como disposição final ambientalmente adequada. Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), aterros sanitários são uma técnica de disposição de resíduos no solo, utilizando técnicas de engenharia para reduzir o volume dos resíduos, confinando-os na menor área possível (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992).

A disposição em aterros sanitários, apesar de ser uma das técnicas mais utilizadas e econômicas de disposição final de RSU (BUTT et al., 2014; MOR et al., 2013), tem sido relatado que pode causar a poluição das águas subterrâneas e superficiais, além de causar incômodos pela geração de ruídos e odores, além de

oferecer poluição visual, oferecendo risco à saúde das populações (CABRERA; RODRIGUEZ, 1999; EDIL et al., 2003; EPA, 2000; GAJSKI et al., 2012; GANIGUÉ, 2009; KJELDSEN et al., 2002; MISHRA et al., 2017).

Deste modo, é preciso que haja o monitoramento continuado do aterro e das áreas próximas, após o encerramento de suas atividades, mesmo em aterros construídos e operados corretamente (LOPES et al., 2012).

A estabilização dos resíduos sólidos nos aterros sanitários ocorre através de processos microbiológicos em diferentes fases. Em cada fase o lixiviado apresenta características únicas que são consideravelmente distintas (YABROUDI et al., 2012; KURNIAWAN et al., 2010).

Na fase inicial há a presença de oxigênio, que é consumido rapidamente pelos microrganismos presentes, o que causa a degradação da matéria orgânica em dióxido de carbono, materiais relativamente degradáveis e água, além de ocasionar no aumento da temperatura das células do aterro (YABROUDI et al., 2012).

Após, há a passagem da fase aeróbia para a anaeróbia, quando inicia a formação de gás e lixiviado, começando então etapas da degradação anaeróbia da matéria orgânica: hidrólise, acidogênese e acetogênese, onde são gerados essencialmente ácidos orgânicos solúveis, como aminoácidos, ácidos graxos voláteis, que constituem a maior parte da matéria orgânica em aterros jovens, e outros compostos como hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2). Devido a elevada presença de ácidos graxos voláteis, o pH do meio diminui, além de haver altas Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (YABROUDI et al., 2012; KURNIAWAN et al., 2010).

Na fase metanogênica, ocorre um aumento no pH, pelo consumo das substâncias ácidas e conversão da matéria orgânica em metano. Em consequência do consumo de compostos mais biodegradáveis, a DQO, DBO e a razão de biodegradabilidade DBO/DQO diminuem (YABROUDI et al., 2012).

Na fase de maturação final ou fase de estabilização do aterro, a maior parte do gás produzido é formada por metano e dióxido de carbono. A fração biodegradável transforma-se, através do metabolismo dos microrganismos presentes, em compostos recalcitrantes, de alto peso molecular. Esta fase pode continuar mesmo após o aterro sanitário parar de receber resíduos sólidos (KURNIAWAN et al., 2010; YABROUDI, 2012).

4.3 Características e impactos ambientais do lixiviado de aterro sanitário

Os aterros sanitários fornecem uma série de medidas de proteção ao meio ambiente, entre elas o controle na geração de lixiviado, que inclui o revestimento do fundo das células do aterro sanitário, uso de coletores e tratamento do lixiviado antes da sua disposição em corpos hídricos. De acordo com Fiúza et al. (2000), a qualidade da operação de um aterro interfere na quantidade de chorume produzido. O cuidado operacional com o recobrimento adequado pode, decididamente, diminuir a quantidade de chorume a ser gerado, mesmo nas condições de chuvas intensas.

Usualmente utiliza-se modelos empíricos de modo a avaliar o balanço hídrico de um aterro sanitário, estimando a geração de lixiviado, buscando explicar o movimento de umidade em aterros sanitários englobando a infiltração pelas camadas de cobertura e geração de lixiviados a partir dos processos de biodegradação (CATAPRETA, 2008). Sendo assim, o impacto ambiental pode ser maior quando o aterro sanitário está localizado em áreas com uma elevada precipitação, uma vez que uma quantidade maior de lixiviado é produzida, aumentando o risco de contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas (RIBEIRO, 2015).

O lixiviado possui uma composição complexa, sendo composto por quatro frações principais: macro componentes inorgânicos, onde se encontra principalmente Ca, Mg, Na, K, NH_4 , Fe, Mn, Cl, SO_4 e HCO_3 , metais pesados como Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, e Zn, matéria orgânica dissolvida, composta por carbono orgânico dissolvido, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos; e xenobióticos, como hidrocarbonetos aromáticos, compostos organoclorados alifáticos e compostos de natureza fenólica (JEMEC; TIŠLER; ŽGAJNAR-GOTVAJN, 2012.; CHRISTENSEN et al., 2001).

As características do lixiviado normalmente podem ser representadas pelos parâmetros DQO, DBO, razão DBO/DQO, pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal (N-NH_3), nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e metais pesados (RENOU et al., 2008).

Conforme os resíduos se decompõem, o lixiviado é classificado em lixiviados de aterros jovens, regularmente em até 5 anos de funcionamento do aterro, e lixiviados de aterros maduros, que usualmente possuem mais de 10 anos de funcionamento (CORTEZ et al., 2010; DENG, 2007; KURNIAWAN et al., 2010). As

características físico-químicas dos lixiviados de acordo com a idade do aterro estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Caracterização dos lixiviados de acordo com a idade do aterro

Características	Jovem	Intermediário	Maduro
Idade	< 5	5 – 10	> 10
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DQO (mg/L)	> 10.000	4.000 – 10.000	< 4.000
DBO/DQO (mg/L)	> 0,3	0,1 – 0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80% ácidos graxos voláteis (AGV)	5 – 30% AGV + ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	Baixo/médio	Média	Baixa
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: Adaptado de Kurniawan et al. (2010)

O lixiviado de aterros municipais maduros normalmente apresenta alta DQO, com valores maiores que 2.000 mg/L, alta concentração de nitrogênio na forma de amônia (de 400 mg/L a 5.000 mg/L), e a razão DBO/DQO (que representa a biodegradabilidade do lixiviado) torna-se menor que 0,1 (KURNIAWAN et al., 2010; WANG et al., 2012; YU et al., 2015; ZHANG; RAN; WU, 2012).

Os metais pesados possuem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, além de persistirem no meio ambiente, por reagirem com macromoléculas e ligantes difusores, podendo causar alterações no metabolismo dos seres vivos, além dos metais considerados bivalentes, por meio de grupos amino e tiois, reagirem com as proteínas, disputando com nutrientes indispensáveis (RIGUETTI et al., 2015).

A Tabela 2 apresenta a variabilidade composição físico-química e teores de metais de lixiviados de aterro sanitário.

Tabela 2 – Variação da composição de lixiviados de aterro sanitário

Parâmetro	Faixa
pH	4,5 – 9
Condutividade específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2500 – 35000
Sólidos Totais (mg/L)	2500 – 60000
DBO (mg/L)	20 – 57000
DQO (mg/L)	140 – 152000
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	14 – 2500
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	50 – 2200
Fósforo total (mg/L)	0,1 – 23
Arsênio ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,01 – 1
Mercúrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,00005 – 0,16
Cádmio ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,0001 – 0,4
Chumbo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,001 – 5
Cromo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	0,02 – 1,5

Fonte: Adaptado de Christensen et al., 2001

Segundo a *Environmental Protection Agency*, o cádmio pode ser considerado como um provável carcinogênico em humanos, expondo a saúde humana a diversos riscos, como a disfunção renal devido a exposições crônicas, e até mesmo morte, em altos níveis de exposição (FU; WANG, 2011).

O cromo está presente no meio aquático usualmente em dois estados: Cr (III) e Cr (VI), onde geralmente o Cr (VI) é mais tóxico, por afetar a fisiologia humana, além de sofrer magnificação trófica e causar graves problemas de saúde, desde irritações na pele até o câncer no pulmão (KHEZAMI;CAPART, 2005).

O chumbo pode causar danos no sistema nervoso central, rins, fígado e sistema reprodutor, funções cerebrais e funções básicas celulares, sendo os sintomas tóxicos: insônia, anemia, dores de cabeça, irritabilidade, fraqueza dos músculos, tontura, danos renais e alucinações (FU; WANG, 2011; NASEEM; TAHIR, 2001).

Estudos de Damgaard et al. (2011) avaliando a importância de medidas de controle da geração de lixiviado e biogás em aterros através da Avaliação do Ciclo de Vida (LCA) apontam que as medidas de controle do lixiviado podem levar a um aumento na toxicidade nos ecossistemas aquáticos, uma vez que o lixiviado tratado é descartado em corpos hídricos, porém o mesmo ainda apresenta pequenas quantidades de contaminantes, que aumentarão a toxicidade da água.

Centenas de químicos de diversas classes foram encontrados em lixiviados de aterro, como compostos organoestênicos (PINEL-RAFFAITIN et al., 2008), éteres difenílicos polibromados (ÖMAN; JUNESTEDT, 2008), bisfenol A (YAMAMOTO et al., 2001), surfactantes fluorados (BUSCH et al., 2010), , dioxinas cloradas/furanos (ÖMAN; JUNESTEDT, 2008), fármacos (ANDREWS et al., 2012) e produtos de higiene pessoal (EGGEN et al., 2010). De acordo com Clarke et al. (2015), o número de contaminantes encontrados no lixiviado de aterro sanitário é maior do que em outros compartimentos ambientais como o ar, as águas superficiais e residuárias, solo e bio-sólidos, provavelmente devido à concentração de contaminantes em um local central.

Desta forma, caracterizar o lixiviado, levando em consideração não só aspectos químicos, mas ecotoxicológicos e microbiológicos é substancial para avaliar os impactos ambientais causados pelo mesmo, podendo ser essencial na avaliação do tratamento e na criação de técnicas que sejam mais eficazes para estes efluentes (TIGINI et al., 2014).

4.4 Sistemas de tratamento para lixiviados

Em razão do alto potencial poluidor dos lixiviados, este tipo de efluente deve ser tratado de forma cuidadosa, antes de seu lançamento em corpos hídricos. Segundo Nagashima et al. (2009), o tratamento do lixiviado é fundamental na proteção do meio ambiente e na manutenção do aterro sanitário, de modo a evitar impactos negativos nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

Apesar de indispensável, é conhecido que o tratamento de lixiviado é oneroso, complexo, com processos variados e diferentes entre si, pela sua alta carga, variação sazonal e composição complexa (ABOOD et al., 2014; BOHDZIEWICZ et al., 2001; LIU et al., 2015).

O tratamento de lixiviado no Brasil pode ser classificado em dois grupos, sendo eles: processos biológicos, tanto aeróbios quanto anaeróbios, tais como filtros biológicos e reatores anaeróbios, lodos ativados, lagoas de estabilização, e métodos físico-químicos, como oxidação química, adsorção, evaporação, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e remoção por arraste de ar (SCANDELA, 2015).

Os processos físico-químicos englobam a redução de cor, sólidos suspensos, compostos tóxicos e partículas coloidais por flotação, coagulação/floculação,

adsorção, oxidação química e *air stripping*, onde este tipo de tratamento normalmente é aplicado em lixiviados de aterros como pré-tratamento ou tratamento terciário (última purificação), ou como tratamento de um poluente específico (por exemplo, na remoção de amônia) (RENOU et al, 2008).

O uso de sistema de tratamento biológico é frequentemente utilizado na estabilização de efluentes que contenham altas concentrações de DBO, por ser um processo simples, confiável e com alto custo-benefício (RENOU et al, 2008). A biodegradação dos poluentes é realizada pelos microrganismos, que transformam compostos orgânicos em biomassa (lodo) e dióxido de carbono em condições aeróbias, e em biogás em condições anaeróbias (LEMA; MENDEZ; BLAZQUEZ, 1988).

Dentre os processos biológicos de tratamento do lixiviado, a utilização de lagoas de estabilização apresentam simples operação, baixo custo e considerável eficiência, nas quais a ação de microrganismos aeróbios e anaeróbios degradam a matéria orgânica, juntamente da ação fotossintética das algas, sendo este sistema amplamente utilizado no Brasil, devido às condições favoráveis de clima, aos baixos custos e exigência de poucos equipamentos (SERAFIM et al., 2003).

Os lixiviados maduros requerem um tratamento mais complexo que lixiviados jovens, devido a diversas razões, como altos níveis de amônia, que afetam o processo biológico convencional de nitrificação-desnitrificação ao produzir um efeito tóxico sobre o mesmo; elevada salinidade; e aumento na concentração de compostos refratários, que se tornam um obstáculo na adequação dos parâmetros de lançamento de efluentes (PASTORE et al., 2018).

4.5 Processos oxidativos avançados

O sistema de tratamento biológico convencional, combinado com métodos físico-químicos tem sido, por vários anos, considerado como a melhor forma de tratamento disponível para lixiviados de aterro (PASTORE et al., 2018).

Entretanto, tratamentos biológicos não são eficazes na remoção dos compostos recalcitrantes, uma vez que testes de toxicidade de Gotvajn et al. (2011) apontaram que este tipo de tratamento não reduz a toxicidade dos lixiviados, assim como a concentração de nitrogênio amoniacal e a cor escura do lixiviado inibem a ação dos microrganismos (MÜLLER et al., 2015).

A utilização de processos físico-químicos como a adsorção e osmose reversa e tecnologias inovadoras como os processos de oxidação avançada (POA) têm-se mostrado interessantes, uma vez que utilizam espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO; SILVA, 2012). A Figura 1 apresenta a classificação de diferentes tratamentos baseados em processos oxidativos avançados.

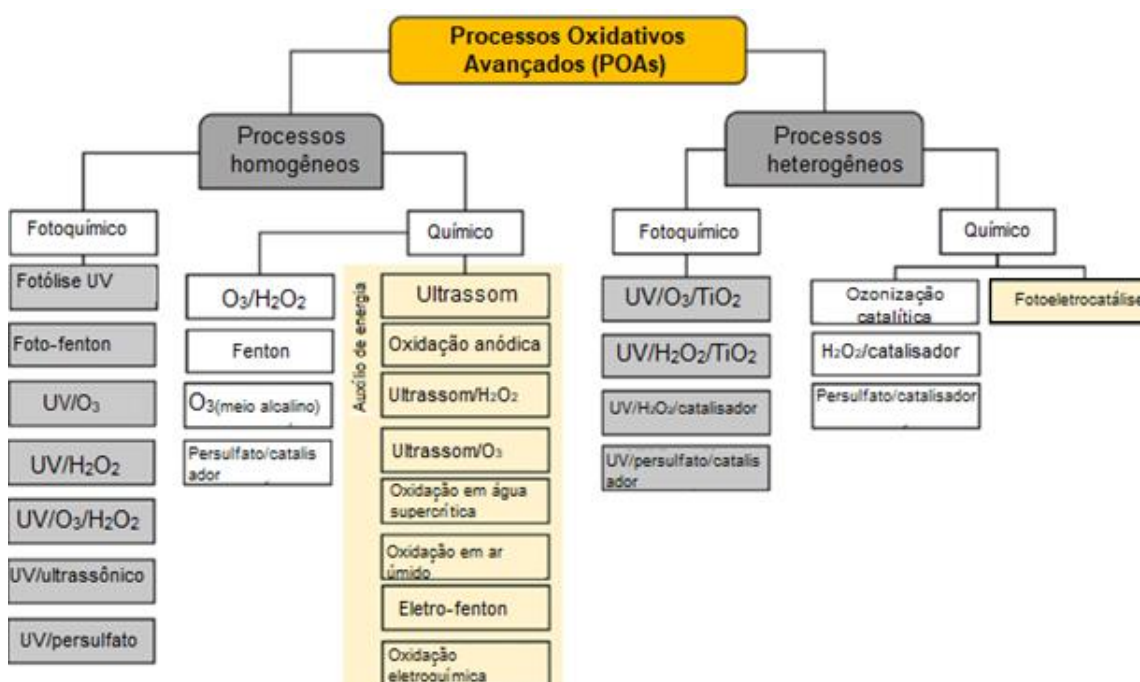


Figura 1- Representação esquemática e classificação de diferentes tratamentos com base em processos avançados de oxidação.

Fonte: Amor et al., 2019.

Os processos de oxidação avançada são promissores, devido à degradação dos compostos persistentes (CORTEZ et al., 2010; DENG; ESYSKE, 2011). Durante as últimas décadas, os POAs têm sido pesquisados para o tratamento de lixiviados maduros ou biologicamente estabilizados, buscando aumentar a biodegradabilidade do efluente para tratamento biológico posterior, remover compostos orgânicos, e reduzir a toxicidade do efluente (CHEMLAL et al., 2014). Pode-se usar os POAs juntamente de processos biológicos, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos refratários, de modo a diminuir o tempo necessário dos tratamentos biológicos (DE MORAIS; ZAMORA, 2005).

Os POAs envolvem a geração do radical hidroxila, que possui um potencial de oxidação e tem a capacidade de oxidar a maior parte dos poluentes orgânicos. Eles não somente mudam o poluente de fase, mas também realizam sua transformação

química, além de geralmente ocorrer a mineralização completa do contaminante, o que muitas vezes não é alcançado através das tecnologias convencionais (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Além disso, os POAs não geram lodo, são úteis para tratamento de contaminantes refratários que resistem ao tratamento biológico, podem ser aplicados para tratar poluentes em concentrações muito baixas, não há formação de subprodutos ou a formação é baixa, podem transformar compostos recalcitrantes em produtos que podem ser tratados por sistemas de menor custo, como os biológicos, entre outras vantagens (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Embora estes processos apresentem alta eficiência na mineralização dos poluentes, eles acabam se tornando onerosos quando utilizados como tratamento único (DE MORAIS; ZAMORA, 2005).

As tecnologias de oxidação de lixiviados mais estudadas envolvem a oxidação eletroquímica, processos de oxidação avançados, como *fenton*, irradiação ultrassônica, radiação ultravioleta/H₂O₂, O₃/H₂O₂ e ozonização (DENG; ENGLEHARDT, 2007; GONZE et al., 2003; MOHAJERI et al., 2010; SHU et al., 2006; WANG et al., 2004; WU et al., 2004; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; ZHANG; CHOI; HUANG, 2006).

Pastore et al. (2018) em seus estudos compararam a aplicação de diferentes tratamentos para o lixiviado de aterro sanitário, sendo eles: somente tratamento biológico em um reator de biofiltro granular sequencial em batelada (RBGSB); tratamento no RBGSB combinado com outros tratamentos, sendo estes: peróxido de hidrogênio, ultravioleta e peróxido de hidrogênio, e combinado com a ozonização, concluindo em suas pesquisas que o tratamento biológico combinado com a ozonização foi o que apresentou maior eficiência.

4.6 Processo de ozonização

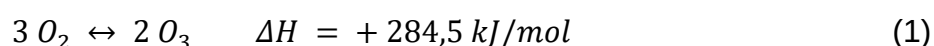
O ozônio (O₃) é um gás instável, com odor penetrante e solubilidade parcial na água, que apresenta alto poder de oxidação e desinfecção, possuindo a vantagem de não formar compostos halogenados em contato com a matéria orgânica, além da possibilidade de produção de ozônio através de descarga elétrica em oxigênio (ANDRADE, 2014; DA SILVA et al., 2011). A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas do ozônio.

Tabela 3 - Principais propriedades físico-químicas do ozônio

Propriedades físico-químicas	
Massa molar	48 Da
Massa específica (0°C e 101,3 kPa)	2,154 kg/m ³
Ponto de ebulição	-111,9 ± 0,3°C
Ponto de fusão	-192,5 ± 0,3°C
Solubilidade em água a 0°C	20 g/m ³
Solubilidade em água a 30°C	1,5 g/m ³
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 MPa

Fonte: Vidal (2003); Manley, Niegowski (1967) apud Guzel-Seydim, Greene e Seydim (2004)

A reação global que descreve a geração de ozônio a partir de oxigênio pode ser observada na Equação 1 (DA SILVA et al., 2011).



A ozonização, dentre os diversos processos de oxidação química, é considerada como a mais eficaz no tratamento de lixiviados, devido ao alto poder oxidante do ozônio (CHATURAPRUEK; VISVANATHAN; AHN, 2005). Durante a ozonização, compostos orgânicos de cadeia longa são quebrados em cadeias menores, de modo a aumentar a sua biodegradabilidade, ou são degradados até dióxido de carbono (CORTEZ et al., 2011). A Tabela 4 apresenta os principais oxidantes e seus respectivos potenciais de redução.

Tabela 4 – Comparação dos potenciais de redução padrão de oxidantes comumente usados

Oxidante	Potencial de Oxidação E° (V)
Flúor (F ₂)	2,87
Radical hidroxila (OH•)	2,8
Radical sulfato (SO ₄ ^{-•})	2,6
Ozônio (O ₃)	2,08
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Persulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,12
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,57
Cloro (Cl ₂)	1,36

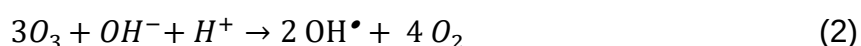
Fonte: Amor et al. (2019)

A ozonização pode acontecer através de duas vias: na reação direta, na qual o ozônio molecular reage diretamente com os compostos; ou através da reação indireta, pela decomposição do ozônio molecular em radicais hidroxila (TELLES, 2010). O pH do meio influencia de modo significativo a decomposição do ozônio, de modo que pHs básicos proporcionam um aumento na sua decomposição (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

A ação direta do ozônio sobre os compostos orgânicos apresenta-se como uma reação seletiva de cinéticas lentas, além de usualmente não promover a total oxidação dos compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, sendo os resultados dessas reações ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois e aldeídos (HOIGNÉ; BADER, 1983 a; HOIGNÉ; BADER, 1983b; HOIGNÉ et al., 1985; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

O uso dos processos de ozonização como um POA, isto é, buscando a geração de radicais hidroxila, apresenta alta versatilidade, sendo comumente a forma de tratamento mais utilizada (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Os radicais hidroxila apresentam maior cinética de reação, além de serem menos seletivos que o ozônio, e por estes motivos evidenciam maior eficiência na degradação de poluentes e na oxidação completa dos compostos orgânicos (FREIRE et al, 2000; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Através da via indireta, primeiramente ocorre a decomposição do ozônio, a qual é acelerada por iniciadores como o íon hidróxido (OH^-), que formará oxidantes secundários como radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que por sua vez reage com outras moléculas, formando uma reação em cadeia (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010). O pH alcalino, além de favorecer a produção de radicais hidroxila, é o pH característico da maioria dos lixiviados de aterro sanitário (CHYS et al., 2015; TIZAOUI et al., 2007). Contudo, a reação indireta é muito complexa e pode ser influenciada por diversas substâncias, podendo ser representada pela equação global do decaimento do ozônio (Equação 2) (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).



A Tabela 5 apresenta estudos de diversos autores utilizando a ozonização como tratamento de lixiviados de aterro, as doses de ozônio aplicadas e os resultados obtidos.

Tabela 5 - Estudos sobre ozonização de lixiviados

Referência	DQO (mg/L)	Tratamento	Dose (mg O ₃)	Resultados
Amaral-Silva et al., 2016	1880	O ₃	1800	Remoção de DQO de 34% Remoção de cor de 95% Aumento da DBO ₅
Chaturapruerk; Visvanathan; Ahn, 2005	1900	O ₃	7980	Remoção de DQO de 73% Remoção de cor de 95% Aumento da DBO ₅
Cortez et al., 2010	743	O ₃ /H ₂ O ₂	8000	Remoção de DQO de 63% Aumento da DBO ₅
Jung et al., 2017	1467	O ₃	639	Remoção de DQO de 34,3% Redução de COD de 26%

4.7 Ozonização catalítica

A reação entre o ozônio e os compostos orgânicos comumente encontrados em efluentes ocorre de forma rápida. A oxidação desses compostos gera subprodutos oxigenados de baixo peso molecular, como aldeídos e ácidos carboxílicos, que apresentam maior biodegradabilidade que aqueles compostos que os originaram, além de apresentar características como maior polaridade e hidrofília (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006; NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Uma das maiores restrições do processo de ozonização é a característica destes compostos de ser recalcitrantes ao ozônio, o que impossibilita que o efluente seja totalmente mineralizado (TONG et al, 2002; CANTON; ESPLUGAS; CASADO, 2003; ANDREOZZI et al, 2000; TONG et al, 2003).

A ozonização catalítica, diferentemente da ozonização convencional, permite uma eficiente formação de radicais hidroxila, mesmo em pH baixos. Os processos de

ozonização catalítica envolvem diversos fenômenos e podem ser classificados em ozonização catalítica homogênea, na qual a decomposição do ozônio é catalisada por metais de transição, e ozonização catalítica heterogênea, onde a decomposição do ozônio é catalisada por catalisadores sólidos (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Para a ozonização catalítica homogênea são usualmente utilizados os metais de transição: Fe_2^+ , Mn_2^+ , Ni_2^+ , Cd_2^+ , Cu_2^+ , Ag^+ , Cr_3^+ , Zn_2^+ (MENDONÇA, 2018). A natureza do metal de transição utilizado é de grande importância, uma vez que é ele que estabelece a taxa de reação, o quanto de ozônio é consumido, além da seletividade da reação (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003). A utilização deste método demanda a remoção do íon metálico após o tratamento realizado, uma vez que diversos metais apresentam características tóxicas (ASSALIN; DURÁN, 2007).

Segundo Assalin e Durán (2007) a decomposição do ozônio em meio aquoso pode ser ativada pela presença de íons metálicos, desencadeando a formação de radicais hidroxila. Este método apresenta alta eficiência na mineralização dos compostos orgânicos em pHs baixos, ultrapassando a eficiência da ozonização convencional, além de reduzir o consumo de ozônio (BRITO, 2014).

Diversos catalisadores heterogêneos são citados na literatura, tais como carvão ativado, óxidos metálicos (por exemplo: MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH e CeO_2), metais (Cu, Ru, Pt, Co) suportados (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 e carvão ativado) e zeólitas modificadas com metais (MENDONÇA, 2018).

O carvão ativado, um dos catalisadores utilizados na ozonização catalítica heterogênea, pode acelerar consideravelmente o processo de ozonização, ao atuar na decomposição do ozônio em radicais (FARIA; ÓRFÃO; PEREIRA, 2006).

4.8 Cinza de casca de arroz ativada

A casca de arroz é um dos mais numerosos resíduos agro-industriais, apresentando em sua composição celulose, lignina e resíduo orgânico, além de apresentar elevado volume e baixa densidade (DELLA; KUHN; HOTZA, 2005). Em cada tonelada de arroz em casca, 23% são compostos pela casca de arroz que, por não apresentar valor comercial, tem sido utilizada como fonte alternativa de calor, devido ao seu alto poder calorífico (DELLA; KUHN; HOTZA, 2005).

Um vez que ocorre a queima do material orgânico presente na casca de arroz surge como subproduto a cinza da casca de arroz, que apresenta difícil degradação e poucos nutrientes para o solo, possuindo em sua composição de 95 a 98% de sílica no estado amorfo (FONSECA, 1999; GOVINDARAO, 1980; HOUSTON, 1972).

Farias (2018) em seu trabalho pesquisou sobre a elaboração de carvão ativado a partir da cinza da casca de arroz, realizando a ativação da cinza com hidróxido de sódio, em uma proporção de 1:1 de cinza e ativador.

5. Material e métodos

O estudo foi realizado no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, localizado na sala 102 no Centro de Engenharias (CEng) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

O lixiviado utilizado nos experimentos foi proveniente do aterro sanitário do município de Pelotas (Figura 2). O referido aterro encerrou suas operações no ano de 2012 e recebeu em torno de 1,5 milhões de toneladas de resíduos enquanto operava. Na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) do aterro, é utilizada uma combinação de processos biológicos no tratamento do lixiviado, sendo eles: um filtro anaeróbio, um filtro aeróbio, e duas lagoas facultativas.

O lixiviado, para a realização dos testes, foi coletado em dois pontos do sistema de tratamento do aterro de Pelotas: a) antes do tratamento (lixiviado bruto) e; b) após o sistema de tratamento existente (lixiviado tratado).

O lixiviado bruto foi coletado na caixa coletora de lixiviado (Figura 3), antes de ingressar no sistema de tratamento biológico existente no aterro; e o lixiviado tratado, após o tratamento realizado na ETE, coletado na última lagoa de tratamento (Figura 4). Após a coleta, as amostras foram armazenadas em galões de 10 L e encaminhadas para o laboratório, para acondicionamento, análise e realização dos ensaios.

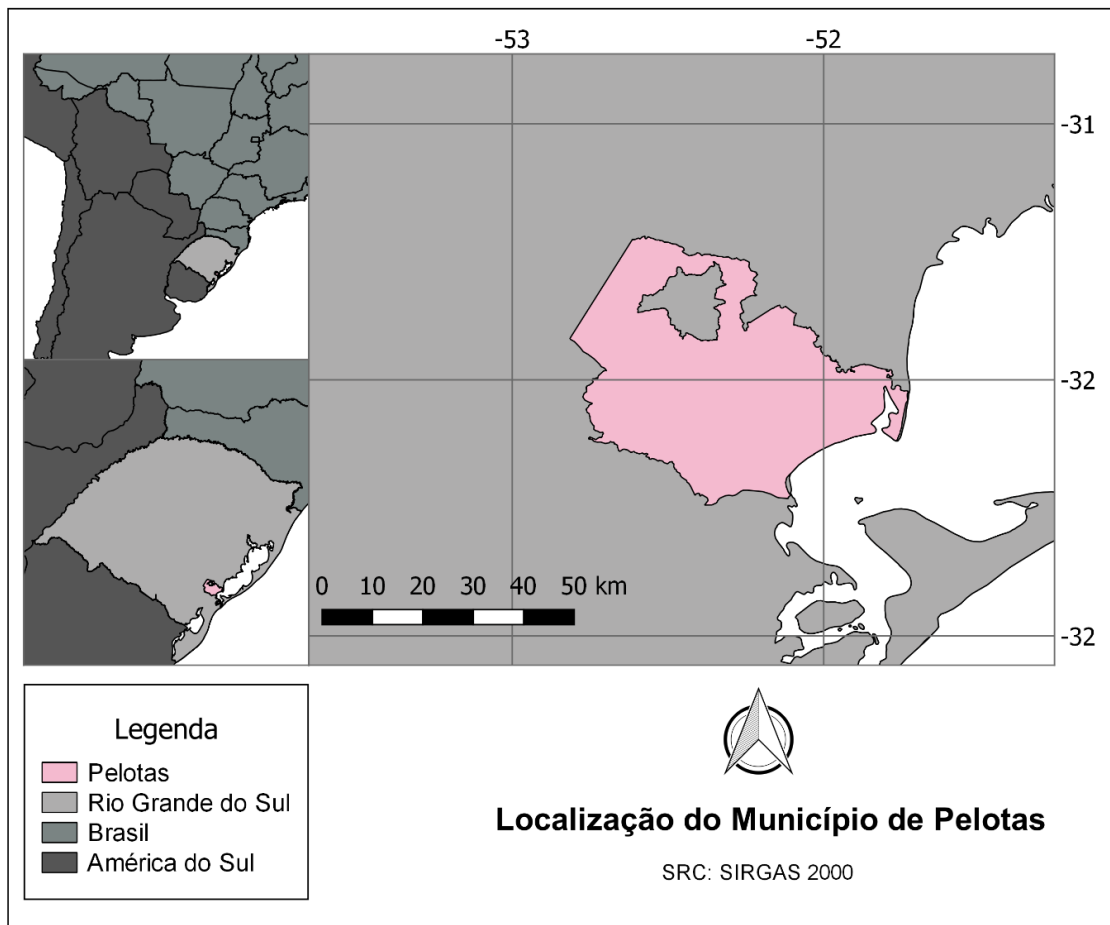


Figura 2 – Localização do município de Pelotas



Figura 3 – Ponto de coleta da amostra de lixiviado bruto



Figura 4 – Ponto de coleta da amostra de lixiviado após tratamento biológico

5.1 Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, sendo utilizados três fatores resposta: a dose de ozônio (as doses de ozônio são apresentadas na Tabela 6); o tipo de processo de ozonização (convencional ou catalítica); e o tipo de efluente (bruto ou tratado).

Tabela 6 – Tratamentos e doses de ozônio aplicadas

Tempo de ozonização (min)	Quantidade de ozônio (mg O ₃)	Dose de ozônio aplicada (mg O ₃ /L)
0	0	0
30	45,75	183
60	91,5	366
90	137,25	549
120	183	732
150	228,75	915

5.2 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado na realização dos experimentos são mostrados na Figura 5. Foram utilizados um compressor de ar (a), um gerador de ozônio (b), uma coluna de ozonização (c), um difusor poroso (d), hélice com motor (e) e dois frascos lavadores de gás (f).

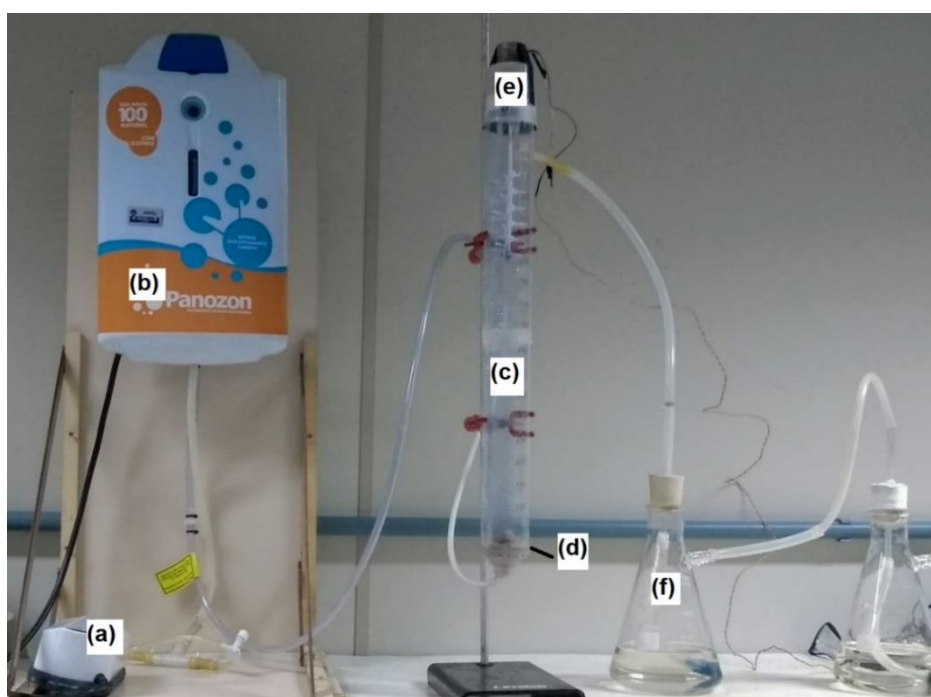


Figura 5 – Aparato experimental utilizado nos experimentos

O leito de ozonização (c) possuía um volume total de 1000 mL, em formato de coluna cilíndrica com um difusor poroso (d) para a entrada de ozônio. Foi utilizado um ozonizador da marca Panozon, modelo 053308 P+70 (b), juntamente de um compressor de ar (a) para a inserção de ozônio na coluna.

Buscando a precisão das análises, foi realizado teste que confirme a capacidade real de ozonização, através do método iodométrico adaptados de APHA (2005) e RAKNESS et al. (1996). A geração de ozônio pode ser diferente da informada pelo fabricante, sendo por este motivo necessário realizar o teste de determinação da geração de ozônio.

Foram usados dois frascos lavadores de gás, com 400 mL de iodeto de potássio 2% em cada frasco. Durante 10 minutos foi borbulhado ozônio na sequência de frascos. Após, 10 mL de H₂SO₄ 2N foram adicionados às soluções, as quais foram transferidas para um Erlenmeyer de 1L.

A solução foi titulada com tiosulfato de sódio até adquirir coloração amarelo pálido. Após, adicionou-se em torno de 5 mL de indicador amido, obtendo coloração azulada, prosseguindo com a titulação até a cor azul desaparecer. A dose de ozônio então é dada pela Equação 3:

$$Dose\ de\ oz\ônio\ (mg/min) = \frac{(A+B).N.24}{T} \quad (3)$$

Onde:

A = volume de titulante do frasco A, em mL

B = volume de titulante do frasco B, em mL

N = normalidade do Na₂S₂O₃, e

T = tempo de ozonização, min

Através desta análise foi determinada a geração de ozônio de 91,5 mg O₃/h.

No processo de ozonização, tanto convencional quanto catalítica, foram aplicadas as doses de ozônio descritas na Tabela 6, variando o tempo de ozonização, em amostra de 250 mL de lixiviado (bruto ou tratado), em duplicata. Foi utilizada a cinza da casca de arroz (CCA) ativada com KOH como catalisador, produzida por Farias (2018). Em cada tratamento foram adicionados 0,5g de cinza

de casca de arroz ativada aos 250 mL de lixiviado, fornecendo uma concentração de 2 g/L de catalisador (MENDONÇA, 2018). Após o tempo de ozonização, as amostras foram filtradas e centrifugadas, em centrífuga da marca Excelsa, modelo 206 BL, com o objetivo de remover a CCA das amostras.

Após a realização de cada ensaio, foram coletadas as amostras ozonizadas, sendo acondicionadas para análise. A Figura 6 apresenta um fluxograma resumindo o material e métodos utilizados.

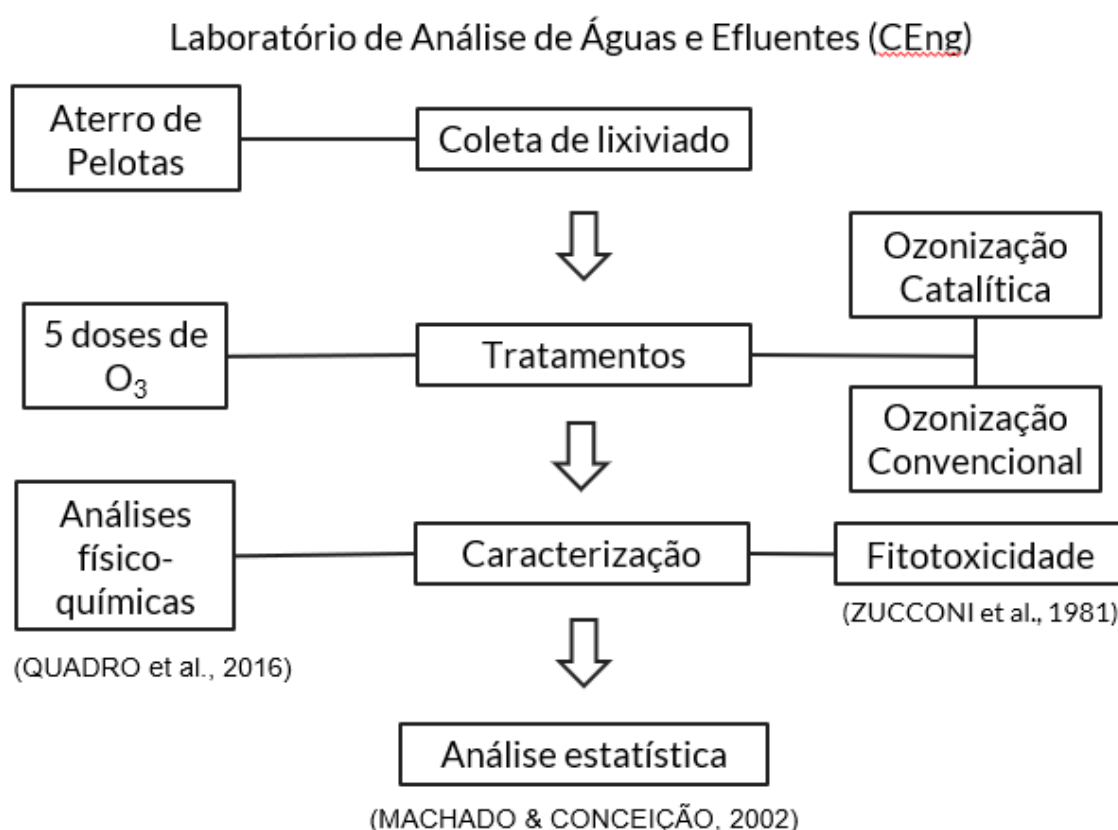


Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada no estudo

5.3 Análises físico-químicas

O lixiviado coletado (bruto e tratado) foi caracterizado antes e depois da realização dos ensaios de laboratório, sendo determinados os parâmetros: pH, cor verdadeira, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Fósforo. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia apresentada no Manual de Análise de Águas e Efluentes (QUADRO et al., 2016). O pH foi aferido em medidor de pH de bancada da marca MS Tecnopon. A análise de DQO foi realizada de acordo com a metodologia de refluxo fechado.

A análise dos metais cádmio, cromo, chumbo e zinco foi realizada de acordo com a metodologia de Tedesco et al. (1995), de acordo com o método da digestão nítrico-perclórica. Os elementos foram determinados através da leitura por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (PerkinElmer® – Optima™ 8300 ICP-OES) realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5.4 Análise de fitotoxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados para avaliar o efeito tóxico das amostras, conforme adaptação da metodologia indicada por Zucconi et al. (1981). Os ensaios foram realizados em triplicata utilizando sementes de pepino (*Cucumis sativus*) e alface (*Lactuca sativa*) como bioindicadores.

Foram colocados 5 ml de amostra em cada placa de Petri, incluindo 20 sementes de alface ou 10 de pepino. Para cada semente foi incluído o controle, em triplicata, preparado com 5 ml de água destilada. As placas foram cobertas com parafilme para facilitar as trocas gasosas e diminuir as perdas por umidade. Posteriormente, as placas foram incubadas a $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 48h.

O número de sementes germinadas e o comprimento das radículas foi contabilizado com o auxílio de um paquímetro digital e o índice de germinação será calculado através da fórmula descrita por Zucconi et al. (1981) (Equação 3):

$$IG = G \frac{Lm}{Lc} \quad (3)$$

Onde:

IG= índice de germinação;

G= número de sementes germinadas na amostra, dividido por número de sementes germinadas no controle;

Lm= longitude média das raízes germinadas da amostra (mm);

Lc= longitude média das raízes germinadas do controle (mm).

5.5 Análise estatística

Os resultados gerados pela caracterização das amostras foram analisados através da comparação de médias pela análise de Duncan (5%) e pelo teste de regressão polinomial, através do programa WINSAT (MACHADO & CONCEIÇÃO, 2002).

6. Resultados e discussão

As amostras de lixiviado coletadas no aterro apresentaram pH alcalino, sendo que o lixiviado bruto apresentou pH e concentração de cromo levemente menores que o lixiviado tratado, e concentrações de cor verdadeira, DQO, fósforo, zinco e chumbo maiores. Os valores encontrados indicam que o lixiviado em análise pode ser classificado como lixiviado maduro.

A Tabela 7 apresenta a caracterização das amostras de lixiviado bruto e tratado, antes dos ensaios realizados em laboratório.

Tabela 7 – Características físico-química das amostras de lixiviado bruto e tratado coletadas no aterro de Pelotas

Tipo de efluente	pH	Cor verdadeira	DQO	P	Zn	Cr	Cd	Pb
Unidade	-	UC	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Bruto	7,79	759,30	1656,425	5,63	2,80	9,24	-	0,24
Tratado	8,49	569,48	598,29	3,63	2,36	11,58	-	0,18

As Figuras 7 e 8 apresentam as amostras do tratamento por ozonização convencional e por ozonização catalítica, respectivamente.

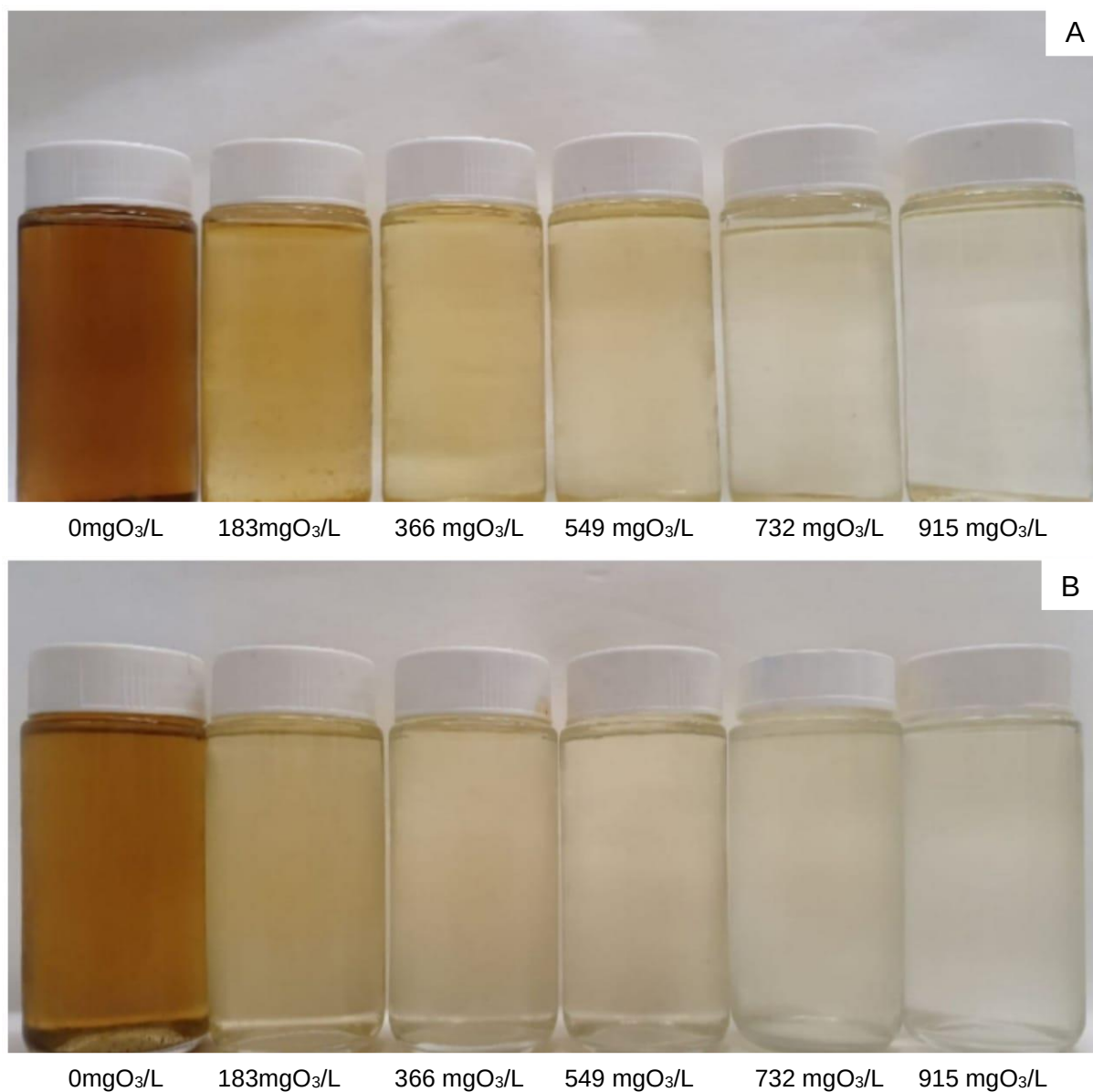


Figura 7 – Amostras após tratamento por ozonização convencional, sendo (A) as amostras de lixiviado bruto e (B) as amostras de lixiviado tratado

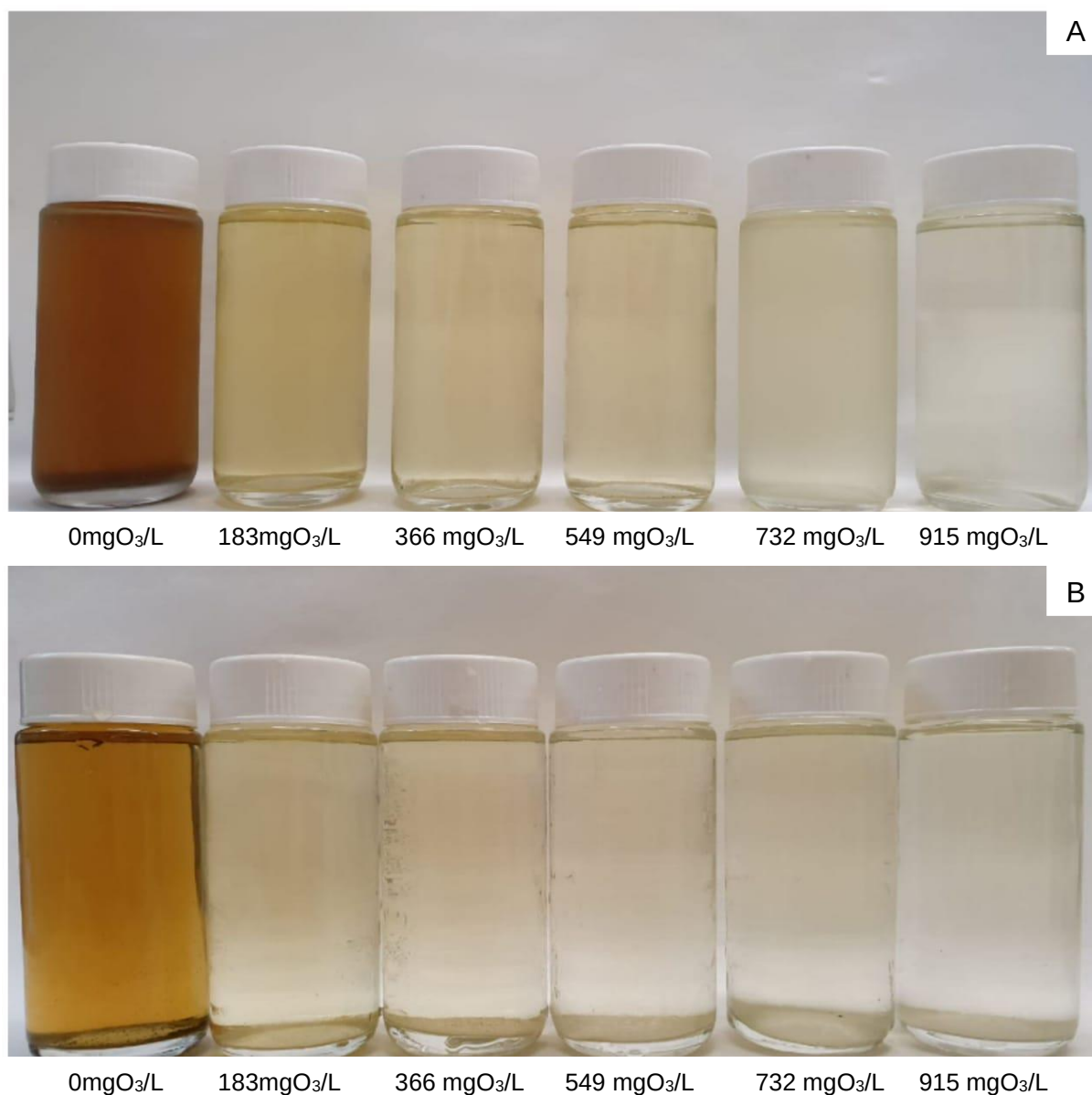


Figura 8– Amostras após tratamento por ozonização catalítica, sendo (A) as amostras de lixiviado bruto e (B) as amostras de lixiviado tratado

6.1 pH

A Tabela 8 apresenta os valores de pH obtidos após os tratamentos aplicados em laboratório.

Tabela 8 – Valores de pH obtidos após experimentos em laboratório

Convencional				Catalítica			
Bruto		Tratado		Bruto		Tratado	
Dose de O ₃ (mg/L)	pH	Dose de O ₃ (mg/L)	pH	Dose de O ₃ (mg/L)	pH	Dose de O ₃ (mg/L)	pH
0	7,79	0	8,49	0	7,79	0	8,49
183	8,65	183	8,49	183	8,49	183	8,18
366	8,9	366	8,65	366	8,72	366	8,28
549	8,95	549	8,89	549	8,62	549	8,39
732	9,1	732	9,01	732	8,78	732	8,49
915	9,2	915	8,96	915	8,88	915	8,75

Foi observado um aumento progressivo do pH do lixiviado. Na ozonização convencional, o maior valor de pH do lixiviado bruto ozonizado foi de 9,2, aplicando uma dose de 915mg O₃/L, enquanto para o lixiviado tratado este valor foi de 9,01, na dose de 732mg O₃/L. Na ozonização catalítica, o maior valor de pH do lixiviado bruto ozonizado foi de 8,88 na dose de 915mg O₃/L, enquanto para o lixiviado tratado este valor foi de 8,75 para a mesma dose.

Este aumento pode ser explicado devido ao fato de pHs básicos, além de serem característicos dos lixiviados de aterro, favorecem a produção de radicais hidroxila (OH•), que aumentam o pH do meio (CHYS et al., 2015; TIZAOUI et al., 2007). De acordo com Wu et al (1998), o aumento no pH pode ocorrer devido a remoção de dióxido de carbono e ácidos graxos voláteis após a ozonização.

Ao realizar a análise estatística, houve diferença significativa em todos os pontos, apontando que todos os fatores analisados (tipo de efluente, tipo de tratamento aplicado e tempo de ozonização) influenciaram o pH das amostras. As Figuras 9 e 10 apresentam os valores de pH obtidos após os tratamentos aplicados em laboratório, relacionados à dose de ozônio aplicada, para o lixiviado bruto e tratado, respectivamente.

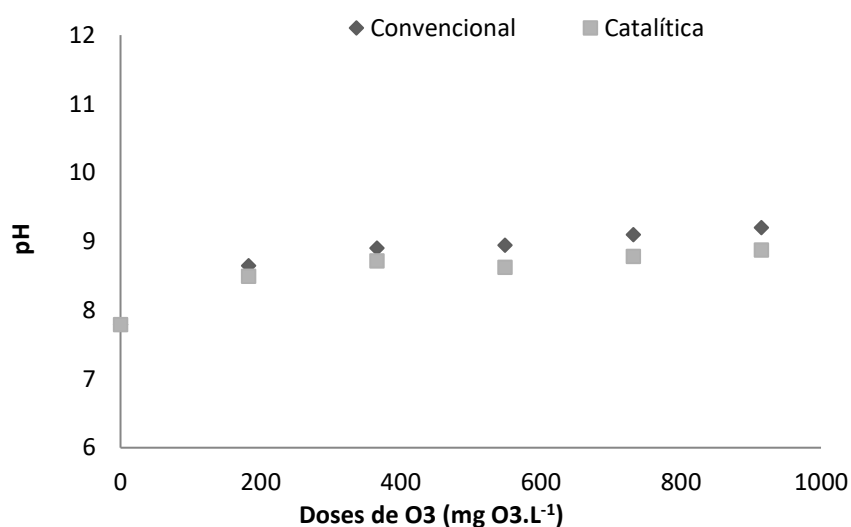


Figura 9 - Valores de pH obtidos para o lixiviado bruto após experimentos em laboratório

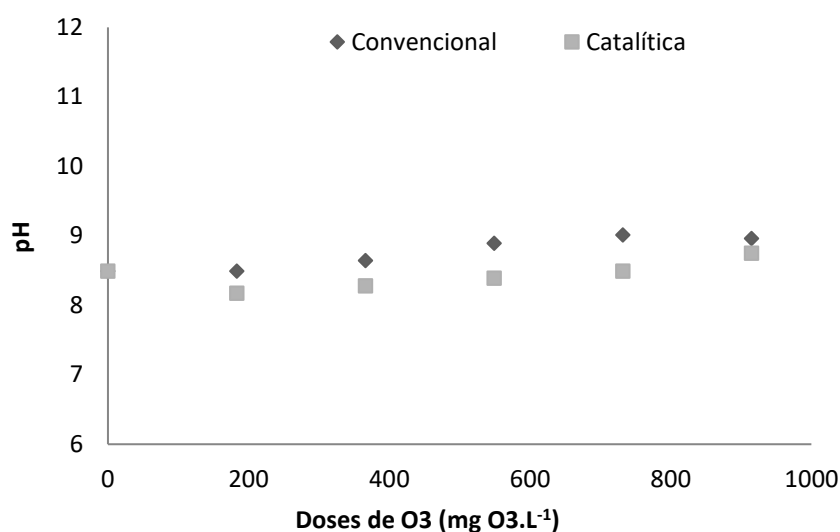


Figura 10 - Valores de pH obtidos para o lixiviado tratado após experimentos em laboratório

Analisando a curva da amostra bruta tratada por ozonização convencional, se observa que houve um aumento gradual dos valores de pH, alcançando o maior valor na última dose aplicada, enquanto que para a amostra de lixiviado tratado houve um aumento gradual até a dose de 732mg O₃/L, ocorrendo uma leve diminuição do pH na dose de 915mg O₃/L desta amostra. Para a curva da amostra bruta tratada por ozonização catalítica, ocorreu um aumento do pH nas doses de 183 e 366mg O₃/L, uma pequena diminuição na dose de 549mg O₃/L, e novamente os valores de pH aumentaram nas doses de 732 e 915mg O₃/L, enquanto que na amostra tratada houve uma diminuição do pH na primeira dose aplicada, e o aumento gradual nas doses seguintes.

6.2 Remoção de cor

A Tabela 9 apresenta os valores de cor verdadeira obtidos após os tratamentos aplicados em laboratório.

Tabela 9 - Valores de cor verdadeira obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto ^a			Tratado ^b		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média (UC)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média (UC)	E%
0	759,30 ^a	-	0	569,48 ^b	-
183	303,72 ^a	60,0%	183	113,90 ^b	80,0%
366	113,90 ^a	85,0%	366	63,28 ^b	88,9%
549	101,24 ^a	86,7%	549	63,91 ^b	88,8%
732	107,57 ^a	85,8%	732	53,15 ^b	90,7%
915	69,60 ^a	90,8%	915	44,29 ^b	92,2%

Catalítica					
Bruto ^a			Tratado ^b		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média (UC)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média (UC)	E%
0	759,30 ^a	-	0	569,48 ^b	-
183	379,65 ^a	50,0%	183	134,99 ^b	76,3%
366	134,99 ^a	82,2%	366	82,26 ^b	85,6%
549	97,02 ^a	87,2%	549	55,68 ^b	90,2%
732	71,71 ^a	90,6%	732	40,50 ^b	92,9%
915	101,24 ^a	86,7%	915	31,64 ^b	94,4%

*Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não apresentam diferença estatística pelo teste de Duncan no nível de 5% de significância.

Os ensaios de ozonização resultaram em uma elevada remoção de cor do lixiviado, alcançando as maiores remoções nas maiores doses de ozônio aplicadas, exceto na ozonização catalítica do lixiviado bruto. Na ozonização convencional, o maior valor de remoção de cor do lixiviado bruto foi de 90,8%, enquanto para o lixiviado tratado a maior remoção foi de 92,2%. Na ozonização catalítica, a maior remoção de cor do lixiviado bruto foi de 90,6% na dose de 732mg O₃/L, enquanto para o lixiviado tratado a maior remoção de cor foi de 94,4%.

Amaral-Silva et al. (2016) alcançaram uma eficiência de remoção de cor de lixiviado de 95% através da ozonização, aplicando uma dose de 1800 mg O₃/L, enquanto Scandelai et al. (2015), obtiveram remoções de cor de até 96,33% aplicando uma dose de 398mg O₃/L, valores semelhantes aos encontrados nesse estudo. Wu et al. (2004) tratando lixiviado a pH 8,1, vazão de 40 mg O₃/min, e tempo de reação de 30 minutos, alcançou aproximadamente 90% de remoção de cor.

De acordo com Gottschalk, Libra e Saupe (2010), a redução da cor ocorre pelo ataque direto de ozônio aos compostos que conferem cor escura ao lixiviado, sendo eles aromáticos ou com ligações duplas presentes nas substâncias húmicas.

Após análise estatística foi constatado que não houve diferença significativa entre os tipos de tratamento aplicados, isto é, não houve diferença significativa entre aplicar a ozonização convencional ou catalítica num mesmo tipo de efluente, mas houve diferença significativa entre os tipos de efluentes dentro de um mesmo tratamento aplicado.

É possível observar nos gráficos das Figuras 11 e 12 que tanto o lixiviado bruto quanto o tratado apresentam a mesma tendência de remoção, de quanto maior a dose, menor o resultado de cor alcançado, com exceção da ozonização catalítica do lixiviado bruto, que obteve a maior remoção de cor na dose de 732mg O₃/L.

As Figuras 11 e 12 apresentam os valores de cor verdadeira obtidos após os tratamentos aplicados em laboratório para o lixiviado bruto e tratado, respectivamente. As Figuras 13 e 14 apresentam as eficiências de remoção de cor verdadeira para o lixiviado bruto e tratado, respectivamente, e a Figura 15 apresenta a comparação das eficiências de remoção de cor médias de todos os tratamentos realizados.

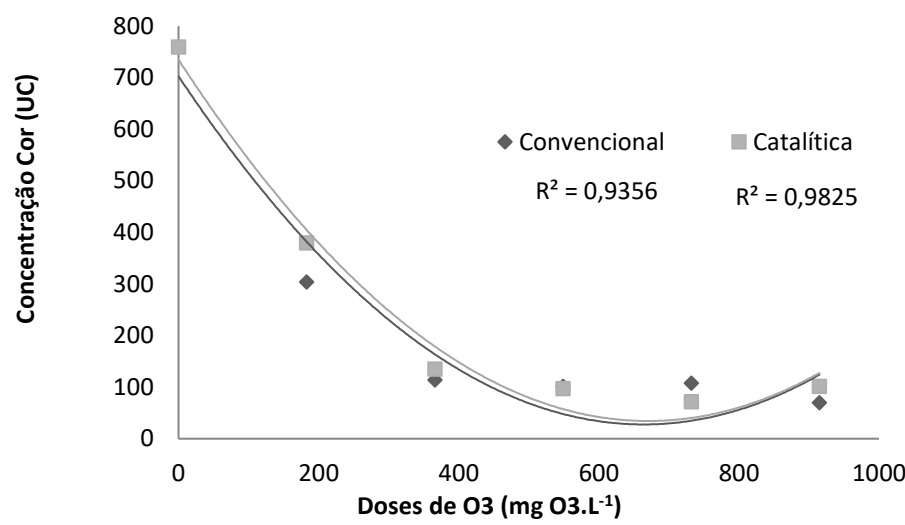


Figura 11 - Valores de cor verdadeira obtidos para o lixiviado bruto após experimentos em laboratório

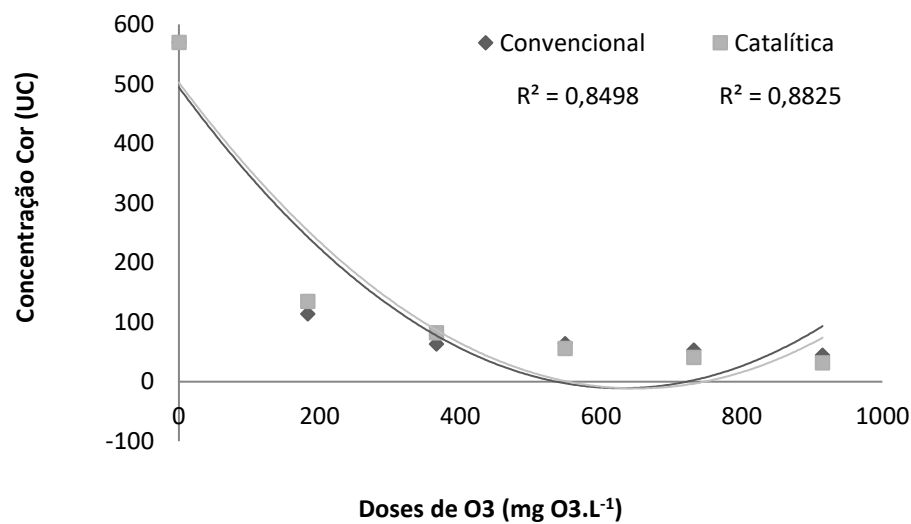


Figura 12 - Valores de cor verdadeira obtidos para o lixiviado tratado após experimentos em laboratório

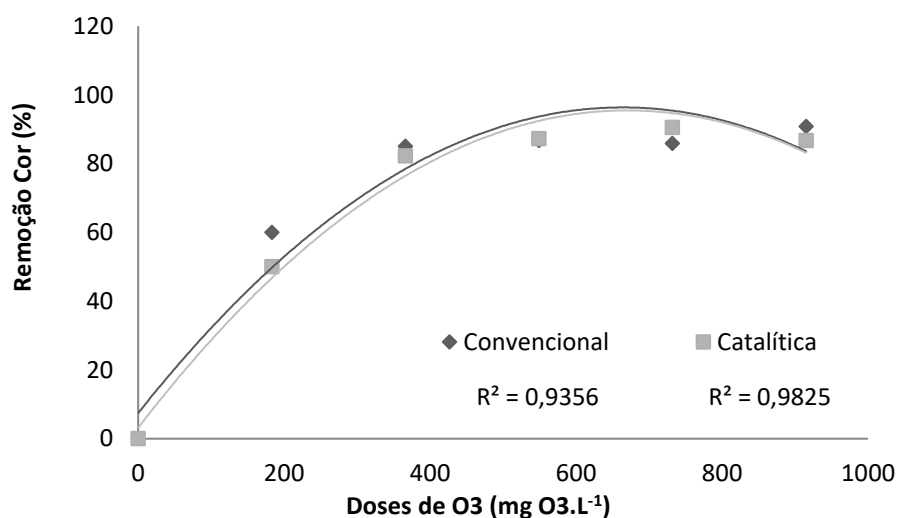


Figura 13 – Eficiência de remoção de cor para o lixiviado bruto

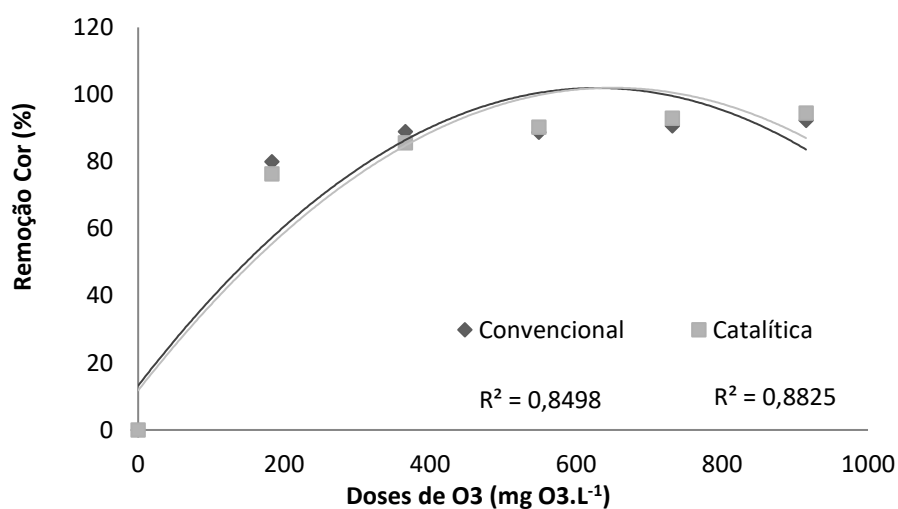


Figura 14 – Eficiência de remoção de cor para o lixiviado tratado

6.3 DQO

A Tabela 10 apresenta os valores de DQO alcançados após os tratamentos aplicados em laboratório.

Tabela 10 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório

Dose de O ₃ (mg/L)	Convencional			Tratado	
	Bruto Média (mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média (mg/L)	E%
0	1656,43 ^a	-	0	598,29 ^b	-
183	313,88 ^a	81,05%	183	410,17 ^b	31,44%

366	188,33 ^a	88,63%	366	328,14 ^b	45,15%
549	188,33 ^a	88,63%	549	246,01 ^b	58,87%
732	313,88 ^a	81,05%	732	328,14 ^b	45,15%
915	313,88 ^a	81,05%	915	246,1 ^b	58,87%

Catalítica					
Dose de O ₃ (mg/L)	Bruto Média (mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Tratado Média (mg/L)	E%
0	1656,43 ^a	-	0	598,29 ^b	-
183	414,82 ^a	74,96%	183	241,5 ^b	59,60%
366	271,7 ^a	83,6%	366	241,5 ^b	59,60%
549	296,3 ^a	82,11%	549	226,4 ^b	62,2%
732	266,67 ^a	83,9%	732	226,4 ^b	62,2%
915	177,78 ^a	89,27%	915	196,2 ^b	67,2%

*Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não apresentam diferença estatística pelo teste de Duncan no nível de 5% de significância.

Foi possível observar uma remoção da DQO de até 88,63% na ozonização convencional do lixiviado bruto, valor alcançado na dose de 549mg O₃/L, e de 58,87% na ozonização convencional do lixiviado tratado, na dose de 915mg O₃/L. Na ozonização catalítica foi possível remover até 89,27% da DQO do lixiviado bruto, maior eficiência obtida nos experimentos, e até 67,2% da DQO do lixiviado tratado, ambos na dose de 915mg O₃/L.

Cortez et al. (2010) alcançaram eficiências de remoção de 23%, 30%, 36% e 40% tratando lixiviado de aterro em pHs de 3,5, 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Tizaoui et al. (2007) obtiveram 27% de remoção de DQO operando a pH 8,7, vazão de 16 mg O₃/L e tempo de reação 60min. Amaral-Silva et al. (2016) alcançaram taxas de remoção de 34% de DQO de lixiviado operando a pH 9,0 e aplicando uma dose de ozônio de 1800mg O₃/L. Scandelai et al. (2018) através da ozonização de lixiviado de 30,60,90 e 120min alcançaram remoções de DQO 47%, 48%, 50% e 54%, respectivamente. As Figuras 15 e 16 apresentam os valores de DQO alcançados após os tratamentos aplicados em laboratório, para o lixiviado bruto e

tratado, respectivamente. As Figuras 17 e 18 apresentam as eficiências de remoção de DQO para o lixiviado bruto e para o lixiviado tratado, respectivamente.

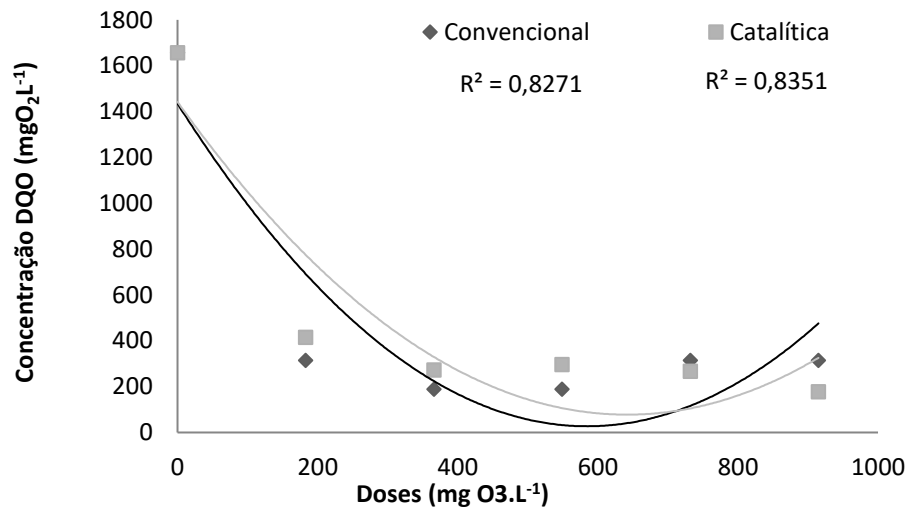


Figura 15 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto

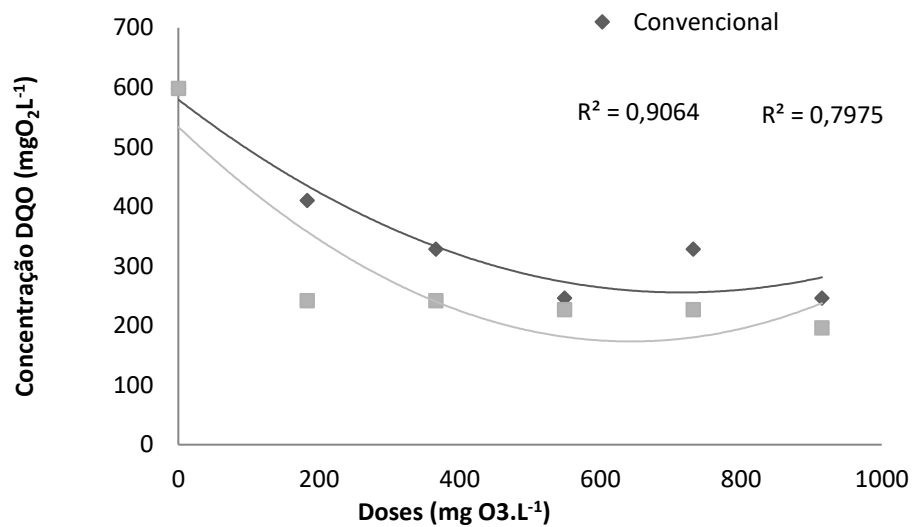


Figura 16 - Valores de DQO obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado

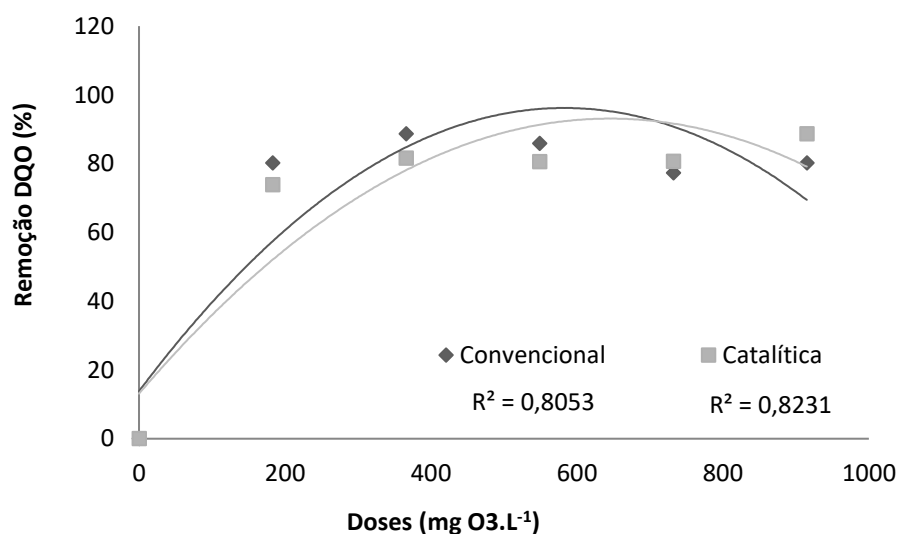


Figura 17 - Eficiência de remoção de DQO para o lixiviado bruto

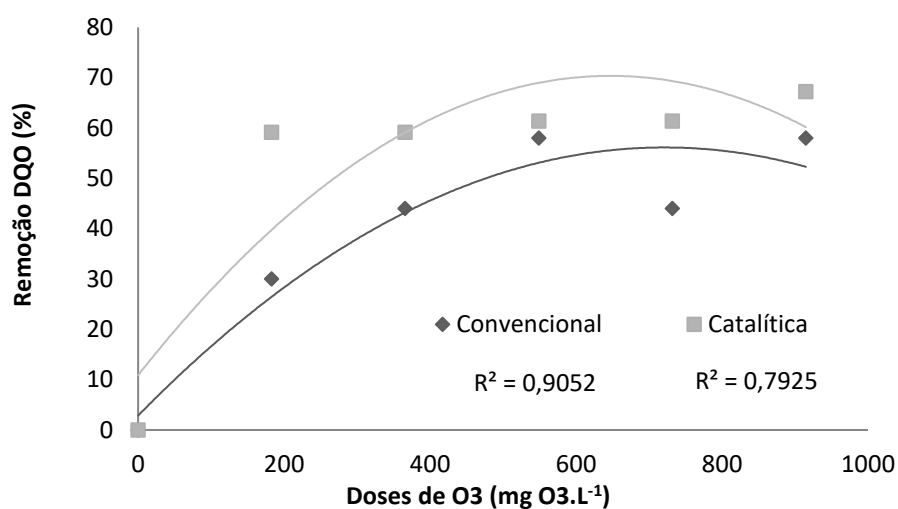


Figura 18 – Eficiência de remoção de DQO para o lixiviado tratado

Através da análise estatística foi constatado que houve diferença significativa somente nos tempos aplicado – e consequentemente nas doses de ozônio aplicadas – e entre os tipos de efluente, tanto para a ozonização convencional quanto para a catalítica, e que dentro do mesmo tipo de efluente não houve diferença significativa para o tratamento aplicado.

A análise dos gráficos acima corrobora com o resultado do teste estatístico aplicado, uma vez que é possível observar que o mesmo tipo de efluente bruto, independente do tratamento aplicado, apresenta comportamento semelhante, apontando que o tipo de tratamento aplicado não influenciou significativamente nos resultados.

6.4 Fósforo

A Tabela 11 apresenta os valores de fósforo alcançados após os tratamentos aplicados em laboratório.

Tabela 11 – Valores de P obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média (mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média (mg/L)	E%
0	5,63 ^a	-	0	3,63 ^b	-
183	1,38 ^a	75,5%	183	2,00 ^a	44,9%
366	1,75 ^a	68,9%	366	0,88 ^a	75,8%
549	0,50 ^a	91,1%	549	1,75 ^a	51,8%
732	0,75 ^a	86,7%	732	0,50 ^a	86,2%
915	1,13 ^a	79,9%	915	0,00 ^a	100%

Catalítica					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média (mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média (mg/L)	E%
0	5,63 ^a	-	0	3,63 ^b	-
183	2,50 ^a	55,6%	183	1,88 ^a	48,2%
366	0,75 ^a	86,7%	366	2,25 ^a	38%
549	0,88 ^a	84,4%	549	2,25 ^a	38%
732	0,88 ^a	84,4%	732	0,75 ^a	79,3%
915	0,25 ^a	95,6%	915	0,13 ^a	96,6%

*Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não apresentam diferença estatística pelo teste de Duncan no nível de 5% de significância.

Foi possível remover até 100% do fósforo do lixiviado, aplicando 915mg O₃/L na ozonização convencional do lixiviado tratado. Loebens (2019), ao tratar lixiviado de aterro através da ozonização convencional e catalítica, utilizando cinza de casca de arroz ativada como catalisador, alcançou 67,5% e 72,5% de remoção de fósforo,

aplicando doses de ozônio de 183mg/L e 274,5mg/L, respectivamente. Brito (2014) obteve remoção de fósforo de 37,5% aplicando ozonização catalítica em presença de ferro.

As Figuras 19 e 20 apresentam os valores de DQO alcançados após os tratamentos aplicados em laboratório, para o lixiviado bruto e tratado, respectivamente. As Figuras 21 e 22 apresentam as eficiências de remoção de DQO para o lixiviado bruto e para o lixiviado tratado, respectivamente.

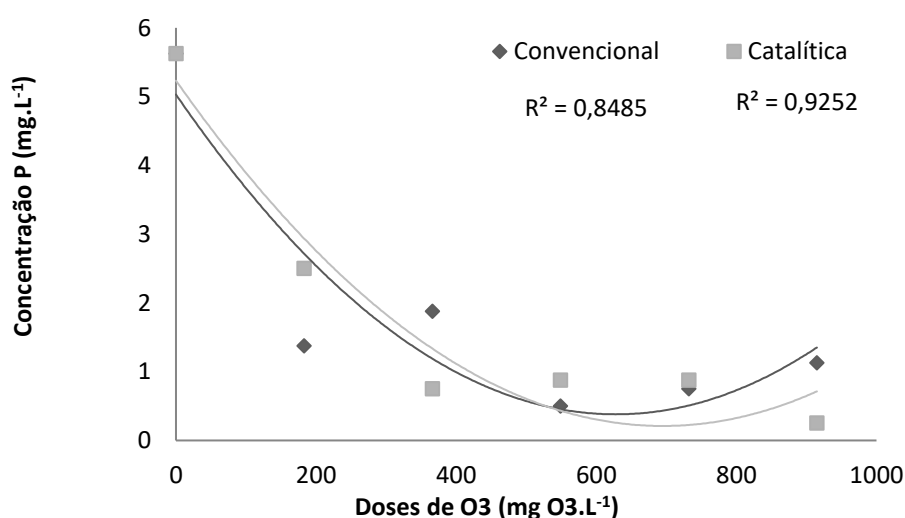


Figura 19 - Valores de P obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto

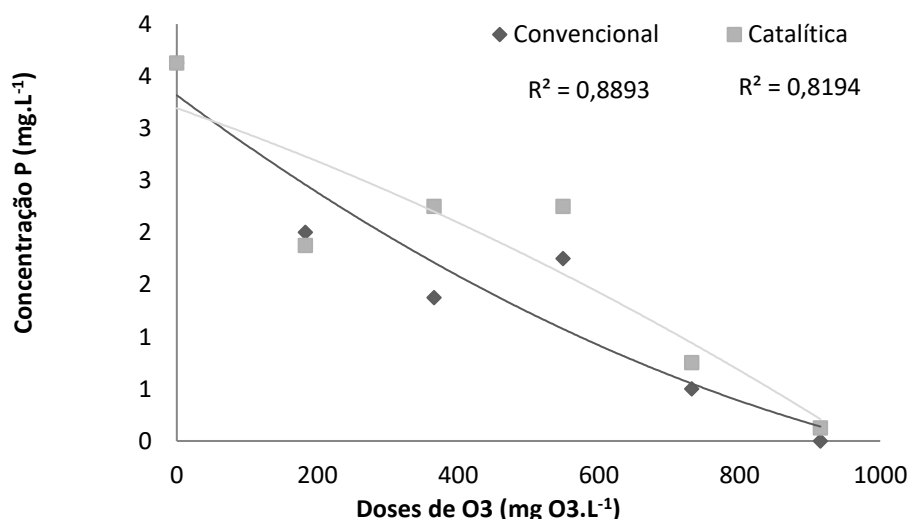


Figura 20 - Valores de P obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado

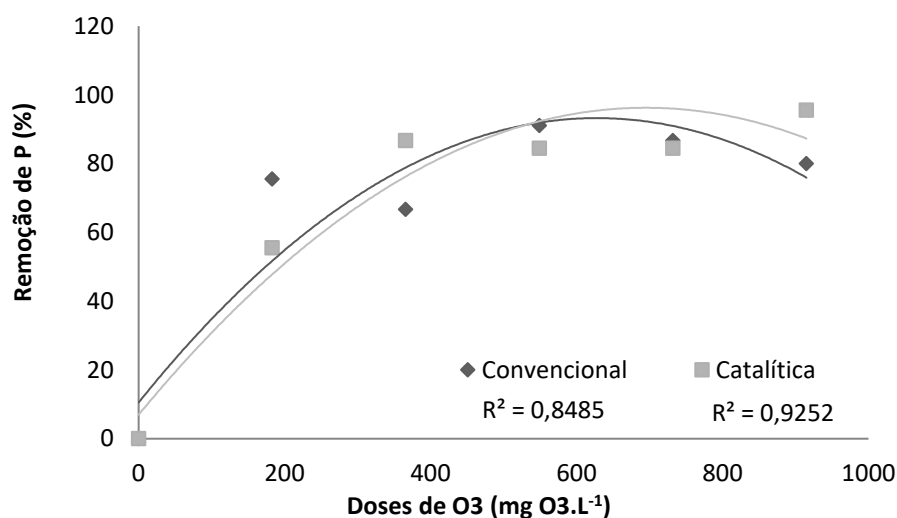


Figura 21 - Eficiência de remoção de P para o líquido bruto

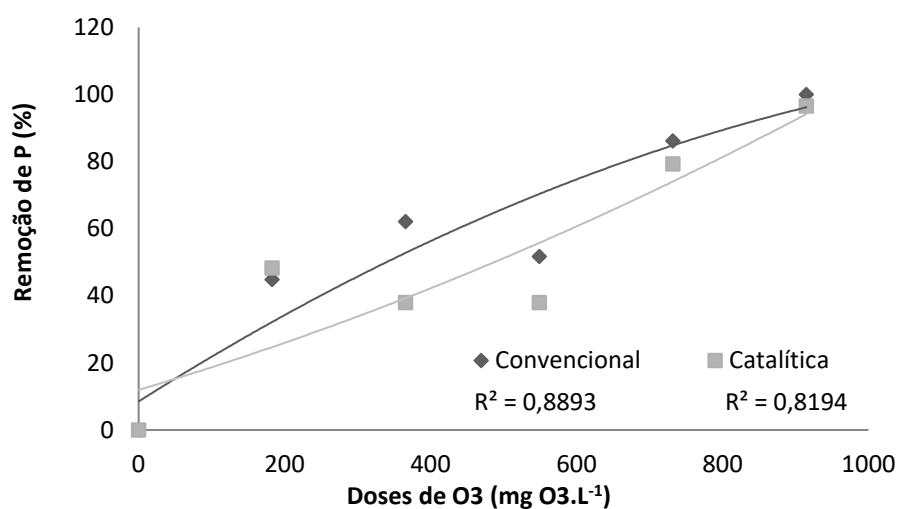


Figura 22 - Eficiência de remoção de P para o líquido tratado

Através da análise estatística foi possível observar diferença significativa somente nos tempos de ozonização aplicados, apontando diferença significativa nas amostras de líquido bruto e tratado antes do tratamento por ozonização. É possível observar que os mesmos tipos de efluente apresentam tendências semelhantes, tanto para o tratamento por ozonização convencional quanto para a ozonização catalítica.

6.5 Metais

As tabelas 12 a 15 apresentam os valores alcançados após experimentos em laboratório de zinco, cromo, chumbo e cádmio, respectivamente.

Tabela 12 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	2,80	-	0	2,36	-
183	3,41	-	183	2,50	-
366	4,10	-	366	1,43	39,41%
549	4,30	-	549	2,24	5,08%
732	4,48	-	732	1,89	19,92%
915	2,39	14,6%	915	1,40	40,68%

Catalítica					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	2,80	-	0	2,36	-
183	2,64	5,71%	183	2,59	-
366	2,35	16,07%	366	2,71	-
549	2,54	9,29%	549	2,85	-
732	3,11	-	732	1,84	22,03%
915	2,38	15%	915	2,13	9,75%

Tabela 13 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	9,24	-	0	11,58	-
183	11,03	-	183	9,14	21,07%
366	10,86	-	366	5,51	52,42%

549	9,29	-	549	8,63	27,47%
732	9,06	1,95%	732	6,89	40,5%
915	9,28	-	915	7,31	36,87%
Catalítica					
Bruto			Tratado		
Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	9,24	-	0	11,58	-
183	9,88	-	183	9,25	20,12%
366	9,99	-	366	10,46	9,67%
549	9,15	0,97%	549	9,66	16,58%
732	10,51	-	732	7,08	38,86%
915	8,51	7,9%	915	6,76	41,62%

Tabela 14 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto			Tratado		
Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	0,24	-	0	0,18	-
183	0,31	-	183	0,01	94,4%
366	0,51	-	366	0,00	100%
549	0,18	25%	549	0,08	55,56%
732	0,30	-	732	0,00	100%
915	0,61	-	915	0,03	83,33%
Catalítica					
Bruto			Tratado		
Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O₃(mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	0,24	-	0	0,18	-
183	1,19	-	183	0,29	-
366	0,18	25%	366	0,15	16,67%
549	0,14	41,67%	549	0,10	44,44%

732	0,49	-	732	0,19	-
915	0,19	20,83%	915	0,23	-

Tabela 15 - Valores de Cd obtidos após experimentos em laboratório

Convencional					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	0	-	0	0	-
183	0	-	183	0	-
366	0	-	366	0	-
549	0	-	549	0	-
732	0	-	732	0	-
915	0	-	915	0	-

Catalítica					
Bruto			Tratado		
Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%	Dose de O ₃ (mg/L)	Média(mg/L)	E%
0	0	-	0	0	-
183	0	-	183	0	-
366	0	-	366	0	-
549	0	-	549	0	-
732	0	-	732	0	-
915	0	-	915	0	-

Ao analisar os resultados obtidos é possível notar que diversas amostras tratadas apresentam concentrações de metais superiores aos efluentes brutos. Este fato pode ter ocorrido em função da digestão nítrico-perclórica não ter sido totalmente eficaz em digerir as amostras.

Destaca-se que foi possível remover até 40,68% de zinco, até 52,42% de cromo, e até 100% de chumbo na ozonização convencional do lixiviado tratado. Não foram detectadas concentrações de cádmio em nenhuma das amostras analisadas. Corso, Scandelai e Tavares (2015) alcançaram remoções de chumbo e zinco de

90,3% e 58,1%, respectivamente, através da ozonização convencional aplicando uma dose de 1,2mg O₃/L, e ao aplicar ozonização catalítica na mesma dose, com 0,5g de TiO₂, foi possível remover até 96,1% de chumbo e 22,1% de zinco. As Figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28 apresentam os valores de zinco, cromo e chumbo obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto e tratado, respectivamente

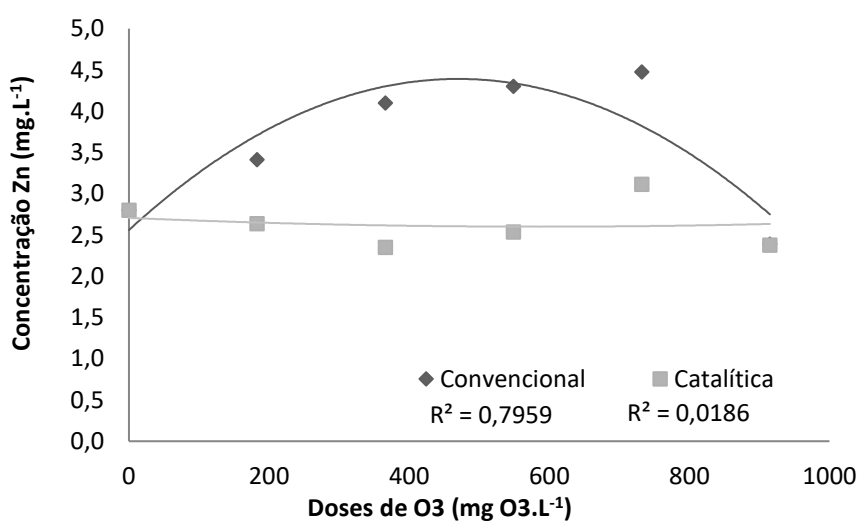


Figura 23 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto

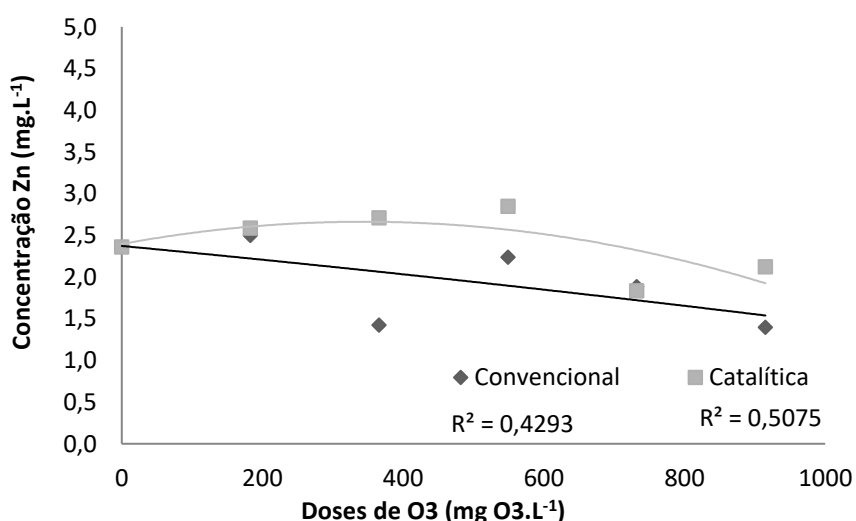


Figura 24 - Valores de Zn obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado

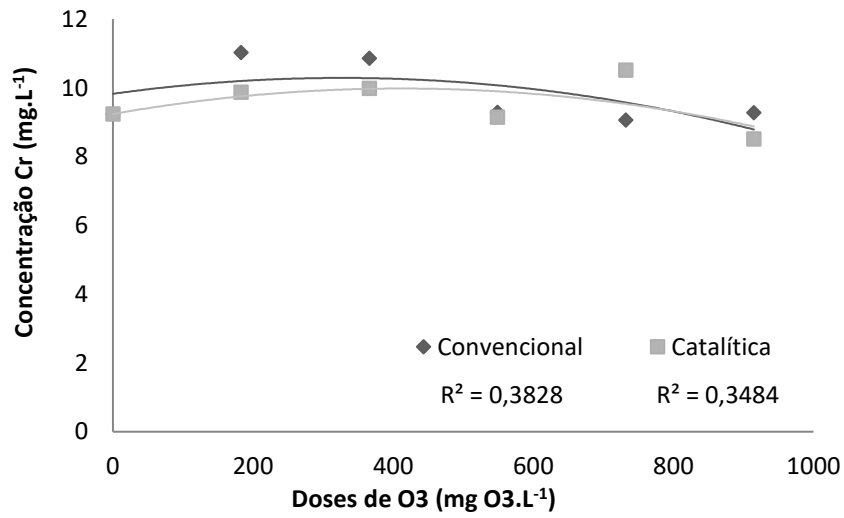


Figura 25 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto

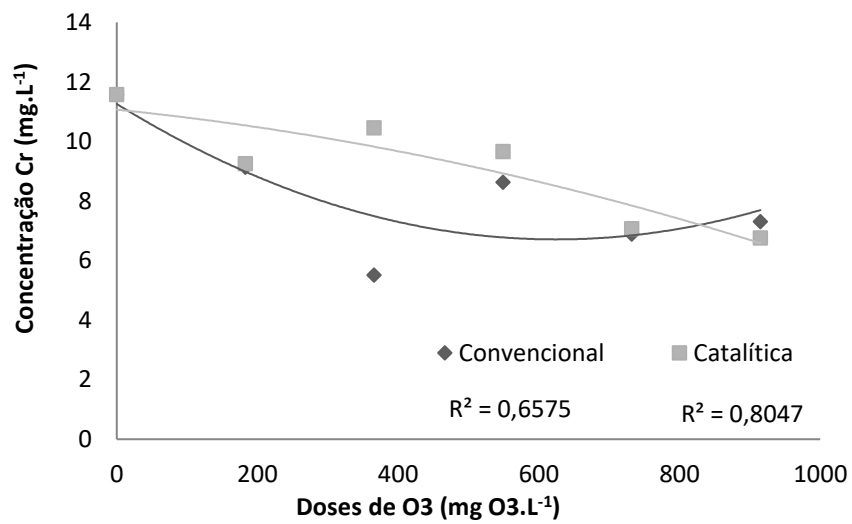


Figura 26 - Valores de Cr obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado

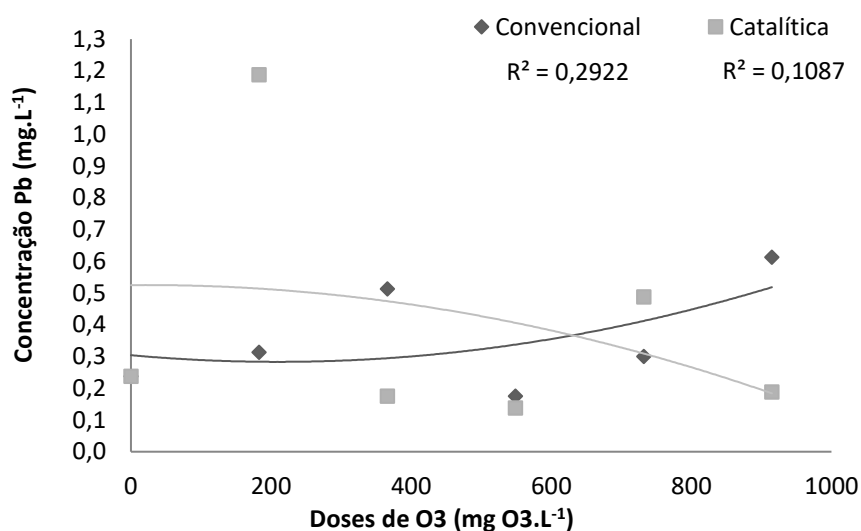


Figura 27 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado bruto

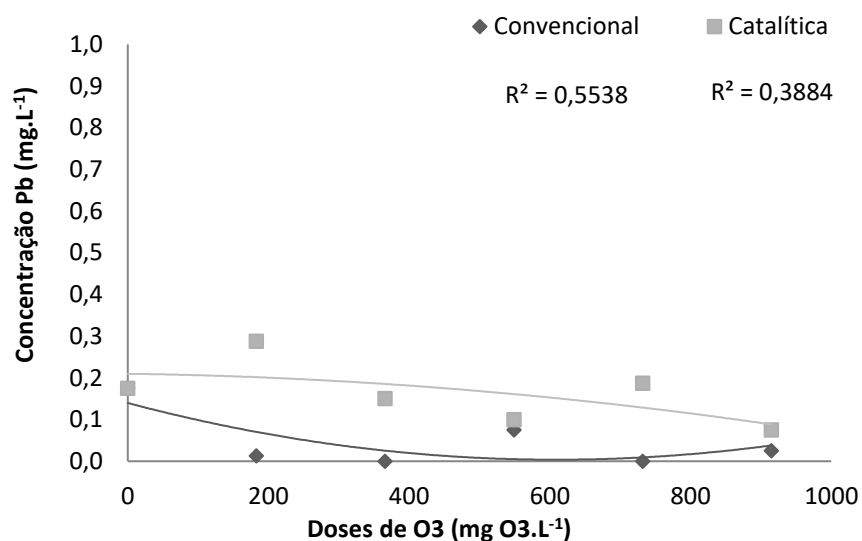


Figura 28 - Valores de Pb obtidos após experimentos em laboratório para o lixiviado tratado

6.6 Fitotoxicidade

A Tabela 16 apresenta os índices de germinação alcançados no experimento.

Tabela 16 – Índices de Germinação de pepino obtidos no experimento

Convencional		Catalítica	
Dose de O ₃ (mg/L)	IG	Dose de O ₃ (mg/L)	IG
0	39,0%	0	39,4%
183	31,6%	183	31,2%
366	30,2%	366	34,3%
549	20,4%	549	29,1%
732	29%	732	35,8%
915	33,3%	915	42,2%

Após os testes de fitotoxicidade foi possível observar que somente as amostras de lixiviado tratado, tanto pela ozonização convencional quanto a catalítica apresentaram germinação. Na ozonização convencional houve um pequeno decaimento do índice de germinação, o que pode apontar que as sementes de pepino são mais sensíveis aos compostos formados no processo de ozonização do que os presentes no efluente bruto. Na ozonização catalítica foi possível aumentar o índice de germinação de 39,4% para 42,2%, demonstrando que através do tratamento foram quebrados compostos tóxicos às sementes.

Hoss et al. (2019), tratando efluente de lixiviado de aterro através da ozonização, aplicando doses de 0, 87,6, 174,8, 262,0, 524,4, 582,8 e 728,4mg O₃/L não observaram germinação de sementes de alface e pepino em nenhum dos tratamentos aplicados, o que pode significar que as doses de ozônio aplicadas no estudo não foram suficientes para diminuir a toxicidade do efluente. Telles (2010) em sua pesquisa, ao utilizar a análise de toxicidade para avaliar o efeito da ozonização, também não alcançou os resultados esperados, obtendo somente uma diminuição da toxicidade de aproximadamente 16%, aplicando uma dose de 600mg/L de ozônio durante 60 minutos, valor inferior ao esperado no estudo.

Foi possível observar que não ocorreu a germinação das sementes de alface em nenhuma das amostras além das placas de controle. Este fato pode ser explicado pelos estudos de Torres et al. (2018), nos quais afirmam que as sementes de alface apresentam uma elevada sensibilidade as mais diversas substâncias.

A Figura 29 apresenta os Índices de Germinação das amostras de lixiviado tratado após os experimentos realizados em laboratório. É possível observar que o lixiviado tratado apresenta tendências semelhantes entre a ozonização convencional e a ozonização catalítica.

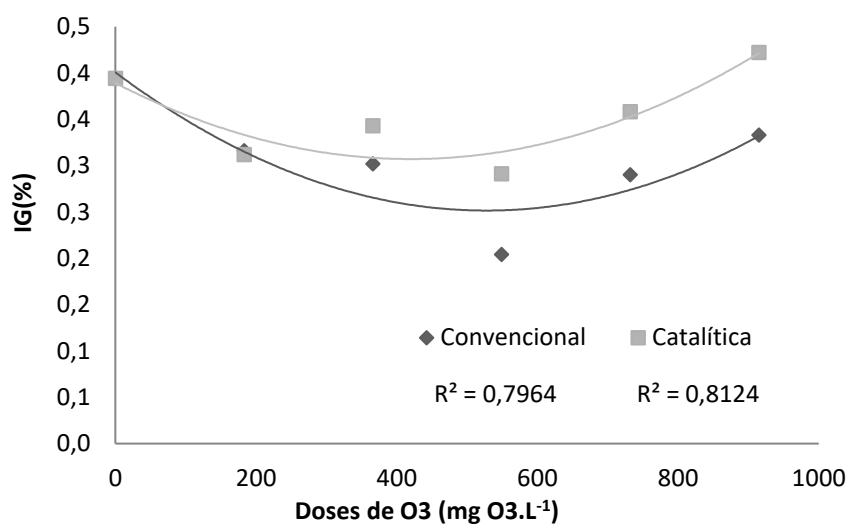


Figura 29 – Índices de Germinação das amostras de lixiviado tratado após experimentos em laboratório

As Figuras 30 a 37 apresentam as placas após teste de fitotoxicidade.

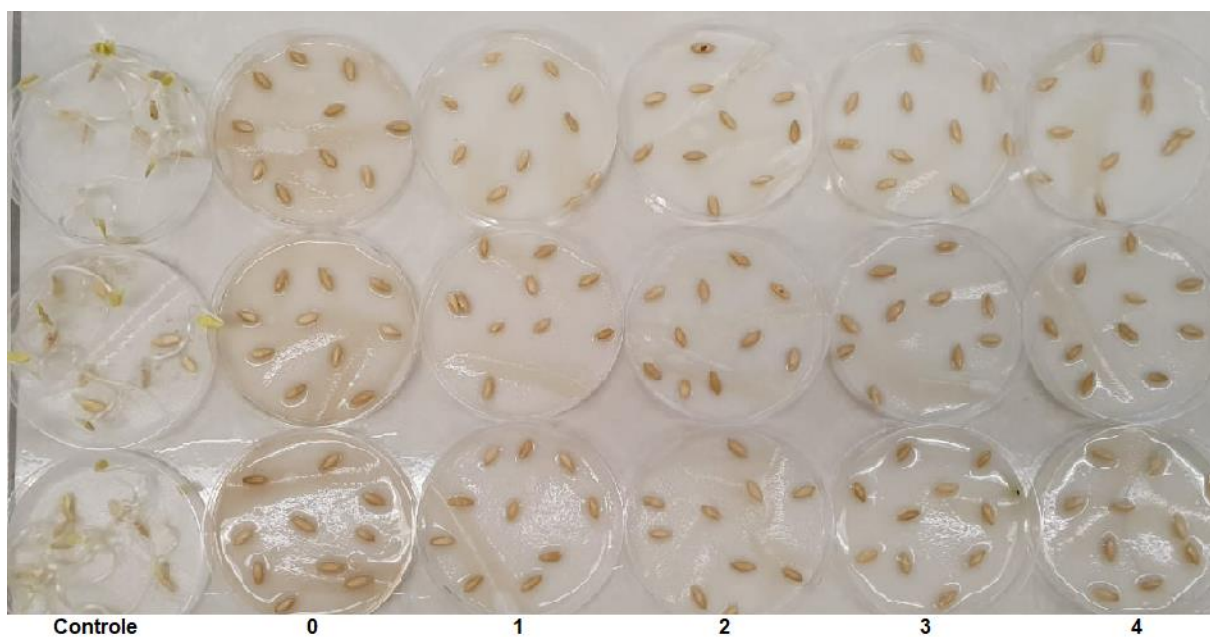


Figura 30 - Amostras de ozonização convencional de lixiviado bruto na germinação de sementes de pepino

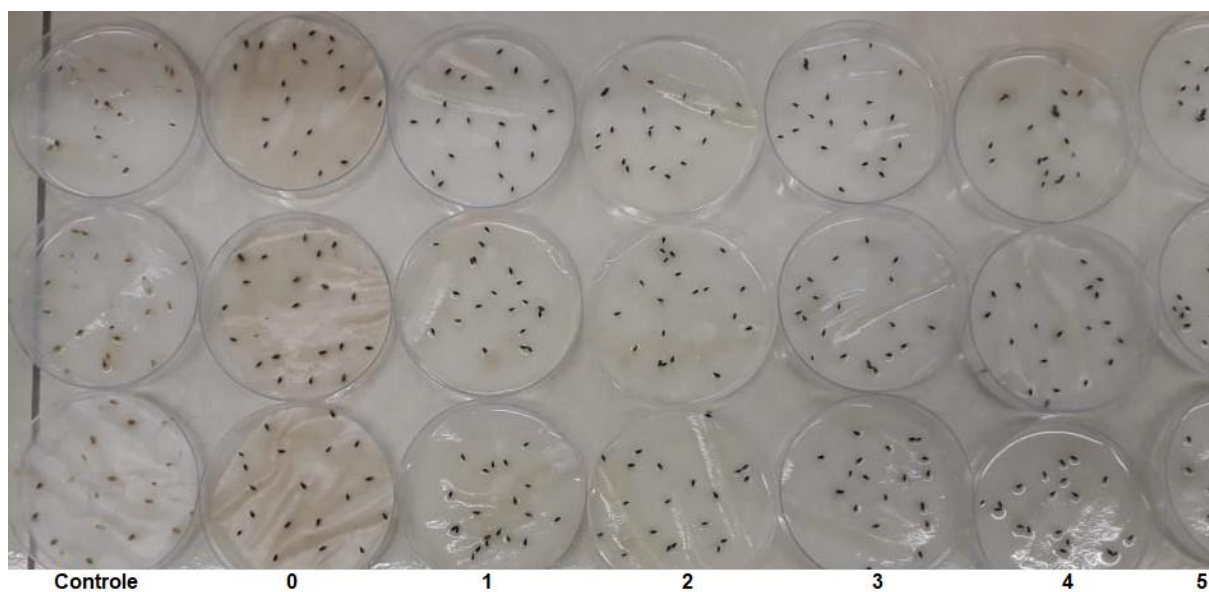


Figura 31 – Amostras de ozonização convencional de lixiviado bruto na germinação de sementes de alface

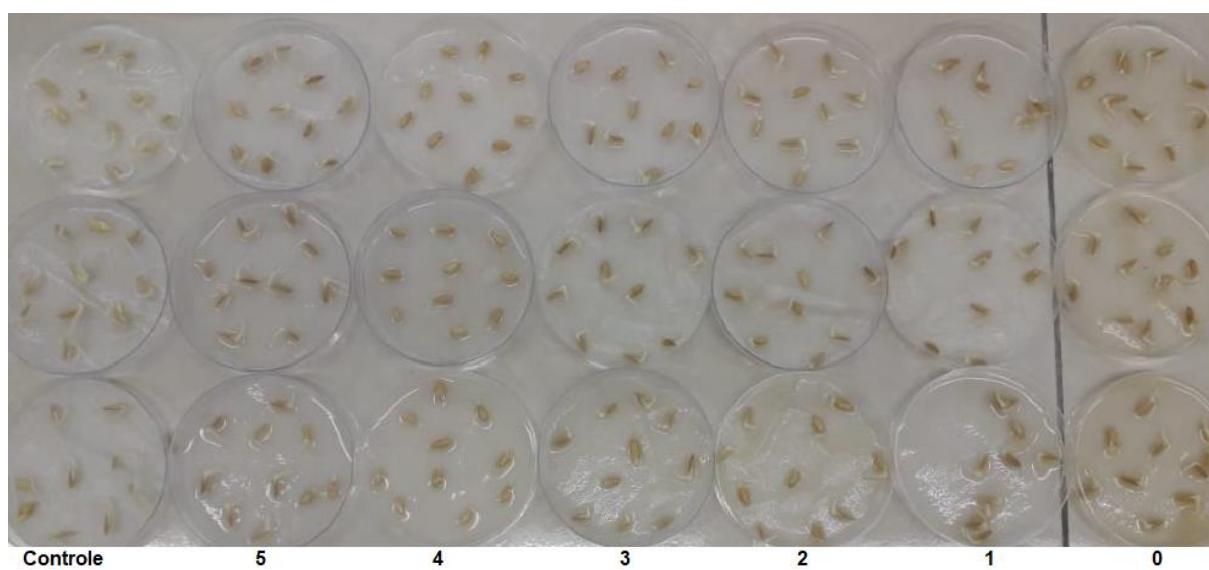


Figura 32 – Amostras de ozonização convencional de lixiviado tratado na germinação de sementes de pepino

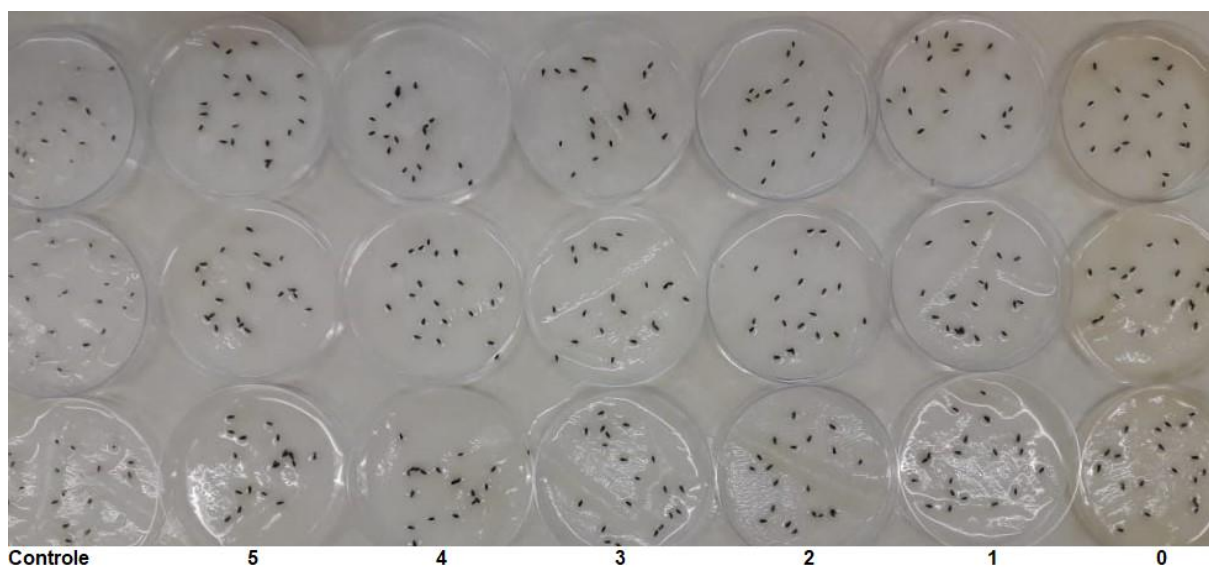


Figura 33- Amostras de ozonização convencional de lixiviado tratado na germinação de sementes de alface

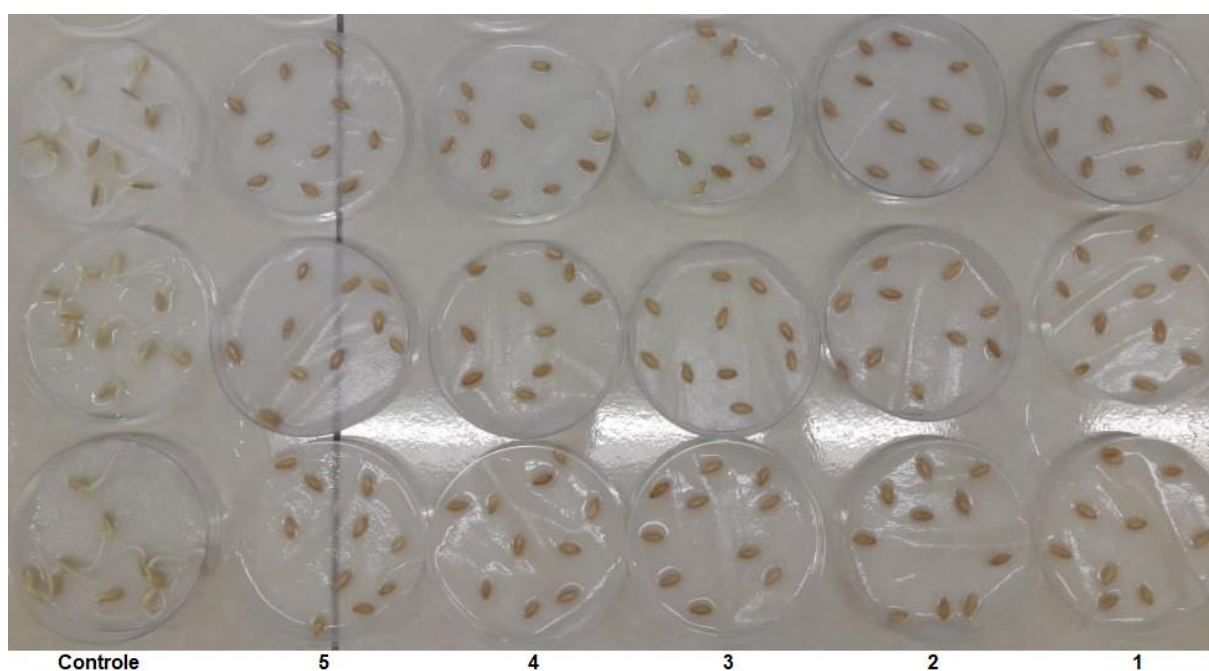


Figura 34 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado bruto na germinação de sementes de pepino

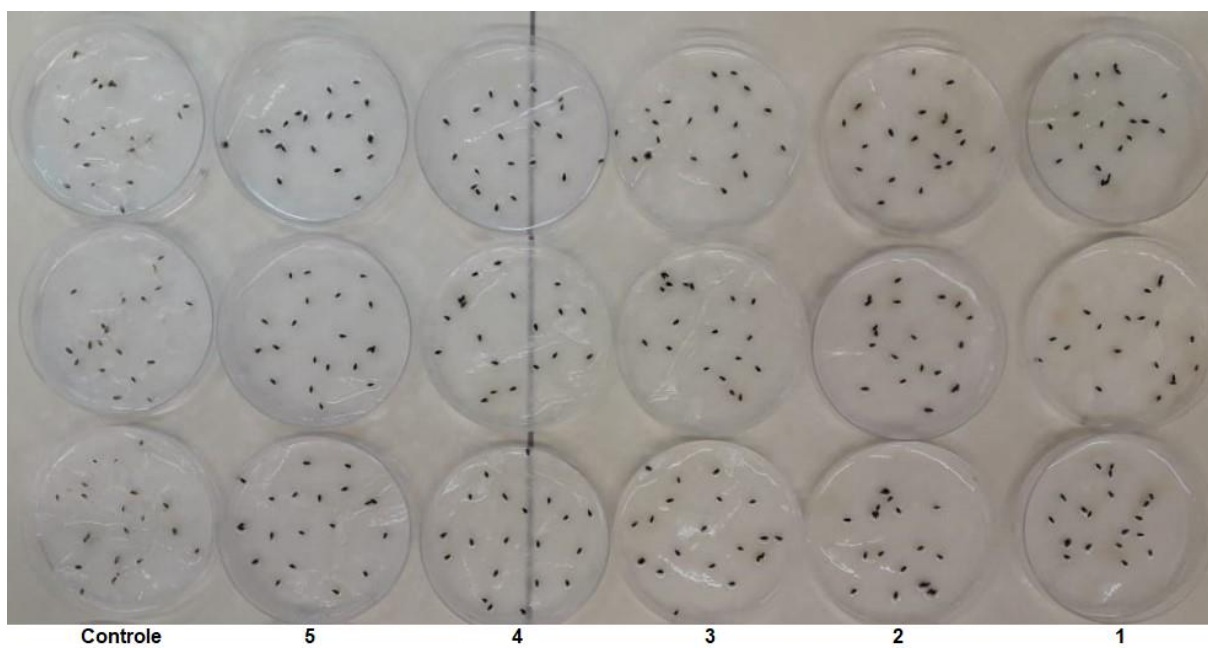


Figura 35 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado bruto na germinação de sementes de alface

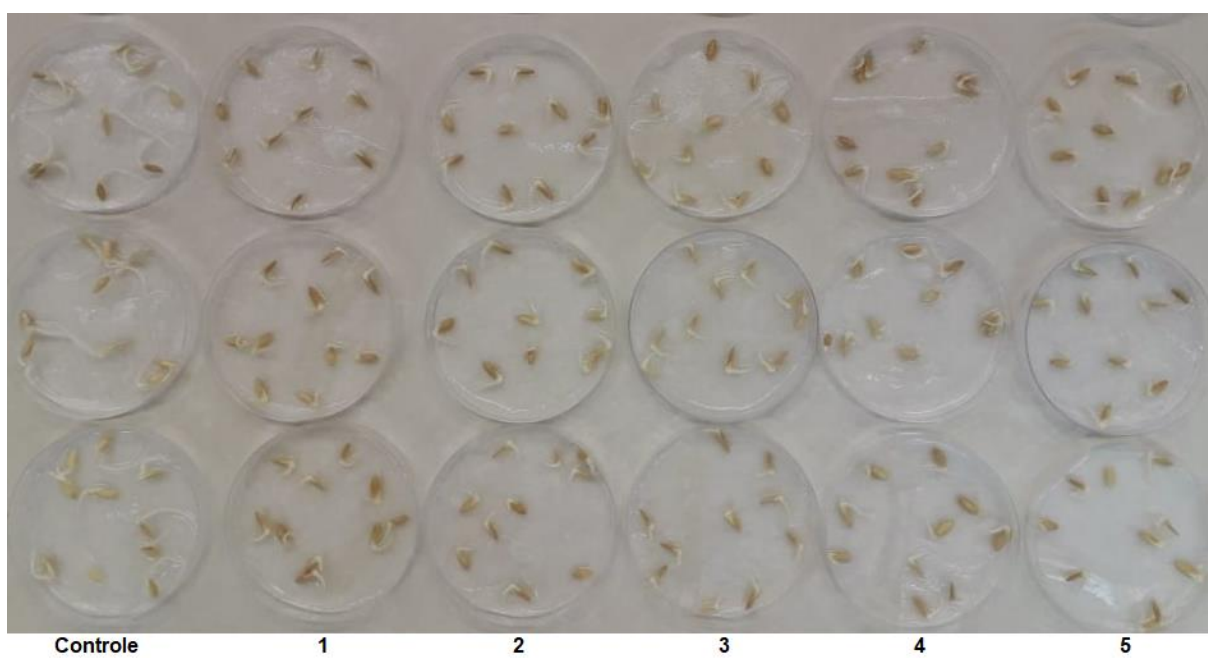


Figura 36 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado tratado na germinação de sementes de pepino

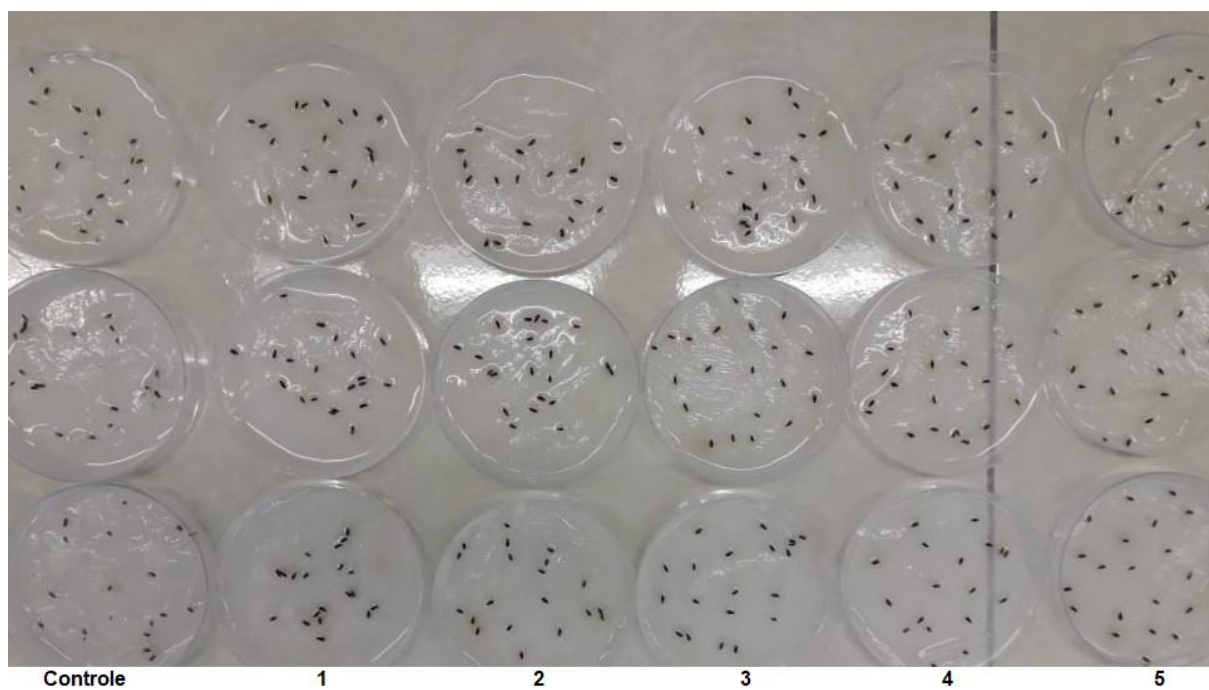


Figura 37 – Amostras de ozonização catalítica de lixiviado tratado na germinação de sementes de alface

6. Conclusão

Após os experimentos realizados, nas condições testadas, pode-se concluir que a ozonização convencional e catalítica são promissoras para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, uma vez que foi possível alcançar altas eficiências de remoção de poluentes através destes tratamentos.

Verificou-se que a ozonização proporcionou um aumento nos valores de pH do efluente, tanto na ozonização convencional quanto na catalítica, e em ambos os lixiviados bruto e tratado, obtendo valores de pH de até 9,2. Foi possível diminuir a cor das amostras de lixiviado de forma considerável, removendo até 94,4% da cor do lixiviado tratado através da ozonização catalítica.

Para a análise de DQO, foi possível alcançar remoções de até 89,7% na ozonização catalítica do lixiviado bruto. O tratamento por ozonização não foi capaz de mineralizar totalmente a matéria orgânica presente nas amostras de lixiviado bruto, o que sugere que maiores doses de ozônio sejam testadas, ou até mesmo que sejam empregados outros tratamentos juntamente da ozonização.

Quanto à remoção de fósforo, foi possível alcançar até 100% de remoção na ozonização convencional do lixiviado tratado, apresentando altos valores de remoção nos demais tratamentos aplicados. Na análise de metais pesados foi possível remover até 40,68% de zinco, 52,42% de cromo, e 100% dos valores de chumbo, sendo constatada a ausência de cádmio em todas as amostras analisadas.

Os testes de fitotoxicidade apontaram germinação de sementes somente nas amostras de lixiviado tratado, tanto na ozonização convencional quanto na catalítica, proporcionando um aumento no índice de germinação de 39,4% para 42,2%.

De modo geral, pode-se considerar que a ozonização, tanto convencional quanto catalítica, apresentou maiores eficiências para o lixiviado tratado, o que pode ser explicado pois o mesmo apresenta uma carga menor de poluentes que o lixiviado bruto.

Foi observado que o tipo de tratamento aplicado (ozonização convencional ou catalítica) não proporcionou diferença significativa nos resultados do ponto de vista estatístico. Este resultado pode ser explicado pois o pH dos lixiviados brutos era levemente alcalino, de modo que mesmo sem a utilização de catalisadores a reação do ozônio ocorreria por via indireta. Sugere-se que mais estudos sejam realizados sobre a aplicação de carvão ativado de cinza de casca de arroz como catalisador na ozonização, uma vez que os testes estatísticos em sua maioria não apontaram

diferença significativa entre a ozonização convencional e catalítica abordadas neste estudo. Sugere-se que outras doses de ozônio e de catalisador, bem como outros tipos de catalisadores sejam testados, buscando a otimização dos processos de ozonização.

Após os estudos conduzidos, pode-se considerar o processo de ozonização eficaz no tratamento de lixiviado de aterro, uma vez que foi possível alcançar altas eficiências na remoção de contaminantes, e remover até 94,4% da cor, 89,7% da DQO, 100% do fósforo e chumbo, 40,68% de zinco e 52,42% de cromo, além de diminuir a toxicidade do efluente.

REFERÊNCIAS

ABOOD, Alkhafaji R. et al. Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. **Waste management**, v. 34, n. 2, p. 439-447, 2014.

ABRELPE. *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2015*. Disponível em: <www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>. Acesso em: 27 de abr. 2018.

ABRELPE. *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2018-2019*. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>>. Acesso em: 09 de jan. 2020.

AHMED, Abdelatif Mukhtar; SULAIMAN, Wan Norazmin. Evaluation of groundwater and soil pollution in a landfill area using electrical resistivity imaging survey. **Environmental management**, v. 28, n. 5, p. 655-663, 2001.

AMARAL-SILVA, Nuno et al. Ozonation and perozone on the biodegradability improvement of a landfill leachate. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 1, p. 527-533, 2016.

AMOR, Carlos et al. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water**, v. 11, n. 2, p. 205, 2019.

ANDRADE, Larissa Pacheco. Uso de ozônio (O₃) para remoção de metais pesados de água de drenagem ácida de mina na INB/Caldas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

ANDREOZZI, Roberto et al. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 620-628, 2000.

ANDREWS, William J.; MASONER, Jason R.; COZZARELLI, Isabelle M. Emerging contaminants at a closed and an operating landfill in Oklahoma. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 32, n. 1, p. 120-130, 2012.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington, DC, USA: APHA, AWWA, WPCF. 2005.

ASSALIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Embrapa Meio Ambiente-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2007.

ASSALIN, Márcia Regina; SILVA, Priscila Lima da; DURÁN, Nelson. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro, 1992.

BOHDZIEWICZ, Jolanta; BODZEK, Michał; GORSKA, Joanna. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 7, p. 641-646, 2001.

Brasil. [Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010]. *Política nacional de resíduos sólidos* [recurso eletrônico]. – 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012. 73 p. – (Série legislação; n. 81)

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP na presença de ferro em sistema contínuo**. Dissertação (mestrado em Ciências), Lorena-SP, 2014.

BUSCH, Jan et al. Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1467-1471, 2010.

BUTT, T. E. et al. Literature review of baseline study for risk analysis—The landfill leachate case. **Environment international**, v. 63, p. 149-162, 2014.

CABRERA, G. L.; RODRIGUEZ, D. M. G. Genotoxicity of leachates from a landfill using three bioassays. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 426, n. 2, p. 207-210, 1999.

CANTON, Cristina; ESPLUGAS, Santiago; CASADO, Juan. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 2, p. 139-149, 2003.

CATAPRETA, Cicero Antonio Antunes. Comportamento de um aterro sanitário experimental: avaliação da influência do projeto, construção e operação. 2008.

CHATURAPRUEK, A.; VISVANATHAN, C.; AHN, K. H. Ozonation of membrane bioreactor effluent for landfill leachate treatment. **Environmental Technology**, v. 26, n. 1, p. 65-73, 2005.

CHEMLAL, R. et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281-289, 2014.

CHRISTENSEN, Thomas H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659-718, 2001.

CHYS, Michael et al. Ozonation of biologically treated landfill leachate: efficiency and insights in organic conversions. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 104-111, 2015.

CLARKE, Bradley O. et al. Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. **Chemosphere**, v. 127, p. 269-275, 2015.

CORSO, B. L.; SCANDELA, APJ; TAVARES, CRG. Processos oxidativos avançados: remoção de metais em lixiviado de aterro sanitário com O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 258-263, 2015.

CORTEZ, Susana et al. Mature landfill leachate treatment by denitrification and ozonation. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 1, p. 148-153, 2011.

CORTEZ, Susana et al. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 730-734, 2010.

DAMGAARD, Anders et al. LCA and economic evaluation of landfill leachate and gas technologies. **Waste management**, v. 31, n. 7, p. 1532-1541, 2011.

DA SILVA, Suse Botelho et al. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 2, p. 659-682, 2011.

DE MORAIS, Josmaria Lopes; ZAMORA, Patricio Peralta. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of hazardous materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F.; LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**, p. 3-26, 2001.

JEMEC, Anita; TIŠLER, Tatjana; ŽGAJNAR-GOTVAJN, Andreja. Assessment of landfill leachate toxicity reduction after biological treatment. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 62, n. 2, p. 210-221, 2012.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste management**, v. 27, n. 3, p. 380-388, 2007.

DENG, Yang; EZYSKE, Casey M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. **Water research**, v. 45, n. 18, p. 6189-6194, 2011.

EDIL, Tuncer B. A review of aqueous-phase VOC transport in modern landfill liners. **Waste Management**, v. 23, n. 7, p. 561-571, 2003.

EPA. Landfill Manuals: Landfill site design. Environmental protection Agency. Wexford, Ireland. 2000.

FARIA, Patrícia CC; ORFAO, José JM; PEREIRA, Manuel Fernando R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 8, p. 2715-2721, 2006.

FARIAS, Josiane Pinheiro. **Uso de cinza de casca de arroz ativada como meio adsorvente para o processo de pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2018. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

FIÚZA, JMS et al. Monitoramento do chorume do aterro centro de Salvador. In: **Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2000.

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, EP dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FONSECA, Margarete Regina Goncalves da. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, 2000.

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GAJSKI, Goran; OREŠČANIN, Višnja; GARAJ-VRHOVAC, Vera. Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 78, p. 253-259, 2012.

GANIGUÉ, R. **Partial nitrification of landfill leachate in a SBR prior to an anammox reactor: operation and modelling**. Tese de Doutorado. Universitat de Girona. Espanha. 2009.

GONZE, Evelyne et al. High frequency ultrasound as a pre-or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 92, n. 1-3, p. 215-225, 2003.

GOTVAJN, A. Žgajnar; ZAGORC-KONČAN, J.; COTMAN, M. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. **Desalination**, v. 275, n. 1-3, p. 269-275, 2011.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy Ann; SAUPE, Adrian. **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications**. John Wiley & Sons, 2010.

GOUVEIA, Nelson. **Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social**. Ciência & saúde coletiva, v. 17, p. 1503-1510, 2012.

GOVINDARAO, V. M. H. Utilization of rice husk: a preliminary analysis. **J Sci Ind Res**, v. 39, n. 9, p. 495-515, 1980.

GUZEL-SEYDIM, Zeynep B.; GREENE, Annel K.; SEYDIM, A. C. Use of ozone in the food industry. **LWT-Food Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 453-460, 2004.

HOIGNÉ, Jürg; BADER, Heinz. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non-dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983a.

HOIGNÉ, Jürg; BADER, Heinz. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds. **Water research**, v. 17, n. 2, p. 185-194, 1983b.

HOIGNÉ, J.H.W.R.J. et al. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals. **Water Research**, v. 19, n. 8, p. 993-1004, 1985.

HOSS, Louise et al. EFEITOS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ATRAVÉS DE ANÁLISE DE COR, PH E FITOTOXICIDADE. In: Anais do 5º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis, 2 e 3 de dezembro de 2019, Porto Alegre, Brasil. p. 868-874.

HOUSTON, D. F. Rice Chemistry and Technology, American Association of Cereal Chemists, St. **Paul, MN**, p. 301, 1972.

JUNG, Chanil et al. Chemical oxidation for mitigation of UV-quenching substances (UVQS) from municipal landfill leachate: Fenton process versus ozonation. **Water research**, v. 108, p. 260-270, 2017.

KASPRZYK-HORDERN, Barbara; ZIÓŁEK, Maria; NAWROCKI, Jacek. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.

KHEZAMI, Lotfi; CAPART, Richard. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, v. 123, n. 1-3, p. 223-231, 2005.

KJELDSEN, Peter et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono et al. Biological processes for treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 11, p. 2032-2047, 2010.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 40, n. 3-4, p. 223-250, 1988.

LIU, ZhiPing et al. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. **Waste management**, v. 41, p. 111-118, 2015.

LOEBENS, Larissa. USO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA COMO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2019.

LOPES, Deize Dias et al. Geophysical technique and groundwater monitoring to detect leachate contamination in the surrounding area of a landfill–Londrina (PR–Brazil). **Journal of environmental management**, v. 113, p. 481-487, 2012.

MACHADO, A.; CONCEIÇÃO, A.R. **Programa estatístico WinStat sistema de análise estatística para Windows**. Versão 2.0. Pelotas: UFPEL, 2002.

MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANLEY, T. C.; NIEGOWSKI, S. J. Ozone. **Encyclopedia of chemical technology**, v. 14, n. 2, p. 410-432, 1967.

MENDONÇA, Maria Zizi Martins. Arraste de gases na ozonização convencional e catalítica de esgoto sanitário sintético. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Uberlândia – UFU. 2018.

MISHRA, Harshit et al. A framework for assessing uncertainty associated with human health risks from MSW landfill leachate contamination. **Risk Analysis**, v. 37, n. 7, p. 1237-1255, 2017.

MOHAJERI, Soraya et al. Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 45, n. 6, p. 692-698, 2010.

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

NAGASHIMA, Lucila Akiko et al. Avaliação dos níveis de metais pesados em efluente líquido percolado do aterro sanitário de Paranavaí, Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum. Health Sciences**, v. 31, n. 1, p. 1-8, 2009.

NASEEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3982-3986, 2001.

NAWROCKI, Jacek; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

ÖMAN, Cecilia B.; JUNESTEDT, Christian. Chemical characterization of landfill leachates—400 parameters and compounds. **Waste management**, v. 28, n. 10, p. 1876-1891, 2008.

PASTORE, C. et al. Comparison of different types of landfill leachate treatments by employment of nontarget screening to identify residual refractory organics and principal component analysis. **Science of The Total Environment**, v. 635, p. 984-994, 2018.

PINEL-RAFFAITIN, P. et al. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. **Water research**, v. 42, n. 4-5, p. 987-996, 2008.

QUADRO et al. **Manual de análises de águas e efluentes**. Pelotas: Editora UFPEL, 2016.

MOR, Suman et al. Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. **Environmental monitoring and assessment**, v. 118, n. 1-3, p. 435-456, 2006.

RAKNESS, Kerwin et al. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. v.18.1996, p. 209-229, 1996.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RIBEIRO, Edir Filipe; BUSS, Marta Verônica; DOS SANTOS MENEZES, Jean Carlo Salomé. Tratamento do chorume de aterro de resíduos sólidos urbanos utilizando um coagulante à base de Tanino, tratamento biológico e ozonização. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 2, n. 2, p. 37-42, 2015.

RIGUETTI, Priscilla Fracalossi et al. Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. **Revista Ambiente e Água**, v. 10, n. 1, 2015.

SCANDELAI, Ana Paula Jambers et al. Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation. **Waste Management**, v. 77, p. 466-476, 2018.

SCANDELAI, Ana Paula Jambers et al. Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização e combinação catalítica com óxidos metálicos (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO). **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 6565-6572, 2015.

SERAFIM, Aline Camillo et al. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamento. **III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro: Centro Superior de Educação Tecnológica**, p. 6-7, 2003.

SHU, Hung-Yee et al. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 73-79, 2006.

TAVEIRA, Millena Mirella Vieira; DA SILVA, Antônio Marciano; DOS SANTOS RODRIGUES, Luciano. IMPACTOS DO ATERRO SANITÁRIO DO MUNICÍPIO DE TRÊS CORAÇÕES, MINAS GERAIS, NA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA DOI: <http://dx.doi.org/10.5892/ruvrd.v14i1.3005>. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 14, n. 1, p. 764-772, 2016.

TEDESCO, Marino José et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Ufrgs, 1995.

TELLES, Cláudia Anastácia Santana. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

TIGINI, Valeria; PRIGIONE, Valeria; VARESE, Giovanna Cristina. Mycological and ecotoxicological characterisation of landfill leachate before and after traditional treatments. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 335-341, 2014.

TIZAOUI, Chedly et al. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 316-324, 2007.

TONG, Shao Ping et al. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid. **Ozone: science & engineering**, v. 24, n. 2, p. 117-122, 2002.

TONG, Shao-ping et al. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1359-1364, 2003.

TORRES, Priscila et al. Protocolo para avaliação dos efeitos de extratos vegetais sobre a germinação e crescimento inicial de alface em microplacas de seis poços. **Instituto de Biociências**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

VIDAL, Francisco Javier Rodríguez. **Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización**. Ediciones Díaz de Santos, 2003.

WANG, F.; EL-DIN, M. Gamal; SMITH, D. W. Oxidation of aged raw landfill leachate with O₃ only and O₃/H₂O₂: treatment efficiency and molecular size distribution analysis. **Ozone: Science and Engineering**, v. 26, n. 3, p. 287-298, 2004.

WANG, Xiaojun et al. Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter–biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. **Waste management**, v. 32, n. 12, p. 2401-2405, 2012.

WU, Jerry J. et al. The effect of storage and ozonation on the physical, chemical, and biological characteristics of swine manure slurries. **Ozone: Science & Engineering**, v. 20, p. 35 – 50, 1998.

WU, Jerry J. et al. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 997-1003, 2004.

YAMAMOTO, Takashi et al. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 415-418, 2001.

YANG, Lie et al. Photosynthesis of alfalfa (*Medicago sativa*) in response to landfill leachate contamination. **Chemosphere**, v. 186, p. 743-748, 2017.

YABROUDI, Suher Carolina. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviados de aterro sanitário: tratamento por nitrificação/desnitrificação biológica e processos físico-químicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2012.

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

ZHANG, Hui; CHOI, Heung Jin; HUANG, Chin-Pao. Effects of important reaction conditions on landfill leachate treatment by Fenton process. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 15, n. 1, p. 43-47, 2006.

ZHANG, Hui; CHOI, Heung Jin; HUANG, Chin-Pao. Landfill leachate treatment by Fenton's reagent. The variation of leachate characteristics. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 14, n. 12, p. 1178-1183, 2005.

ZHANG, Hui; RAN, Xiaoni; WU, Xiaogang. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 241, p. 259-266, 2012.

ZUCCONI, F. et al. Biological evaluation of compost maturity. **Biocycle**, 1981.