

Artigo Técnico

Aplicação de ozônio e de ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários

Application of ozone and ozone + hydrogen peroxide to remove recalcitrant compounds in landfill leachates

Luciana Paulo Gomes¹, Elisa Kerber Schoenell²

RESUMO

Os lixiviados são efluentes gerados em depósitos de resíduos sólidos por meio da decomposição da matéria orgânica, somados às águas de infiltração e a materiais suspensos. Possuem compostos biodegradáveis e recalcitrantes, de difícil degradação biológica (biodegradação). Esse tipo de efluente necessita de um tratamento antes de ser disposto no meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de ozônio (O₃) e de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como processo oxidativo avançado (POA), visando à remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. Foram utilizados dois lixiviados provenientes do aterro sanitário de São Leopoldo, Rio Grande do Sul: o bruto e o efluente das lagoas de tratamento, os quais foram tratados, nesta pesquisa, apenas com O₃ em concentração de 29 mg.L⁻¹ (gerados a partir de processo corona) ou com adição de 1.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ ao O₃. Os ensaios, em escala piloto (reator de 460 L de volume útil), tiveram a duração de 96 horas. O POA deste estudo mostrou-se mais eficiente no tratamento de lixiviados com as menores concentrações iniciais de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), independente de ser lixiviado bruto ou tratado. Altas remoções de cor aparente, DQO e COT foram observadas, chegando a 99, 88 e 66%, respectivamente. A maior remoção de carbono inorgânico (CI) foi 23%, porém o grupo que iniciou com a maior concentração desse parâmetro obteve as maiores remoções para todos os outros critérios estudados. A adição de H₂O₂ aumentou a eficiência de remoção de todos os fatores analisados, porém não de forma significativa. Observou-se necessidade de tratamento complementar ao POA deste estudo.

Palavras-chave: lixiviado; compostos recalcitrantes; processo oxidativo avançado; ozônio; peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

Leachates are wastewaters generated at sites of solid waste disposal through organic matter decomposition, added to infiltration waters and suspended materials. They contain biodegradable and recalcitrant compounds, difficult to biological degradation (biodegradation). This wastewater requires treatment before being disposed in the environment. The aim of this study was to evaluate the use of ozone (O₃) and hydrogen peroxide (H₂O₂) as advanced oxidation process (AOP), in order to remove recalcitrant compounds in landfill leachate. Two leachates from São Leopoldo landfill, in Rio Grande do Sul, were used: raw and treated in ponds, which were treated only with O₃ at the concentration of 29 mg.L⁻¹ (generated from the corona process) or with addition of 1,000 mg.L⁻¹ H₂O₂ to O₃. The tests occurred on a pilot scale, treating 460 L of leachate in each test, which lasted 96 hours. AOP of this study was more efficient in the treatment of leachate that had the lowest initial concentrations of biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) (both raw and treated leachate) for both of the leachates. High removals of apparent color, COD and TOC were observed, reaching 99, 88 and 66%, respectively. The greater removal of inorganic carbon was 23%, but the group that started with the highest concentration of this parameter achieves the greatest removals for all other parameters studied. The addition of H₂O₂ increased the efficiency of removal of all parameters, but not significantly. It is necessary additional treatment to the AOP of this study.

Keywords: leachate; recalcitrant compounds; advanced oxidative process; ozone; hydrogen peroxide.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional desencadeou aumento do consumismo e, conseqüentemente, vem ocasionando impactos ambientais negativos,

seja pelo aumento da extração de matérias-primas para suprir o mercado de consumo, seja pela geração de resíduos e efluentes na produção e no pós-consumo.

¹Professora titular do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) - São Leopoldo (RS), Brasil.

²Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS - São Leopoldo (RS), Brasil.

Endereço para correspondência: Profa. Luciana Paulo Gomes - Avenida Unisinos, 950 - Cristo Rei - 93022-750 - São Leopoldo (RS), Brasil - E-mail: lugomes@unisinos.br

Recebido em: 28/10/15 - **Aceito em:** 03/01/17 - **Reg. ABES:** 155758

O aterro sanitário é considerado um método adequado para a disposição dos resíduos sólidos no solo. Ocorrem processos biológicos, físicos e químicos dentro do aterro que estimulam a degradação dos resíduos e resultam na produção de lixiviado e gases.

Os lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos (LANGE; AMARAL, 2009).

Esse efluente é constituído por compostos inorgânicos e orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes. Um composto é biodegradável quando ele é susceptível à decomposição pela ação de micro-organismos, que podem usar esses compostos como fonte de energia ou de carbono. Após ocorrer a biodegradação, a matéria orgânica é transformada em produtos mais simples, como água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4). Conforme Ferreira (2009) e Lange e Amaral (2009), os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem à biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente. Tais materiais não são necessariamente tóxicos aos micro-organismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico.

Amorim *et al.* (2009) indicam que quando uma grande parte da fração mais suscetível à degradação é biotransformada por meio dos processos de estabilização desenvolvidos nas células do aterro, resta uma parcela de materiais orgânicos recalcitrantes com alto peso molecular, como ácidos fúlvicos, húmicos e tânicos de difícil degradação biológica. Queiroz *et al.* (2011) indicam que uma porção significativa de matéria orgânica recalcitrante corresponde a ácidos húmicos, responsáveis por conferir cor ao lixiviado. Assim, a característica cor aparente fornece subsídio para avaliação indireta da presença da matéria orgânica recalcitrante em lixiviados de aterros sanitários. Felici *et al.* (2013) avaliaram essas remoções por meio da determinação de demanda química de oxigênio (DQO) e cor verdadeira.

Os lixiviados caracterizam-se por conter alto potencial poluidor e serem geralmente tóxicos, sendo necessário um tratamento antes de serem dispostos no meio ambiente. Essa etapa é dificultada pela alta recalcitrância orgânica e pela variabilidade, tanto nos volumes produzidos (em função de épocas mais e menos chuvosas) quanto na composição físico-química dos lixiviados. Ainda, Couto, Braga e Lange (2013) indicam que é grande a variabilidade das características dos contaminantes do lixiviado de um aterro para outro.

Para Castilhos Júnior (2006), a relação demanda bioquímica de oxigênio (DBO)/DQO do lixiviado sugere o estágio de degradação em que o maciço de resíduos se encontra:

- DBO/DQO > 0,5 indica um aterro novo e instável;
- $0,1 > DBO/DQO > 0,5$, um aterro moderadamente estável; e
- DBO/DQO < 0,1, um aterro velho e estável.

Essa relação também pode apontar o tipo de tratamento de lixiviado, que se divide em dois grupos: biológicos (aeróbios e anaeróbios) e físico-químicos. Os biológicos são os mais utilizados devido, principalmente, ao seu menor custo e são indicados para lixiviados novos, com DBO/DQO alta. Eles consistem na remoção de poluentes mediante ação de micro-organismos, os quais têm a capacidade de degradar a matéria orgânica a produtos finais estáveis. Porém, com eles não têm sido atingidos os parâmetros legais de lançamento em corpos hídricos. Por isso, torna-se necessária a integração de processos físico-químicos aos biológicos.

Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para o tratamento de lixiviados com baixa concentração de matéria orgânica biodegradável e com alta concentração de compostos recalcitrantes (por exemplo, ácido húmico e fúlvico), possuindo baixa DBO/DQO; e/ou compostos indesejáveis (metais pesados, bifenilos policlorados, do inglês *polychlorinate biphenyls* (PCBs) etc.) (CASTILHOS JÚNIOR, 2006; CORTEZ *et al.*, 2010; EHRIG; ROBINSON, 2010; FELICI *et al.*, 2013; MARTTINEN *et al.*, 2002; RAMIREZ; VELÁSQUEZ, 2004). Freire *et al.* (2000) indicam que os tratamentos químicos são utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes e podem diminuir o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos. Kawahigashi *et al.* (2014) relatam que o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação não é capaz de remover a DQO recalcitrante e outros contaminantes de lixiviados aos níveis exigidos pelos padrões de lançamento, e não adapta sua qualidade de forma a não causar impactos negativos ao meio ambiente. Assim, faz-se necessária a investigação de técnicas ou processos alternativos complementares para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

O tratamento químico denominado processo oxidativo avançado (POA) envolve a geração de radical hidroxila ($OH\bullet$), um reativo agente oxidante com potencial de oxidação de 2,8 eV (CRC HANDBOOK, 1985 *apud* EPA, 1998) que promove a degradação de inúmeros poluentes. Ele pode ser empregado no sentido de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, principalmente quando possui compostos recalcitrantes.

Os radicais livres formados atacam os compostos orgânicos, resultando em sua oxidação completa — produzindo CO_2 e H_2O — ou em sua oxidação parcial — momento em que pode ocorrer o aumento da biodegradabilidade dos compostos orgânicos, que podem, então, ser removidos por processos biológicos (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). O incremento da relação DBO/DQO é um indicativo do aumento da biodegradabilidade do efluente.

O ozônio (O_3) pode ser usado como agente oxidante para destruição de compostos orgânicos (APHA; AWWA; WEF, 2012), sendo seu potencial de oxidação de 2,07 eV. Ele pode ser produzido a partir do oxigênio no ar ou puro, por descarga elétrica e pode reagir diretamente com poluentes orgânicos durante a quebra com os radicais (EHRIG; ROBINSON, 2010). Esse tipo de geração de O_3 denomina-se método

corona. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser usado para aumentar a eficiência do O_3 , sendo seu potencial de oxidação de 1,77 eV (CRC HANDBOOK, 1985 *apud* EPA, 1998).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de O_3 e de H_2O_2 como POA, visando à remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitário.

METODOLOGIA

O lixiviado usado neste estudo foi proveniente do aterro sanitário de São Leopoldo, Rio Grande do Sul, que recebia 130 toneladas de resíduos sólidos domésticos por dia e gerava, diariamente, 12 m^3 de lixiviado (GHESLA; GOMES, 2011). O aterro possui uma estação de tratamento do lixiviado, denominada ETLix, que recebe lixiviados provenientes de um aterro controlado antigo (10 anos) e das células em operação. Esse sistema é composto por lagoa anaeróbia e lagoas facultativas. Neste estudo, foram utilizados dois tipos de lixiviado: bruto, proveniente da entrada da ETLix; e tratado por lagoas, procedente da saída da ETLix. Assim, pode-se testar a eficiência do sistema de tratamento (O_3 e $O_3+H_2O_2$) como pré e pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

No experimento foram tratados 460 L de lixiviado por ensaio. Os ensaios ocorreram de segunda a sexta-feira (tempo de detenção hidráulico – TDH=96 horas) em batelada, a partir da definição de ensaios preliminares. Para a geração do O_3 utilizou-se um sistema de geração e transferência de ozônio BRO3-PLUS do fabricante Brasil

Ozônio, composto por um concentrador de oxigênio, um gerador de O_3 (método corona) e um centro de comando.

A entrada do O_3 para o reator de lixiviado ocorreu por meio de uma mangueira conectada na saída do gerador de O_3 e no Venturi, utilizando bombas de recirculação de lixiviado que operaram com vazão de $7\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. O retorno do lixiviado para o reator, após receber O_3 , ocorreu por meio de uma tubulação perfurada, permitindo melhor homogeneização do O_3 no lixiviado. A concentração de O_3 na entrada do Venturi utilizada em todos os ensaios foi de $29\text{ mg O}_3\cdot\text{L}^{-1}$, conforme capacidade máxima do equipamento. Não houve medição de O_3 na saída do reator porque o método disponível era colorimétrico e a cor escura, característica de lixiviados, impossibilitou as leituras. Com isso, desperdiçou-se a informação de possíveis perdas de O_3 para o ambiente (minimizado pelo formato fechado, tampa do reator e ainda porque a injeção do gás era na massa de efluente líquido a tratar). O uso contínuo do motor, com algum aquecimento do sistema, pode também reduzir essa concentração. Para futuros trabalhos essa determinação pode ser interessante, para avaliar a redução da concentração de O_3 ao longo do tratamento.

Os ensaios com adição de H_2O_2 utilizaram uma concentração de $1.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, referente a melhor delas obtida em ensaios preliminares. Essa concentração foi adotada a partir de trabalhos de Tizaoui *et al.* (2007) e Cortez *et al.* (2010), embora ambos tenham sido realizados em escala de bancada.

A Figura 1 apresenta o fluxograma do delineamento experimental desta investigação. Foram testadas quatro variáveis, intercalando

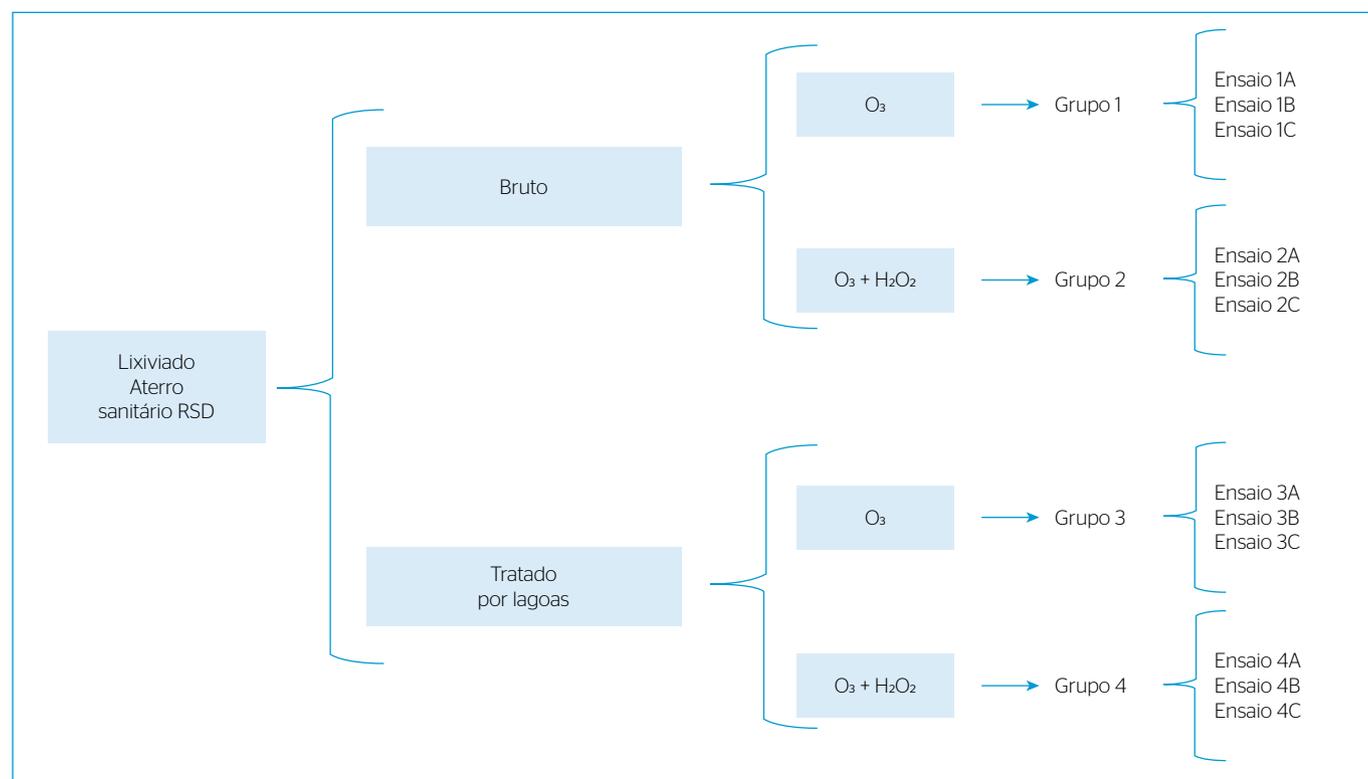


Figura 1 - Fluxograma dos ensaios utilizando processo oxidativo avançado (O_3 e $O_3+H_2O_2$) para tratar lixiviado.

tipo de lixiviado de entrada (bruto e tratado) e tipo de operação (O_3 ou $O_3+H_2O_2$).

Os parâmetros de monitoramento, os métodos e a frequência de análise realizados nas amostras de lixiviado estão descritos no Quadro 1.

Foi realizada estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação – CV) e variância (ANOVA) utilizando o *software* Microsoft Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizou-se a caracterização inicial dos efluentes utilizados, sendo que a Tabela 1 apresenta as médias, os desvios padrões e o coeficiente de variação (CV) do tempo zero considerando todos os ensaios que usaram lixiviados brutos e, em seguida, todos os que empregaram lixiviados tratados em lagoas.

A variação foi maior entre os lixiviados brutos, chegando a 79% de variação na DQO e cor aparente. Essas diferenças de concentrações ocorreram devido a épocas de seca e de chuva na região, o que contribuiu para a modificação das características do lixiviado, visto que o

mesmo foi coletado em datas diversas. Essa variação não foi verificada naqueles tratados por lagoas, já que o próprio tratamento realizado na ETLix resultou em lixiviados mais uniformes (CV entre 16 e 30%).

Ainda analisando os dados da Tabela 1, pode-se inferir que tanto o lixiviado bruto como o tratado por lagoas possuem características recalcitrantes se analisada a relação DBO/DQO. É possível verificar também que o tratamento realizado na ETLix com lagoas pode não estar sendo eficiente na remoção dos parâmetros analisados. A maior parte da amostra do lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente de aterro sanitário de 2 anos e 9 meses de operação, a qual possui um sistema de drenagem de lixiviado executado com colchão de brita e rachões que direcionam o fluxo desse líquido para fora do aterro. Souto e Povinelli (2007) indicam que em função das altas temperaturas em países tropicais e no caso de haver esse sistema drenante, o lixiviado pode adquirir características recalcitrantes dentro de um a dois anos em função do que se denomina pré-tratamento *in loco* do lixiviado.

O pH do lixiviado bruto variou de 8,0 a 8,8, e no tratado a faixa observada foi de 8,7 a 9,3. Esses valores também demonstram que o

Quadro 1 – Parâmetros, métodos de análises e frequência das análises realizadas nas amostras de lixiviado.

Parâmetros analisados	Método de análise	Frequência
pH	Potenciométrico (SM 4500 H ⁺)	Diária
COT, Cl e CT	Detecção de CO ₂ formada pelo detector de infravermelho não dispersivo de radiação focalizada (FR-NDIR) (SM 5310 B)	Diária
DQO	Refluxo fechado, método colorimétrico (SM 5220D)	Diária
DBO	Manométrico (SM 5210D)	0, 24 e 96 h
Série de sólidos	Gravimétrico (SM 2540B e E)	Inicial (0 h) e final (96 h)
H ₂ O ₂ residual	Iodométrico (UFMG) - Iodometric Titration; Sawyer <i>et al.</i> (1994)	Diária ou até não detectar
Temperatura ambiente e do lixiviado	Termômetro de mercúrio (SM 2550)	Diária
Cor aparente	Espectrofotométrico (SM 2120 C)	Diária

COT: carbono orgânico total; Cl: carbono inorgânico; CT: carbono total; DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; H₂O₂: peróxido de hidrogênio; UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais; SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Tabela 1 – Caracterização dos lixiviados estudados no tempo zero (início dos ensaios).

Parâmetro	Lixiviado bruto			Lixiviado tratado em lagoas		
	Média (n=6)	Desvio padrão	CV (%)	Média (n=6)	Desvio padrão	CV (%)
DQO (mg.L ⁻¹)	2.264	1.795	79	2.771	619	2
DBO (mg.L ⁻¹)	335	167	50	380	112	29
DBO/DQO	0,203	0,094	46	0,142	0,043	30
STV (mg.L ⁻¹)	1.580	1.212	77	1.838	387	21
CT (mg.L ⁻¹)	1.771	1.335	75	1.719	272	16
Cl (mg.L ⁻¹)	895	658	74	689	116	17
COT (mg.L ⁻¹)	876	680	78	1.030	191	19
Cor aparente (mg.L ⁻¹ Pt/Co)	7.024	5.576	79	8.764	2.076	24

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; STV: sólidos totais voláteis; CT: carbono total; Cl: carbono inorgânico; COT: carbono orgânico total; CV: coeficiente de variação.

lixiviado possui características de aterros antigos, visto que, conforme Iwai (2005), na fase ácida, normalmente em aterros novos, ele costuma ter valores mais baixos de pH, que com o passar do tempo tendem a aumentar, sendo que durante a fase metanogênica dos aterros o pH varia entre 6,5 e 7,5.

Para que os ensaios do mesmo grupo fossem considerados semelhantes — por meio da ANOVA e com CV < 20% —, alguns tiveram que ser retirados: 1C, 2A, 3C e 4C, restando uma duplicata deles para cada grupo. Esses ensaios não foram utilizados no comparativo entre os quatro grupos estudados (Figura 1), mas foram considerados na análise geral.

As Figuras 2, 3, 4 e 5 mostram em forma de gráfico o comportamento dos grupos. A Tabela 2 mostra os dados iniciais e finais e a eficiência de remoção para cada parâmetro para cada grupo.

Os parâmetros iniciais do Grupo 1 correspondem a lixiviado bruto, mesmo a relação DBO/DQO sendo baixa (0,114). O carbono inorgânico (CI) e o COT iniciaram com concentrações próximas nesse grupo, sendo que se obteve maior remoção de COT do que de CI, quando se esperava que a parte inorgânica (CI) tivesse melhores remoções com o uso do O₃. A relação DBO/DQO do Grupo 1 aumentou de 0,114 para 0,179, o que indica que o lixiviado continuou com características recalcitrantes.

O Grupo 2, apesar de tratar lixiviado bruto, iniciou com os menores valores para todos os parâmetros. Com essas características, obtiveram-se maiores remoções comparativamente aos outros grupos. Outro resultado observado foi de que a remoção de COT foi maior do que a de CI em 96 horas. A relação DBO/DQO desse grupo aumentou de 0,187 para 0,275.

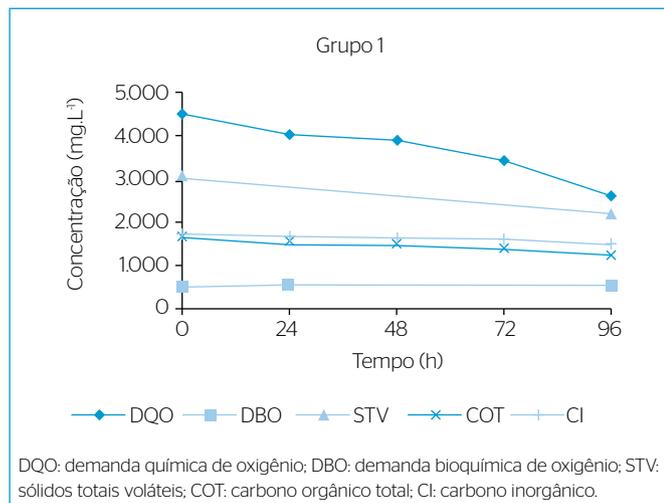


Figura 2 - Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para o Grupo 1.

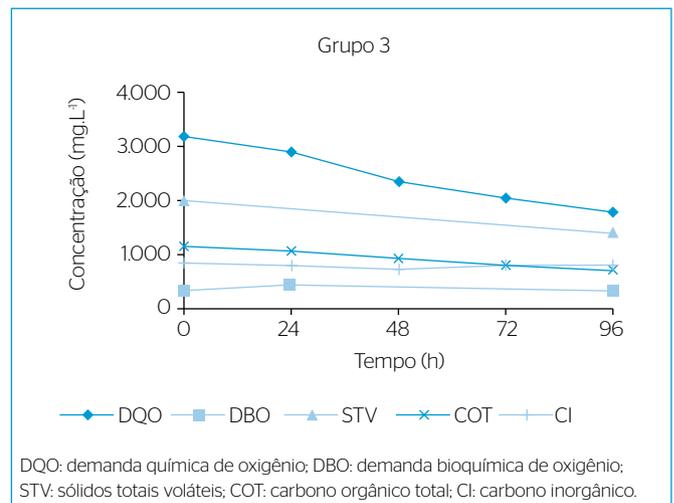


Figura 4 - Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para o Grupo 3.

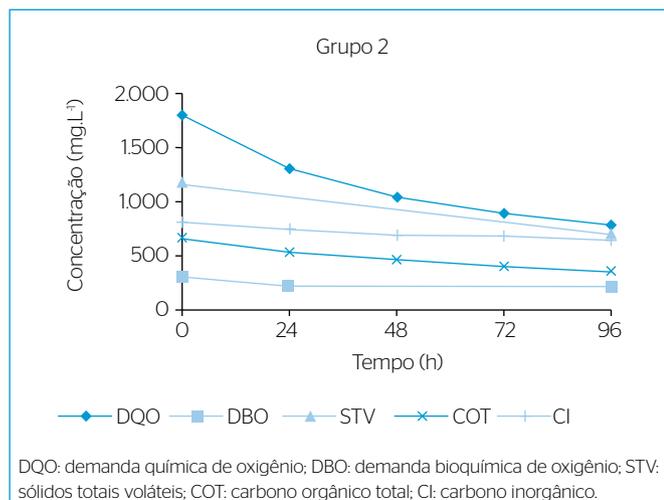


Figura 3 - Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para o Grupo 2.

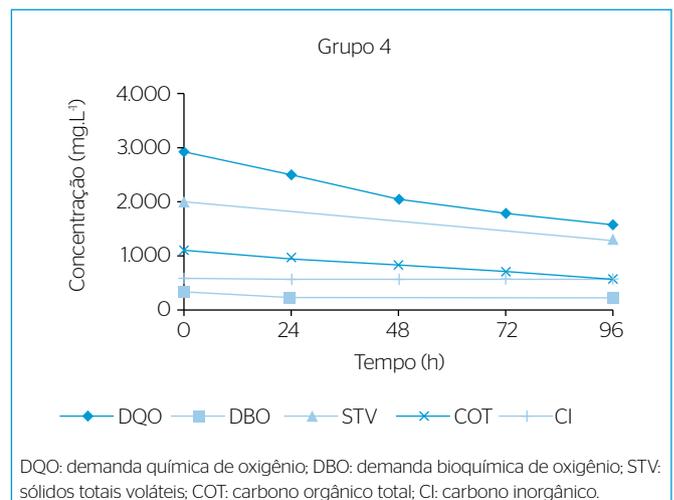


Figura 5 - Comportamento médio dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT e CI para o Grupo 4.

Já nos grupos 3 e 4 o COT iniciou maior do que o CI, o que não era esperado, visto o lixiviado utilizado nesses grupos ser tratado biologicamente. Além da eficiência de remoção de CI, nos grupos 3 e 4, ser menor do que nos grupos 1 e 2, ela foi muito baixa — 10% para o Grupo 3 e 5% para o Grupo 4 — quando se esperava que fosse alta, visto que o tratamento químico é indicado tanto para lixiviados pré-tratados biologicamente como para remoção de compostos recalcitrantes. A relação DBO/DQO final desses grupos também foi menor do que a dos grupos 1 e 2.

Nos ensaios que utilizaram H_2O_2 — Grupos 2 e 4 —, não foi detectado H_2O_2 residual.

O aumento da DBO só foi observado no ensaio 1B, o que é indicativo de que o POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. Verificou-se que a relação DBO/DQO teve um leve aumento em todos os ensaios, permanecendo abaixo de 0,5 (com exceção do ensaio 1C). Sendo assim, o processo sugere um tratamento posterior químico em vez de biológico. Porém, deve-se considerar que, em todos os grupos, a remoção de DBO foi baixa se comparada a de DQO e COT. A menor remoção de DBO também pode ser interpretada como aumento da biodegradabilidade do lixiviado.

Já o parâmetro cor aparente, indicativo indireto de matéria orgânica recalcitrante (QUEIROZ *et al.*, 2011), obteve altas remoções: 92% para o Grupo 1; 98% para o Grupo 2; 95% para o Grupo 3; 97% para o Grupo 4; 98% para o ensaio 3C; e 99% para o ensaio 4C. Todas foram acima de 90%, o que está de acordo com Wu *et al.* (2004), que relatam que os processos de tratamento que utilizam O_3 removem, em média, 90% da cor do lixiviado. Contudo, o CI não obteve as remoções esperadas (11, 20, 10 e 5% para os Grupos 1, 2, 3 e 4, respectivamente),

apesar de o Grupo 2 ter obtido as maiores remoções tanto para cor aparente como para o CI. Sendo assim, ressalta-se a importância de se analisar outros critérios além da cor aparente para análise de matéria orgânica recalcitrante em lixiviados.

Os resultados obtidos foram semelhantes aos de Ramirez e Velásquez (2004), que, com aplicação de $0,3 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mgDQO}^{-1}$ em experimento com 1 L de efluente, conseguiram eliminar a cor do lixiviado. Considerando que os resultados de remoção de cor aparente deste estudo foram superiores a 90% e o volume de lixiviado tratado de 460 L, pode-se considerar que o sistema foi eficiente para esse parâmetro. Os mesmos autores, ao aplicar $1,7 \text{ mgO}_3 \cdot \text{mgDQO}^{-1}$, conseguiram uma remoção de 67% de DQO.

Os resultados obtidos para sólidos totais voláteis (STV) acompanharam o comportamento dos demais parâmetros de avaliação de matéria orgânica, sendo verificadas remoções maiores (aproximadamente 10%) nos Grupos 2 e 4, nos quais foi adicionado H_2O_2 ao O_3 . Apesar de Wu *et al.* (2004) relatarem que a remoção de COT é limitada mesmo com altas doses de O_3 , aplicando $29 \text{ mg O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, as remoções obtidas neste estudo variaram de 29 a 66% para esse parâmetro. Os autores conseguiram remoção de apenas 15% de COT aplicando $1,2 \text{ g O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e tratando 4 L de lixiviado.

As remoções de DQO encontradas para os grupos foram: 42% para o Grupo 1; 56% para o Grupo 2; 44% para o Grupo 3; e 47% para o Grupo 4. Cabe ressaltar que os ensaios 1C e 2A (não englobados nos grupos pelo comportamento diferente) tiveram as maiores remoções: 88 e 73%, respectivamente. Essas ficaram acima da faixa de remoção de 20–50% indicada por Amokrane, Comel e Veron (1997), no caso do uso de oxidantes no tratamento de lixiviados.

Os resultados encontrados também foram maiores que os relatados por Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr. (2004), sendo que estes

Tabela 2 - Concentrações médias iniciais e finais e remoção dos grupos 1, 2, 3 e 4 dos parâmetros DQO, DBO, DBO/DQO, STV, COT, CI, CT e cor aparente.

Tempo (h) - Grupo	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/DQO	STV (mg/L)	COT (mg/L)	CI (mg/L)	CT (mg/L)	Cor aparente (uH)
O - G1	4.448	498	0,112	3.084	1.715	1.670	3.385	14.061
96 - G1	2.582	457	0,177	2.269	1.225	1.480	2.705	1.152
Remoção (%)	42	8		26	29	11	20	92
O - G2	1.792	336	0,188	1.198	679	806	1.485	4.812
96 - G2	788	217	0,275	750	356	647	1.002	110
Remoção (%)	56	35		37	48	20	32	98
O - G3	3.155	344	0,109	1.992	1.139	819	1.960	9.268
96 - G3	1.766	279	0,158	1.435	729	736	1.465	450
Remoção (%)	44	19		28	36	10	20	95
O - G4	2.949	370	0,125	2.047	1.115	615	1.730	10.138
96 - G4	1.575	256	0,163	1.309	634	584	1.220	270
Remoção (%)	47	31		36	43	5	29	97

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; STV: sólidos totais voláteis; COT: carbono orgânico total; CI: carbono inorgânico; CT: carbono total.

autores trataram 100 L de lixiviado por meio de coagulação, floculação e ozonização, e utilizaram uma concentração maior de O₃ (3g O₃.L⁻¹). As maiores remoções de DQO e cor obtidas foram de 48 e 87%, respectivamente.

Também foram alcançadas remoções de DQO maiores do que as do estudo de Tizaoui *et al.* (2007), que observaram aumento da eficiência de O₃ ao tratar 150 mL de lixiviado quando H₂O₂ foi adicionado ao processo (2 g.L⁻¹). Os autores relataram que o uso de O₃ (80 g O₃.m³.L⁻¹) alcançou uma remoção de DQO de 27% após 60 minutos de ozonização, enquanto a combinação de O₃ e H₂O₂ aumentou a remoção de DQO para 48%.

Comparando este estudo com os ensaios que utilizaram apenas O₃, todas as remoções de DQO foram superiores a 27% (Grupos 1 e 3, ensaios 1C e 3C), atingindo até 88%; quanto às remoções com uso de O₃ + H₂O₂, todas foram semelhantes ou maiores que 48% (Grupos 2 e 4, ensaios 2A e 4C), chegando até 73%. Cabe salientar algumas diferenças entre os ensaios de Tizaoui *et al.* (2007) e este exame: tempo de detenção hidráulica, de 60 minutos para 96 horas; volume de lixiviado tratado, de 150 mL para 460 L, e concentração de ozônio, de 80 g O₃.L⁻¹ para 29 mg O₃.L⁻¹, respectivamente.

Os resultados aqui encontrados também foram melhores do que aqueles apresentados por Cortez *et al.* (2010), que trataram, com uma dose de 112 mg O₃.L⁻¹, 1 L de lixiviado já tratado biologicamente (DQO inicial de 743 mg.L⁻¹ e COT inicial de 284 mg.L⁻¹). Houve ajuste de pH para 7 e o tempo de contato foi de 60 minutos. As eficiências máximas de DQO foram de 30% e de COT de 21%, enquanto os Grupos 1 e 3 obtiveram 42 e 44% de remoção de DQO e 29 e 36% de remoção de COT, respectivamente. Nos estudos de Cortez *et al.* (2010), as

concentrações iniciais de DQO e COT eram inferiores às dos lixiviados do presente estudo.

Cortez *et al.* (2010) também adicionaram H₂O₂ em concentrações de 200, 400 e 600 mg.L⁻¹ e observaram que as eficiências de remoção aumentaram se comparadas ao uso único de O₃. Conforme a concentração de H₂O₂ aumentou, as remoções também se ampliaram (DQO: 47, 57 e 63%; e COT: 38, 50 e 53%, respectivamente para as concentrações de 200, 400 e 600 mg.L⁻¹). Já essas remoções ficaram próximas às dos Grupos 2 e 4, quando adicionados 1.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ aos 460 L de lixiviados tratados com 29 mg O₃.L⁻¹: 56 e 47% de DQO e 48 e 43% de COT, respectivamente.

As altas remoções de DQO observadas, se comparadas a outros estudos, podem ter ocorrido pelo pH básico (entre 8,0 e 9,5) dos ensaios. Goi, Veressinina e Trapido (2009) indicam que altas remoções de DQO em meio básico podem ocorrer devido a reações diretas da molécula de O₃ com os suscetíveis constituintes presentes no lixiviado e as reações elevadas de radicais de hidroxila reativos que se formam quando o O₃ se decompõe em solução. Os autores trataram 0,3 L de lixiviado por 240 minutos com dose de O₃ de 42 mg O₃.L⁻¹ e variaram o pH inicial de 4,5, 8,1 e 11,0, obtendo remoções de 24, 29 e 41% de DQO respectivamente para cada faixa de pH inicial testado. Utilizando concentração um pouco menor do que esses autores e sem ajuste do pH inicial, obteve-se remoções de DQO superiores a 41% nos ensaios realizados neste estudo.

Para analisar e comparar os resultados, a Tabela 3 mostra todas as eficiências obtidas em 96 horas para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, carbono total (CT) e cor aparente para todos os ensaios.

Tabela 3 - Remoção para os parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI, CT e cor aparente para todos os ensaios.

Oxidante	Ensaio	DQO	DBO	STV	COT	CI	CT	Cor aparente
Ozônio	1A	33	25	31	32	12	22	92
	1B	50	16	22	25	11	18	91
	1C	88	66	45	66	10	40	48
	3A	40	30	24	30	9	22	95
	3B	48	8	32	41	11	29	95
	3C	42	41	28	10	3	25	98
	Média	50	26	30	34	9	26	87
Ozônio+peróxido de hidrogênio	2A	73	60	38	41	17	29	63
	2B	57	41	37	51	16	32	98
	2C	55	25	38	44	23	33	97
	4A	45	41	36	41	6	27	96
	4B	49	14	37	45	4	32	98
	4C	54	40	34	44	14	30	99
	Média	56	37	37	44	13	31	92

DQO: demanda química de oxigênio; DBO: demanda bioquímica de oxigênio; STV: sólidos totais voláteis; COT: carbono orgânico total; CI: carbono inorgânico; CT: carbono total.

A respectiva média de remoção entre os ensaios também foi calculada e também está apresentada na Tabela 3.

A fim de verificar se houve diferença significativa entre as remoções dos grupos que trataram lixiviado com O_3 e dos que adicionaram H_2O_2 ao O_3 no tratamento, uma ANOVA entre as remoções de COT e DQO foi realizada, com os resultados descritos nas Tabelas 4 e 5. Optou-se por fazer ANOVA das remoções e não das concentrações finais dos parâmetros, visto que os ensaios começaram e, consequentemente, terminaram com concentrações diferentes.

Analisando a Tabela 3 pode-se observar que a adição de H_2O_2 ao O_3 aumentou a eficiência de remoção para todos os parâmetros analisados. Porém, essa diferença não foi significativa ($F_{calc.} < F_{crit.}$) ao nível de significância de 95%, como consta nas Tabelas 4 e 5 (exemplificado aqui pelos parâmetros DQO e COT). Assim, pode-se inferir que não há necessidade de adicionar H_2O_2 ao tratamento pelo fato de o uso deste reagente acrescentar custos ao sistema de tratamento. Cabe ressaltar que o uso apenas de H_2O_2 não é possível, visto a necessidade de adição de ativadores para produção da taxa de radical requerida.

Goi, Veressinina e Trapido (2009) também não indicam a adição de H_2O_2 ao O_3 para tratamento de lixiviado, visto que em seu estudo não houve aumento da remoção de DQO nem da biodegradabilidade do lixiviado. Além disso, o H_2O_2 também não elevou a mineralização de carbono orgânico.

A Figura 6 apresenta os valores iniciais e finais da relação DBO/DQO em forma de gráfico, dividido entre os ensaios que trataram lixiviado com O_3 e os que adicionaram H_2O_2 ao tratamento.

Analisando a Figura 6, observa-se que a relação DBO/DQO não aumentou conforme o esperado para o tratamento químico (POA). Uma relação desse tipo acima de 0,4, que é o valor considerado apropriado para um tratamento biológico, só foi alcançada nos ensaios 1C

e 2A, sendo que estes ensaios já começaram com DBO/DQO maior que os demais (0,3) e eram lixiviados diluídos pela chuva.

Cortez *et al.* (2010) trataram 1 L de lixiviado com características recalcitrantes por meio de processo biológico e POA (O_3 e $O_3+H_2O_2$), e, apesar de um aumento significativo na biodegradabilidade, uma relação DBO/DQO acima de 0,4 também não foi alcançada, o que enfatizou as altas propriedades recalcitrantes do lixiviado estudado. Mesmo assim, os autores conseguiram aumento da DBO de 80%, com 63 mg $O_3.L^{-1}$; 160%, com 74 mg $O_3.L^{-1}$; e 180%, com 112 mg $O_3.L^{-1}$, com consequente aumento da DBO/DQO — de 0,03 para 0,06 na maior concentração de O_3 . Após acréscimo de H_2O_2 , a relação aumentou, sendo a máxima encontrada de 0,17 com 200 mg L^{-1} de H_2O_2 . Mesmo com o leve acréscimo observado na DBO/DQO deste estudo e com a maior concentração de H_2O_2 utilizado (1.000 mg L^{-1}), apenas no ensaio 1B foi observada elevação da DBO.

Marttinen *et al.* (2002) usaram ozonização após tratamento biológico de lixiviados resistentes e concluíram que ela também teve pouco efeito na biodegradabilidade do lixiviado em estudo, sendo que esta não se modificou com as doses de O_3 de 0,12 e de 0,38 mg $O_3.mgDQO^{-1}$. A dose de O_3 utilizada por Marttinen *et al.* (2002) pode ter sido considerada baixa para o aumento da biodegradabilidade do lixiviado, podendo ser aplicada a dose usada neste estudo (29 mg $O_3.L^{-1}$), que também foi menor do que as de O_3 utilizadas na pesquisa de Cortez *et al.* (2010).

Apesar disso, diversos trabalhos constataram uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado após ozonização, com o consequente aumento da relação DBO/DQO. Ramirez e Velásquez (2004) avaliaram a remoção de orgânicos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitário por meio de coagulação seguida por ozonização (1,7 mg $O_3.mgDQO^{-1}$). O volume de lixiviado tratado foi de 1 L. Sua biodegradabilidade

Tabela 4 - ANOVA entre os percentuais de remoção de demanda química de oxigênio dos ensaios que trataram lixiviado com ozônio e dos que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor p	F crítico
Entre grupos	85,33333	1	85,33333	0,360919	0,561365	4,964603
Dentro dos grupos	2364,33300	10	236,43330	-	-	-
Total	2449,66700	11	-	-	-	-

$F < F_{crit.}$: aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

Tabela 5 - ANOVA entre os percentuais de remoção de carbono orgânico total dos ensaios que trataram lixiviado com ozônio e dos que trataram lixiviado com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor p	F crítico
Entre grupos	320,3333333	1	320,3333	1,762656	0,213803	4,964603
Dentro dos grupos	1817,3333330	10	181,7333	-	-	-
Total	2137,6666670	11	-	-	-	-

$F < F_{crit.}$: aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

melhorou com a ozonização: os valores de DBO aumentaram 265%, e a relação DBO/DQO aumentou de 0,003 para 0,015. Elevações maiores que esta foram alcançadas neste estudo.

Wu *et al.* (2004), testando diferentes POAs com O_3 e tratando 4 L de lixiviado bruto, observaram um aumento significativo na biodegradabilidade do lixiviado por meio da relação DBO/DQO após a ozonização, que aumentou de 0,1 a 0,5 com uma dosagem de O_3 de $1,2 \text{ g.L}^{-1}$. Percebe-se aqui que, além do pequeno volume tratado, a concentração de O_3 foi maior do que a utilizada nos ensaios deste trabalho, o que pode justificar o grande aumento dessa relação.

Karrer, Ryhiner e Heinzle (1997) estudaram tratamento de lixiviado com substâncias recalcitrantes pela combinação de tratamento químico e biológico, utilizando O_3 como oxidante e tratando 1,6 L de lixiviado. Os autores observaram uma melhoria na biodegradabilidade do lixiviado após aplicação de O_3 com o aumento da DBO de 30 para 140 mg.L^{-1} com tempo de contato de 20 minutos e concentração de $90 \text{ mg } O_3.L^{-1}$. Porém, após 30 minutos, a DBO diminuiu, chegando a 65 mg.L^{-1} em 180 minutos.

Bila *et al.* (2005) estudaram tratamento de lixiviado com baixa biodegradabilidade e alta concentração de compostos recalcitrantes por meio de tratamento físico-químico seguido por ozonização

($3 \text{ g } O_3.L^{-1}$). Essa também ocasionou aumento da DBO/DQO, de 0,05 para 0,30.

Tizaoui *et al.* (2007) trataram 150 mL de lixiviado combinando O_3 ($80 \text{ g } O_3.m^3.s^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \text{ g } H_2O_2.L^{-1}$). Isso ocasionou uma melhora na biodegradabilidade do lixiviado: a relação DBO/DQO passou de 0,1 para 0,7. Cabe ressaltar que, na pesquisa de Tizaoui *et al.* (2007), tanto a dosagem de O_3 como a concentração de H_2O_2 foram maiores do que as desta pesquisa.

Pode-se verificar, ainda, que os ensaios que tiveram os melhores percentuais de remoção tanto para DBO como para DQO — no caso deste estudo, os ensaios 1C e 2A — foram aqueles que começaram com os maiores valores desta relação e tiveram o maior aumento nessa relação em 96 horas. Porém, esperava-se que o POA fosse mais eficiente em ensaios com menor DBO/DQO inicial. Isso demonstra a necessidade de reavaliar essa relação como indicativo único do tipo de tratamento de lixiviado de aterros sanitários.

Pasqualini (2011) relata que se deve ter cautela no uso da relação DBO/DQO como indicativo de biodegradabilidade em lixiviados, devido ao fato de que substâncias recalcitrantes e alta toxicidade podem inibir o crescimento bacteriano, subestimando a DBO, e pela possível alteração do valor da DQO no caso de presença de substâncias

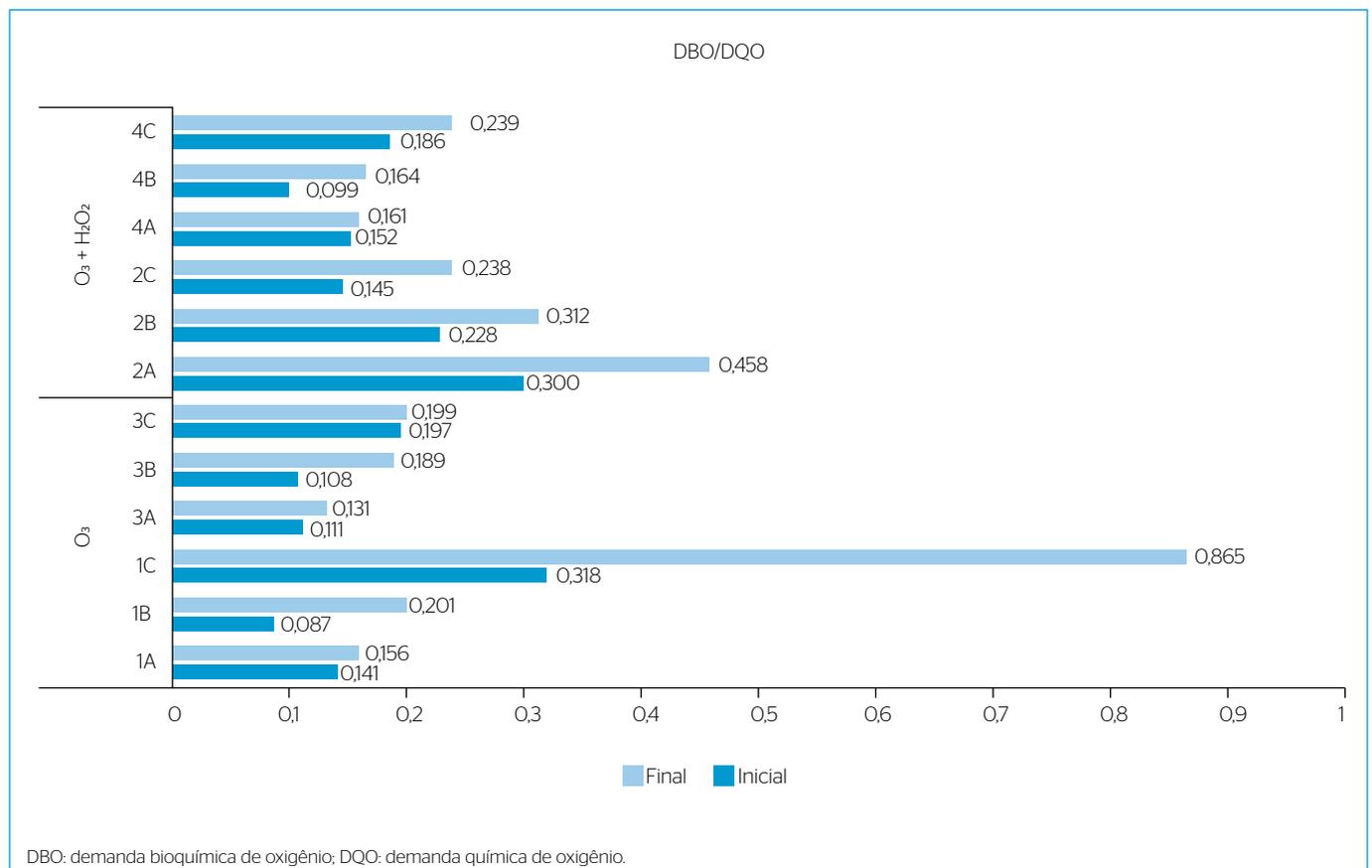


Figura 6 - Relação DBO/DQO inicial e final para todos os ensaios.

Tabela 6 - ANOVA entre os valores de aumento da relação demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio dos ensaios operados com ozônio e dos operados com ozônio e adição de peróxido de hidrogênio.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor p	F crítico
Entre grupos	0,008374	1	0,0083741	0,363356	0,560069	4,964603
Dentro dos grupos	0,230465	10	0,0230465	-	-	-
Total	0,238839	11	-	-	-	-

$F < F_{crit}$: aceita-se H_0 , portanto existe similaridade entre as médias dos ensaios analisados.

inorgânicas, que consomem o oxidante usado na determinação, superestimando sua medida.

A fim de verificar se houve diferença entre a relação DBO/DQO inicial e final dos ensaios operados com O_3 e com $O_3 + H_2O_2$, também foi aplicada análise estatística ANOVA (Tabela 6).

Com a Tabela 6 pode-se observar que não houve diferença significativa entre os valores de DBO/DQO iniciais (0 h) e finais (96 h) entre os ensaios que operaram com O_3 e com $O_3 + H_2O_2$ ($F_{calc} < F_{crit}$) ao nível de confiança de 95%. Apesar de autores como Cortez *et al.* (2010) e Tizaoui *et al.* (2007) terem relatado que a relação DBO/DQO aumentou com a adição de H_2O_2 , com base na Tabela 6, indica-se o uso apenas do oxidante O_3 , sem acréscimo de H_2O_2 , considerando os custos adicionais que o uso do outro reagente ocasionaria em uma estação de tratamento de lixiviado.

O fato da adição de H_2O_2 ao O_3 não ter modificado significativamente os resultados pode ser devido a dois fatores: os valores de pH e o aumento da temperatura do lixiviado no decorrer dos ensaios.

O pH inicial variou de 8,0 a 9,5 e o final de 8,4 a 9,1, sendo que se manteve alcalino durante todos os tempos dos ensaios. Kuo (1992) *apud* Lange *et al.* (2006) relata que o H_2O_2 é mais estável em pH ácido, sendo que em pH alcalino ele é instável e pode ser decomposto em oxigênio e água. Assim, o potencial de oxidação do H_2O_2 pode diminuir. Goi, Veressinina e Trapido (2009) verificaram aumento da biodegradabilidade após ozonização (42 mg $O_3 \cdot L^{-1}$) apenas quando o pH inicial foi ajustado para 11. Isso também pode explicar o baixo aumento da relação DBO/DQO encontrado nos ensaios deste estudo, visto o valor máximo de pH inicial ser de 9,5 no ensaio 4B.

Houve um grande aumento na temperatura do lixiviado, em média 15°C. Isso pode ter ocorrido por reações exotérmicas, que liberam calor e podem elevar sua temperatura, e também pelo funcionamento da bomba de recirculação de lixiviado instalada no sistema POA. O aumento da temperatura pode ter diminuído a eficiência do uso do H_2O_2 , pois isso acelera sua decomposição em oxigênio e água. Ehrig e Robinson (2010) afirmam que em temperaturas e pressões normais o H_2O_2 também pode ser considerado lento para oxidar componentes orgânicos em lixiviados. Já para o O_3 , esse aumento pode não ter influenciado em sua eficiência, visto que Rodrigues (2004)

indica que uma das vantagens dele é justamente a baixa sensibilidade a alterações de temperatura.

CONCLUSÕES

Em todos os ensaios houve baixa remoção de CI e maiores remoções de COT do que de CI, quando o esperado era que a parte inorgânica tivesse melhores remoções com o uso do POA ($O_3/O_3+H_2O_2$). Porém, o grupo que iniciou com a maior concentração de CI obteve as melhores remoções para todos os parâmetros.

O POA ($O_3/O_3+H_2O_2$) foi mais eficiente no tratamento de lixiviados que tiveram as menores concentrações iniciais dos parâmetros, independente de ser bruto ou tratado. Pode não ter ocorrido aumento da biodegradabilidade do lixiviado com a concentração de 29 mg $O_3 \cdot L^{-1}$ e a adição de 1.000 mg $H_2O_2 \cdot L^{-1}$, observado pela remoção da DBO e por um pequeno aumento da relação DBO/DQO, que permaneceu abaixo de 0,5. Isso demonstra que o POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. Porém, o fato da DBO ter tido baixa eficiência, se comparada ao COT e à DQO, também pode ser interpretado como aumento da biodegradabilidade.

O parâmetro cor aparente, indicativo indireto de matéria orgânica recalcitrante, obteve altas remoções (acima de 90%) para todos os grupos, independente do uso ou não de H_2O_2 e do lixiviado de entrada. Apenas dois ensaios — 1C e 2A (não englobados nos grupos pelo comportamento diferente) — tiveram as menores concentrações iniciais desse parâmetro, cuja remoção atingiu 48 e 63%, respectivamente. Obteve-se remoções de até 88% de DQO e 66% de COT para o ensaio C1, e 56 e 48% para o Grupo 2, considerando o volume de 460 L de lixiviado tratado e a concentração de 29 mg $O_3 \cdot L^{-1}$ usados neste estudo.

A adição de H_2O_2 aumentou a eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados, porém não de forma significativa, segundo análise de variância realizada. O aumento significativo de temperatura e o pH alcalino do lixiviado podem ter diminuído a eficiência do uso de H_2O_2 . Nas condições e com os lixiviados tratados deste estudo não é indicado o uso de H_2O_2 com O_3 , pois a eficiência de remoção não melhorou significativamente os resultados a ponto de justificar o aumento nos custos do tratamento com a adição de H_2O_2 .

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2012) *Standard methods for examination of water and wastewater*. 22. ed. Washington, D.C.: APHA.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. (1997) Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 31, n. 11, p. 2775-2782.
- AMORIM, A.K.B.; LANGE, L.C.; JUCÁ, J.F.T.; MOREIRA, F.A.; MORAVIA W.G.; MORETTO, M.R.D.; SILVA, F.M.S.; LINS, E.A.M. *et al.* (2009) Tratamento físico-químico de lixiviados: estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e reagente de fenton. In: GOMES, L.P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. Rio de Janeiro: ABES. p. 97-139.
- BILA, D.M.; MONTALVÃO, A.F.; SILVA, A.C.; DEZOTTI, M. (2005) Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, B117, p. 235-242.
- CASTILHOS JÚNIOR, A.B. (Org.) (2006) *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água*: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: ABES. 91p.
- CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. (2010) Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, p. 730-734.
- COUTO, M.C.L.; BRAGA, F.S.; LANGE, L.C. (2013) Tratamento de lixiviado por infiltração rápida como alternativa para cidades de pequeno porte. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 223-234.
- EHRIG, H.J.; ROBINSON, H. (2010) Landfilling: Leachate Treatment. In: CHRISTENSEN, T.H. (Org.). *Solid Waste Technology and Management*. United Kingdom: Wiley.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). (1998) *Handbook of advanced photochemical oxidation processes*. Washington, D.C.
- FELICI, E.M.; KURODA, E.K.; YAMASHITA, F.; SILVA, S.M.C.P. (2013) Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por coagulação química-floculação-sedimentação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 2, p. 177-184. Rio de Janeiro/RS: ABES.
- FERREIRA, C.F.A. (2009) *Estudo de 1 sistema biológico e físico para o tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário*. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. (2000) Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511.
- GHESLA, P.L.; GOMES, L.P. (2011) Estudo de caso: comparação entre a eficiência de gestão dos resíduos sólidos urbanos nos municípios de São Leopoldo/RS e Zurique/CH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011. *Anais...* Porto Alegre: ABES.
- GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. (2009) Combination of ozonation and the Fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. *Ozone: Science & Engineering*, v. 31, p. 28-36.
- IWAI, C.K. (2005) *Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos*. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru.
- KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. (1997) Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Research*, Grã-Betanha, v. 31, n. 5, p. 1013-1020.
- KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M.B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V.G.; GOMES, V.H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E.Y.; KURODA, E.K. (2014) Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 3, p. 235-244.
- LANGE, L.C.; ALVES, J.F.; AMARAL, M.C.S.; MELO JR., W.R. (2006) Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 2, p. 175-183.
- LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. (2009) Geração e características do lixiviado. In: GOMES, L.P. (Org.). *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras*. Rio de Janeiro: ABES. p. 26-59.
- MARTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. (2002) Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v. 46, p. 851-858.
- MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. (2011) Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1370-1377.
- PASQUALINI, L.N. (2011) *Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos.

QUEIROZ, L.M.; AMARAL, M.S.; MORITA, D.M.; YABROUDIC, S.C.; ALEM SOBRINHO, P. (2011) Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, p. 403-410.

RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. (2004) Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling process. *Water Research*, v. 38, p. 2358-2366.

RODRIGUES, F.S.F. (2004) *Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico*. Tese (Mestrado) - Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SAWER, C.N.; MCCARTY, P.L.; PARKIN, G.F. *Chemistry for environmental Engineers*. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1994. 367p.

SILVA, A.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR., G. (2004) Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55, p. 207-214.

SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. (2007) Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007. *Anais...* Belo Horizonte: ABES.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. (2007) Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 316-324.

WU, J.J.; WU, C.-C.; MA, H.-W.; CHANG, C.-C. (2004) Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v. 54, p. 997-1003.

