

JOSMARIA LOPES DE MORAIS

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS, ISOLADOS E INTEGRADOS COM PROCESSOS
BIOLÓGICOS TRADICIONAIS, PARA TRATAMENTO DE
CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO**

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora.

**CURITIBA
2005**

Aos que amo

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os dias de trabalho e por todas as realizações desta minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Professor Dr. Patricio Peralta Zamora pela disponibilidade em compartilhar sua experiência científica, seu entusiasmo e sua paixão pela profissão.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Airton Kunz, que sugeriu o tema deste trabalho e prestou grande ajuda no início do mesmo.

À Prof^a. Dr^a. Orliney Maciel por ter colaborado no meu exame de qualificação. Aos Professores Dr^a. Nadia Krieger e Dr. Marco Tadeu Grassi, pelas excelentes contribuições que me proporcionaram quando da realização do exame de qualificação e na defesa desta tese. Às Professoras Dr^a. Elisa Espósito (UMC-SP) e Dr^a. Marcia Dezzoti (UFRJ) pela participação na defesa desta tese.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química que de uma forma ou de outra colaboraram com minha formação.

Aos colegas do LABQAM agradeço pela acolhida e pelo companheirismo durante os anos de realização do trabalho. Agradeço o apoio dos colegas do Grupo TecnoTrater incluindo a Patrícia e o Barreto. Ao Jailson agradeço pelo companheirismo e ajuda no início do trabalho.

Muito obrigada aos meus colaboradores especiais: Carla, Daniela, Vanessa Vargas (UFPR), Flavia Friedrich, Marina (UTFPR) e Gilmara (DHS-UFPR).

À Professora Dr^a. Edilsa (UTFPR) e à Professora Dr^a. Maria Cristina (DHS-UFPR) pelo apoio e amizade.

Aos meus colegas da UTFPR, principalmente do DAFIS e do DAQBI, agradeço pelo incentivo e colaboração. Agradeço ao Professor Eden Januário Netto, atual Reitor da UTFPR, por sempre apoiar meus projetos.

Agradeço a compreensão e apoio de meus familiares e dos meus amigos. Um especial agradecimento é para minha filha Isabella.

Neste trabalho:

Alguns colaboraram o tempo todo

Outros em algum intervalo de tempo

Também houve aqueles que em um breve momento me brindaram com uma idéia, uma pergunta ou simplesmente um sorriso.

Agradeço a todos.

ÍNDICE

INDICE	i
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	05
2.1.RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)	05
2.1.1. Introdução	05
2.1.2. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos	10
2.1.3. Aterro Sanitário	12
2.1.4. Aterro Sanitário da Caximba	14
2.2.CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	20
2.2.1.Formação de Chorume	20
2.2.2.Composição de Chorume de Formado em Aterro Sanitário	23
2.2.3.Classificação de Chorume de Aterro Sanitário	27
2.2.4. Recalcitrância de Chorume de Fase Metanogênica	30
2.3.PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA O TRATAMENTO DE CHORUME	31
2.3.1.Sistemas de Tratamento Fundamentados em Métodos Físicos e Físico-químicos	32
2.3.1.1. Coagulação/Floculação/Sedimentação	32
2.3.1.2. Processos Empregando Membranas	35
2.3.1.3. Adsorção	36
2.3.1.4. Evaporação	36
2.3.1.5. Remoção de poluentes por arraste com ar (<i>air stripping</i>)	37
2.3.1.6. Considerações sobre os processos físicos e físico-químicos	37
2.3.2. Sistemas Fundamentados em Processos Biológicos	38

2.3.2.1. Recirculação do Chorume no Aterro Sanitário	39
2.3.2.2. Lodos Ativados	40
2.3.2.2.1. Lodo Ativado com Biomassa Suspensa	41
2.3.2.3. Filtros Biológicos (Biomassa aderida)	51
2.3.2.4. Lagoas Aeradas	51
2.3.2.5. Lagoas Anaeróbias	52
2.3.2.6. Lagoas Facultativas	52
2.3.2.7. Sistema Anaeróbio (Reator Anaeróbio)	53
2.3.2.8. Processos aeróbios/anaeróbios	53
2.3.2.9. Tratamento de Chorume com Processos Biológicos	53
2.4. NOVAS ALTERNATIVAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES	55
2.4.1. Características Gerais dos Processos Oxidativos Avançados	56
2.4.2. Sistemas Fundamentados em Ozônio	58
2.4.2.1. Considerações sobre os processos baseados em ozônio	59
2.4.3. Sistemas Baseados em Peróxido de Hidrogênio	61
2.4.3.1. Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (sistema UV/H ₂ O ₂)	61
2.4.3.2. Sistemas Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) e foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV ou Visível)	63
2.4.4. Fotocatálise Heterogênea (Sistemas TiO ₂ /UV e ZnO/UV)	65
2.4.5. Considerações Gerais Sobre as Novas Alternativas	72
2.5. PROCESSOS INTEGRADOS	72
2.5.1. Estratégia de Integração de POAs com Processos Biológicos	73
2.5.2. Condições de Compatibilidade	74
2.5.2.1. Biodegradabilidade	75
2.5.2.2. Toxicidade	77
2.5.2.3. Tratabilidade Biológica	79
3. OBJETIVOS	80
3.1. OBJETIVO GERAL	80
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	80

4. MATERIAIS E MÉTODOS	81
4.1. REAGENTES E MATERIAIS	81
4.2. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHORUME	81
4.3. COLETA E MANUTENÇÃO DO LODO ATIVADO	82
4.4. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME	82
4.5. TRATAMENTO DO CHORUME	83
4.5.1. Processos Oxidativos Avançados(POAs)	84
4.5.1.1. Processos fundamentados em ozônio	84
4.5.1.2. Fotocatálise heterogênea (Sistemas TiO ₂ /UV e ZnO/UV)	85
4.5.1.3. Processos Fenton e foto-Fenton	87
4.5.1.4. Sistema UV/H ₂ O ₂	87
4.5.1.5. Estudos de degradação em tempos estendidos	87
4.5.1.6. Preparo e caracterização de chorume para a etapa de tratamento biológico	88
4.5.2. Tratamento Biológico	89
4.5.2.1. Aclimação do inóculo (lodo ativado)	89
4.5.2.2. Tratamento biológico (Reatores em Paralelo)	90
4.6. METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICAS	92
4.6.1. Determinação de pH	92
4.6.2. Espectroscopia UV-VISÍVEL	92
4.6.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	93
4.6.4. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	93
4.6.5. Carbono Orgânico Dissolvido Total, Carbono Inorgânico Dissolvido.	93
4.6.6. Nitrogênio Orgânico, Amoniacal e NKT	94
4.6.7. Fósforo Total	96
4.6.8. Alcalinidade	96
4.6.9. Cloretos	97
4.6.10. Teor de sólidos	97
4.6.11. Fenóis Totais	97

4.6.12. Peróxido de Hidrogênio Residual	98
4.6.13. Distribuição de massa molar aparente	98
4.6.14. Espectrometria de Absorção Atômica	99
4.6.15. Espectrometria de Emissão Atômica	100
4.6.16. Sólidos Suspensos Totais (SST)	100
4.6.17. Razão de Sedimentabilidade do Lodo (RS_{30})	101
4.6.18. Índice Volumétrico de Lodo (IVL)	101
4.6.19. Razão de Biodegradabilidade (DBO_5/DQO)	102
4.6.20. Avaliação de Biodegradabilidade Imediata	102
4.6.21. Avaliação de Biodegradabilidade Inerente	103
4.6.22. Avaliação de Toxicidade com Lodo Ativado	106
4.6.23. Análises microscópicas de lodo ativado	107
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
5.1. COLETA E ESTUDOS PRÉVIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CHORUME	109
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHORUME EMPREGADAS NOS TRATAMENTOS	111
5.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	118
5.3.1. Processos Fundamentados em Ozônio	118
5.3.1.1. Geração e medida de ozônio	118
5.3.1.2. Estudos de otimização do sistema O_3	118
5.3.1.3. Estudos de otimização do sistema O_3/UV	120
5.3.1.4. Estudos de otimização do sistema $O_3/UV/H_2O_2$	121
5.3.1.5.. Estudos de degradação em condições otimizadas	122
5.3.2. Fotocatálise Heterogênea	124
5.3.2.1. Estudos de Otimizações para o sistema UV/ZnO	124
5.3.2.2. Estudos de Otimizações para o sistema UV/TiO ₂	127
5.3.2.3. Estudos de degradação de chorume	130
5.3.2.4. Avaliação de biodegradabilidade (razão DBO_5/DQO)	135
5.3.3. Sistema Fenton	137

5.3.4. Sistema Foto-Fenton	140
5.3.4.1. Estudos de Otimizações	140
5.3.4.2. Estudos de Degradação em Condições Otimizadas	142
5.3.4.3. Avaliação de biodegradabilidade (razão DBO ₅ /DQO)	144
5.3.5. Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (Sistema UV/H ₂ O ₂)	145
5.3.5.1. Estudos de Otimizações	145
5.3.5.2. Estudos de degradação empregando dois valores de pH	147
5.3.5.3. Estudos de degradação em condições otimizadas	148
5.3.5.4. Avaliação de biodegradabilidade (razão DBO ₅ /DQO)	151
5.4. AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE AMOSTRAS DE CHORUME PRÉ-TRATADAS E AMOSTRAS SEM TRATAMENTO EM ESTUDOS DE BIODEGRADABILIDADE E DE TOXICIDADE	152
5.4.1. Determinação da Razão de Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)	152
5.4.2. Avaliação de Biodegradabilidade Imediata	153
5.4.3. Avaliação de Biodegradabilidade Inerente	156
5.4.4. Avaliação de Toxicidade Frente ao Lodo Ativado	158
5.5. TRATAMENTO BIOLÓGICO	163
5.5.1. Estabelecimento de Critérios de Qualidade de Lodos Ativos	163
5.5.2. Aclimação dos Inóculos (Lodos Ativos)	168
5.5.3. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Por Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO ₂)	172
5.5.4. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Por Foto-Fenton	175
5.5.5. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Pelo Sistema UV/H ₂ O ₂ .	177
5.6. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TRATAMENTO INTEGRADO	180
6. CONCLUSÕES	183
7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	184
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estatísticas de destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) por municípios (FONTE: IBGE 2000). 8
- Figura 2. Evolução da destinação final dos resíduos sólidos no Brasil (FONTE: Jucá, 2002). 9
- Figura 3. Vista aérea do Aterro da Caximba, durante a construção da Fase II. (FONTE: Prefeitura Municipal de Curitiba). 16
- Figura 4. Visão parcial do Aterro da Caximba onde pode ser observada a Fase III em construção (Fotografado em 28 de abril de 2004). 17
- Figura 5. Vista geral do Aterro Sanitário da Caximba que permite a observação dos três conjuntos de células (Fase I, Fase II e Fase III). (Fotografado em 29 de dezembro de 2004). 18
- Figura 6. Canaletas que conduzem o chorume proveniente da: (A) Fase I; (B) Fase II e (C) da Fase III. Fotografado em 29 de dezembro de 2004. 18
- Figura 7. (A) Dreno de saída do chorume para o meio ambiente, após passar pelo sistema de tratamento (lagoa facultativa). (B) Local situado 1 m após o dreno de saída. Fotografado em 29 de dezembro de 2004. 19
- Figura 8. Representação do mecanismo da decomposição aeróbia (adaptado de Gaspar, 2003). 41
- Figura 9. Representação esquemática de um sistema convencional de lodos ativados, com biomassa suspensa. 42
- Figura 10. Representação esquemática de um sistema de lodo ativado (Reator em Batelada com Biomassa Suspensa – RBS). 42
- Figura 11. Esquema que representa a geração de ozônio por Efeito Corona. 60
- Figura 12. Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea: A: Espécie aceptora de elétrons; D: Espécie doadora de elétrons; *E_{bg}*: energia do *bandgap*; $h\nu$: radiação UV; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência; e^- : elétron promovido da BV para BC; h^+ : lacuna gerada. FONTE: Kunz *et al.* (2002). 66

- Figura 13. Local de coleta de chorume proveniente de células antigas do Aterro Sanitário da Caximba (chorume estabilizado) empregado nos estudos de tratabilidade. Fotografado em 28 de abril de 2004. 81
- Figura 14. Representação esquemática do procedimento experimental adotado para as amostras de chorume provenientes da parte mais antiga do Aterro (Fase I). Os POAs otimizados (1ª Etapa) foram Processos de Ozonização, Processos Fenton e Foto-Fenton, Sistema UV/H₂O₂ e Fotocatálise Heterogênea. A 2ª Etapa corresponde ao Tratamento Biológico com Lodos Ativados. 83
- Figura 15. (A) Esquema da produção de ozônio (que emprega o Efeito Corona) e (B) fotografia da coluna de contato ozônio-efluente (volume útil de 200 mL). 86
- Figura 16. (A) Esquema do Reator Fotoquímico Convencional de 120 mL e (B) fotografia do Reator (durante tratamento do chorume pelo processo foto-Fenton). Volume útil reator com lâmpada inserida igual a 120 mL. 86
- Figura 17. (A) Esquema ilustrativo e (B) fotografia de parte do conjunto de Reatores Biológicos empregados na Segunda Etapa de Tratamento. 92
- Figura 18. Curva de Calibração CETAE. Condições: Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo = 1 mL min⁻¹; Temperatura: 30°C, R=0,9998. Amostra (20 µL) eluída com água a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ por até 20 min. Padrões empregados na calibração da coluna: etilenoglicol (62 g mol⁻¹), polímeros de polietilenoglicol (PEG) com MM de 300, 4000 e 35000 g mol⁻¹. 99
- Figura 19. (A) Esquema e (B) fotografia do sistema utilizado no teste de Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO). O sistema emprega sensor de Oxigênio Dissolvido (OD marca Schot®), erlenmeyer, sistema para agitação magnética e cronômetro. 104
- Figura 20. (A) Esquema e (B) fotografia do sistema utilizado nos testes de Biodegradabilidade Inerente. A aeração e a turbulência são proporcionadas por difusores de pedra porosa ligados a uma bomba de aquário de forma a manter o Oxigênio Dissolvido (OD) entre 2 e 6 mg L⁻¹. 104
- Figura 21. Distribuição de massa molar aparente das amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004: (A) amostra I1, (B) amostra I2, (C) amostra I3. Os valores de massa molar apresentados foram calculados para os principais picos dos cromatogramas. 115

- Figura 22. Interpretação geométrica da seqüência de planejamentos fatoriais 2^2 utilizados na otimização do sistema O_3 . Variáveis otimizadas: pH, vazão de O_2 . Volume da amostra: 200 mL, tempo de contato ozônio/chorume: 30 minutos. Resposta em Abs/Abs_0 . Valores médios obtidos com duas determinações. (A) Amostras com pH ajustados para valores de 6,2, 8,1 e 9,5. (B) Amostras com pH ajustados para valores de 9,5, 10,5 e 11,5. 119
- Figura 23. Espectro UV-Visível durante antes e após tratamento de 30 min por sistema O_3/UV . As razões Abs/Abs_0 (a 410 nm) obtidas foram 0,56; 0,58 e 0,42, para pH 6,1, 8,1 e 9,5, respectivamente. 121
- Figura 24. Interpretação geométrica da seqüência do planejamento fatorial empregado na otimização do sistema $O_3/UV/H_2O_2$. Volume de chorume: 200 mL, tempo de contato ozônio/chorume: 30 minutos. Resposta em Abs/Abs_0 (a 410 nm). (A) Planejamento Inicial 2^2 (com ponto central) (B) Ampliação do planejamento (2^2) para valores de pH mais altos e para concentração de H_2O_2 entre 200 e 800 mg L^{-1} . 122
- Figura 25. Evolução da degradação do chorume durante o processo de ozonização (pH 9,5; vazão de O_2 : 8 $L h^{-1}$). X/X_0 representa as razões $Abs/Abso(410\text{ nm})$, DQO/DQO_0 , COD/COD_0 . 123
- Figura 26. Contribuição dos processos isolados (adsorção e volatilização) na degradação do chorume para o sistema UV/ZnO . 126
- Figura 27. Investigação da contribuição da adsorção para reduções de COD e CID de amostras de chorume com pH de 6,1 e de 8,1. TiO_2 foi de 0,4 $g L^{-1}$. 129
- Figura 28. Evolução da razão $Abs/Abso$ 410 nm, DQO, COD e Fenóis Totais durante o processo de degradação empregando o sistema UV /ZnO para as amostras I2 (A) e I3 (B). 132
- Figura 29. Evolução da razão $Abs/Abso$ 410 nm, DQO, COD e Fenóis Totais durante o processo de degradação empregando o sistema UV/TiO_2 para as amostras I2 (A) e I3 (B). 133
- Figura 30. Perfil cromatográfico em uma coluna de permeação em gel. Evolução da distribuição de massas molar nas amostras de chorume submetida a tratamento fotocatalítico. Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 $ml\ min^{-1}$. Temperatura 30°C. 135

- Figura 31. Valores determinados para DQO e de DBO₅ durante e após a realização do tratamento fotoquímico, empregando o sistema UV/TiO₂, para amostras de chorume I2 (A) e I3 (B). X corresponde a DQO ou a DBO₅. 136
- Figura 32. Espectro de absorbância do chorume em pH 8,1, pH 3,8 e pH 2,8. Amostras filtradas em milipore® e diluídas quatro vezes. 138
- Figura 33. Curva de titulação obtida para as três amostras de chorume, obtida com a adição de H₂SO₄, 1 mol L⁻¹. 138
- Figura 34. Evolução dos parâmetros de degradação do chorume no processo Fenton: razão DQO/DQO₀ e razão [H₂O₂]/[H₂O₂]₀. 139
- Figura 35. Perfil espectroscópico da evolução da degradação do chorume. Condições: dosagem de 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺; 2000 mg L⁻¹ de H₂O₂ em chorume com pH igual a 2,8. 142
- Figura 36. Valores das razões Abs/Abso 410 nm, DQO/DQO₀, COD/COD₀, [H₂O₂]/[H₂O₂]₀ e FT/FT₀ durante o processo de degradação empregando o sistema foto-Fenton. Onde X/X₀ representa as razões citadas. Amostras de chorume I2 (A) e I3 (B). 143
- Figura 37. Planejamento Fatorial 2² (com ponto central); Sistema de tratamento UV/H₂O₂. Chorume I1, Reator de 120 mL; Parâmetro monitorado: % Redução de DQO em 60 min de tratamento fotoquímico. 146
- Figura 38. Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Sistema H₂O₂/UV, amostra I2 (pH 8,1; volume amostra: 100 mL; 2000 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio adicionado). 149
- Figura 39. Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Sistema H₂O₂/UV, amostra I3 (pH 8,2; volume amostra: 100 mL; 2200 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio adicionado). 149
- Figura 40. Perfil cromatográfico em uma coluna de permeação em gel. Massa molar nas amostras de chorume submetida a tratamento fotocatalítico (processo UV/H₂O₂). Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 ml min⁻¹. Temperatura 30°C. 150
- Figura 41. Evolução dos valores de DQO e de DBO₅ durante a realização do tratamento fotoquímico, empregando o sistema UV/H₂O₂, para amostras de chorume I3. 151

- Figura 42. Perfil da depleção de oxigênio dissolvido (OD) após adição de uma carga de chorume em inóculo de lodo ativado (sem aclimatação). (A) Amostra sem pré-tratamento, (B) chorume pré-tratado por sistema UV/H₂O₂, (C) chorume pré-tratado por processo foto-Fenton e (D) chorume pré-tratado por sistema UV/TiO₂. 154
- Figura 43. Evolução da degradação biológica de COD das amostras ao longo de até 28 dias. (A) Amostras de chorume sem tratamento; (B) Amostras de chorume pré-tratadas (UV/H₂O₂, 60 min); (C) Amostras de chorume pré-tratadas (foto-Fenton, 60 min) e (D) Amostras de chorume pré-tratadas (fotocatálise heterogênea 60 e 90 min). 157
- Figura 44. Valores de biomassa (determinados como sólidos suspensos totais, SST) no início do teste e após 24 horas para: (A) Amostras de chorume sem tratamento; (B) Amostras de chorume pré-tratadas (UV/H₂O₂, 60 min); (C) Amostras de chorume pré-tratadas (foto-Fenton, 60 min) e (D) Amostras de chorume pré-tratadas (Fotocatálise Heterogênea, sistema UV/TiO₂, 60 minutos). 159
- Figura 45. Exemplos de microscopia ótica, realizada após 4 h de contato entre o inóculo (lodo ativado sem aclimatação) e os efluentes empregados na proporção de 10% em volume. Para todos os casos o aumento foi de 100 X e o parâmetro abundância de flocos pode ser observado, sendo: (A) Controle onde o efluente adicionado foi glucose; (B) Chorume s/ tratamento; (C) Chorume pré-tratado (foto-Fenton) e (D) Chorume pré-tratado (UV/TiO₂). 161
- Figura 46. Protozoários observados sob luz comum: (A) ciliado natante (aumento 100X); (B) ciliado natante semelhante a *Euplotes* sp. (400X) ; (C) ciliado natante semelhante a *Coleps* sp. (400X). 166
- Figura 47. Protozoários observados sob luz comum: (A) colônia de ciliados fixos (100X); (B) ciliado fixo semelhante a *epistilis* (C) ciliado fixo semelhante a *vorticella*. 167
- Figura 48. Metazoários observados sob luz comum: (A) metazoário semelhante a *Aeolosoma* sp. (100X); (B) metazoário semelhante a *Tardigrades* (400X); (C) metazoário semelhante a *Cephalodella* sp. (400X). 167
- Figura 49. Filamentosos: (A) fazendo parte dos flocos e (B) interligando os flocos. (FONTE: Jenkins *et al.*, 1993). 169

- Figura 50. Razão DQO/DQO₀ para chorume pré-tratado por (fotocatálise heterogênea, FH 60 e 90 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento (I2). 173
- Figura 51. Razão DQO/DQO₀ para chorume pré-tratado por (fotocatálise heterogênea, FH 60 e 90 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento (I3). 173
- Figura 52. Remoção de nitrogênio amoniacal, fósforo total e cor nas amostras de chorume por POAs e por processos integrados. (A) Chorume I2 e (B) Chorume I3. 175
- Figura 53. Razão DQO/DQO₀ para chorume pré-tratado por (foto-Fenton 60 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento. Chorume das amostras I2 e I3. 176
- Figura 54. Perfil cromatográfico determinado em uma coluna de permeação em gel. Evolução da distribuição de massas molar nas amostras de chorume sem pré-tratamento (t zero), submetida a tratamento biológico (Biológico), submetida ao sistema foto-Fenton (t 60 min) e ao tratamento integrado. Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 ml min⁻¹. Temperatura 30°C. 177
- Figura 55. Comparação entre os processos fotoquímicos integrados a biológicos em termos de remoção de nutrientes e de cor (sistema foto-Fenton, 60 minutos de tratamento). (A) Chorume I2 e (B) Chorume I3. 177
- Figura 56. Razão DQO/DQO₀ para chorume pré-tratado por (UV/H₂O₂, 60 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento. Chorume das amostras I2 e I3. 179
- Figura 57. Comparação entre os processos fotoquímicos integrados a biológicos em termos de remoção de cor e nutrientes, sistema UV/H₂O₂. (A) Amostra I2 e (B) Amostra I3. 179

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Quantidade de lixo coletado, por regiões e valores relativos de geração de resíduos sólidos por habitante ao dia. (FONTE: IBGE, 2000) 6
- Tabela 2. Principais fatores que influenciam a composição do chorume em células de aterros sanitários (El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002; Cintra *et al.*, 2002). 23
- Tabela 3. Composição do chorume de aterros sanitários, valores em faixa. (FONTE: Christensen *et al.*, 2001) 26
- Tabela 4. Evolução dos parâmetros propensos a sofrer maiores alterações em função da fase de decomposição dos resíduos depositados nas células do aterro sanitário. Valores em mg L⁻¹, exceto pH e DBO₅/DQO. (FONTE: Kjeldsen *et al.*, 2002). 28
- Tabela 5. Tratamentos por coagulação-floculação empregados para chorume. 34
- Tabela 6. Algumas das situações referenciadas pela literatura envolvendo estrutura de flocos (Jenkins *et al.*, 1993; Madoni, 1994; Biton, 1999; BAYERISCHES, 1999; Mendonça, 2002). 49
- Tabela 7 . Potenciais de redução de algumas espécies (Doménech *et al.*, 2001). 55
- Tabela 8. Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila. 56
- Tabela 9. Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foram informados em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio. 67
- Tabela 10. Degradação de substratos (chorume e ácidos húmicos) através de processo de fotocatalise heterogênea. 71
- Tabela 11. Esquema geral da programação para realização da aclimação do inoculo (lodo ativado) com as amostras de chorume. Sendo: *Chorume MIX (chorume com DQO média de 2000 mg L⁻¹, formado por chorume bruto, chorume tratado pelo processo fotoquímico em estudo; **Efluente sintético (Fonte de carbono): glucose (DQO de 2000 mg L⁻¹) e nutrientes (P e N)). 90
- Tabela 12. Relação dos experimentos de tratabilidade biológica (com lodos ativados aclimatados previamente). 91

Tabela 13. Condições gerais de avaliação da biodegradabilidade inerente dos efluentes.	105
Tabela 14. Planilha I: Características dos flocos observados.	107
Tabela 15. Planilha II: Protozoários e metazoários encontrados nos pontos de observação da lâmina contendo lodo ativado.	108
Tabela 16. Caracterização preliminar das amostras de chorume coletadas no Aterro Sanitário da Caximba. Os valores de DQO e DBO ₅ foram determinados em amostras diluídas 10 a 100 vezes e filtradas em membrana de 0,45 µm. (ND = não determinado).	110
Tabela 17. Características das amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004. Os desvios apresentados correspondem a realização das determinações empregando duplicatas, exceto determinações de DQO que sempre foram realizadas em triplicata.	111
Tabela 18. Resultados das análises de inorgânicos (metais) presentes nas amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004 (valores médios), determinados por espectrometria de absorção atômica.	117
Tabela 19. Resultados das análises de inorgânicos presentes nas amostras de chorume presentes nas amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004, determinados por espectrometria de emissão.	117
Tabela 20. Planejamento Fatorial 2 ² com ponto central, Sistema (UV/ZnO). Aeração (45 mL min ⁻¹). Respostas: Redução da DQO solúvel (%)	125
Tabela 21. Planejamento Fatorial 2 ² com ponto central para os sistemas de Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO ₂). Aeração (45 mL min ⁻¹). Respostas: Redução da DQO solúvel (%).	127
Tabela 22. Planejamento fatorial 2 ³ para otimização do sistema Fe ²⁺ /UV/H ₂ O ₂ . Tempo de reação: 60 min. Vazão de O ₂ : 45 mL min ⁻¹ . Os valores de remoção de DQO solúvel correspondem à redução durante o ajuste de pH e o durante o tratamento fotoquímico.	141
Tabela 23. Valores de remoção de carbono orgânico dissolvido total (COD) para o sistema foto-Fenton em 30, 60 e 90 min de tratamento.	144

Tabela 24. Valores determinados para o chorume sem pré-tratamento e para o chorume tratado pelo processo foto-Fenton preparado para ser empregado na etapa biológica do tratamento.	145
Tabela 25. Evolução da razão de biodegradabilidade durante o tratamento fotoquímico (sistema H ₂ O ₂ /UV) de amostras de chorume.	151
Tabela 26. Faixa de valores e valores médios obtidos para a razão de biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO) antes e após tratamento por Processos Oxidativos Avançados.	153
Tabela 27. Valores para Taxa de Consumo de Oxigênio Específica (TCO _E), valores médios.	155
Tabela 28. Critérios de caracterização da Qualidade de Sedimentabilidade do Lodo. Avaliado para lodos ativados (em batelada) com biomassa suspensa (baseado em Jenkins <i>et al.</i> , 1993; Mendonça, 2002).	164
Tabela 29. Critérios para caracterização da Qualidade de Depuração da Microfauna (Lodo ativado). O número de espécies era a média calculada após observação de cinco pontos (aleatórios) das lâminas (em duplicata) observadas.	165
Tabela 30. Desempenho dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) em 60 min de tratamento.	181
Tabela 31. Desempenho dos tratamentos na Etapa de Tratamento Isolado (POAs) e no Tratamento Integrado (POAs seguidos por Tratamento Biológico com Lodos Ativados).	182

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APHA - American Public Health Association
BC - Banda de condução
BV - Banda de valência
CETAE - Cromatografia de exclusão total de alta eficiência
CH₄ - Metano
Cl - RH - Compostos organoclorados
cm - Centímetro
 λ - Comprimento de onda
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO₂ - Dióxido de carbono
CO₃²⁻ - Ânion carbonato
CO₃^{·-} - Ânion radical carbonato
COT - Carbono Orgânico Total
COD - Carbono Orgânico Dissolvido
COX - Compostos Orgânicos Xenobióticos
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio medida após 5 dias de incubação
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DBO₅/DQO - Razão de biodegradabilidade
e⁻ - Elétron
E° - Potencial de redução
EPA - Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
ETE - Estação de Tratamento de Esgotos
g - Grama
°C - Grau Celsius
min - minuto
h - hora
h⁺ - Buraco (ou lacuna)
H₂O - Água
H₂S - Sulfeto de hidrogênio.
hab - Habitante
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IVL - Índice Volumétrico de Lodo

kg - Quilograma
L - Litro
m - Metro
m³ - Metros cúbicos
µg - Micrograma
mg - Miligrama
min - Minuto
mL - Mililitro
MOD - Matéria Orgânica Dissolvida
N-NH₄⁺ - Nitrogênio amoniacal
NH₃ - Amônia
NKT - Nitrogênio Kjeldal Total
nm - Nanômetro

O₂⁻ - Ânion superóxido
PEG - Polietilenoglicol
PNSB – Plano Nacional de Segurança Básica
% - Porcentagem
POAs - Processos Oxidativos Avançados

·OH - Radical hidroxila
R - Composto orgânico
R⁺ - Composto orgânico oxidado
RH - Composto orgânico reduzido
RO - Composto orgânico oxidado
SST – Sólidos suspensos totais (para lodo ativado)
S²⁻ - Ânion sulfeto
SO₄²⁻ - Ânion sulfato
UV - Radiação ultravioleta
UV-VIS - Ultravioleta-visível
kW - kWatts

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa objetivou a avaliação da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos, para a remediação de chorume de aterro sanitário. A caracterização deste efluente revelou muitos parâmetros críticos, que poderiam promover prejuízos incalculáveis para qualquer corpo receptor, dentre eles, alta concentração de nitrogênio amoniacal, elevada presença de sólidos, DQO na faixa de 5000 mg L⁻¹ e razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) extremamente baixa ($\cong 0,1$). A recalcitrância desta matriz ficou claramente evidenciada durante a realização de ensaios de biodegradabilidade. Primeiramente, os processos oxidativos avançados e processos fundamentados em ozonização foram estudados isoladamente, de maneira a encontrar as condições que permitissem um efetivo aumento da biodegradabilidade do chorume. Os Processos homogêneos (foto-Fenton e UV/H₂O₂) e heterogêneos (UV/TiO₂), aplicados em condições de intenso fluxo de radiação UV e/ou de altas concentrações de oxidantes, permitiram reduções de DQO entre 40 e 55% e significativo aumento da biodegradabilidade, em tempos de reação de 60 min. As amostras de chorume pré-tratadas apresentaram bom desempenho no tratamento biológico (Lodos Ativados), de forma que a associação entre os dois processos promoveu elevada redução do parâmetro DQO (90%). Embora oriundos de estudos em escala de bancada, os resultados confirmam a validade da proposta de integração de processos oxidativos avançados e processos biológicos, como ferramenta útil para a remediação de matrizes complexas como a aqui estudada.

Palavras chaves: chorume, remediação, processos integrados.

ABSTRACT

This piece of work aimed at evaluating the potentiality of advanced oxidative processes, isolated and integrated with biological processes, for the remediation of landfill leachate samples. The characterization of the effluent revealed many critical parameters, that could cause serious damages for any receiving body, among them, high concentration of ammonia-nitrogen, high presence of solids, COD in the range of 5000 mg L⁻¹ and an extremely low biodegradability ratio (BOD₅/COD) (0,1). The recalcitrance of this effluent was clearly evidenced during the accomplishment of biodegradability tests. First, the advanced oxidations and ozonization based processes were studied separately, so it was possible to find conditions to allow an effective increase of the leachate biodegradability. The homogeneous (photo-Fenton and UV/H₂O₂) and heterogeneous (UV/TiO₂) processes, applied under intense UV radiation flow and/or intense concentrations of oxidizers, allowed decreases between 40 and 55% and significant increase of the biodegradability, in reaction times of 60 min. Samples of pre-treated leachate have shown good performance in the biological treatment (activated sludge), so the association between the two processes caused a high reduction of the COD parameter (90%). Although originated from batch studies, the results confirm the validity of the proposal of integrating advanced oxidative and biological processes, as a useful tool for the remediation of complex matrices as the one which was studied here.

Key-words: leachate, remediation, integrated processes.

1. INTRODUÇÃO

Em nenhuma fase do desenvolvimento humano se produziu tanto lixo como atualmente. A composição e a quantidade dos resíduos produzidos estão diretamente relacionadas como o modo de vida dos povos, a sua condição sócio-econômica e a facilidade de acesso aos bens de consumo. Segundo Ramos (2004), em nosso planeta são gerados cerca de dois milhões de toneladas de resíduos domiciliar e comercial a cada dia, o que equivale a uma média de aproximadamente $0,7 \text{ kg dia}^{-1}$ por habitante de área urbana.

Em função da complexidade do problema associado ao tratamento e à disposição destes resíduos sólidos, diversas alternativas têm sido propostas e estudadas ao longo das últimas décadas, dentre as que destacam processos de reciclagem, compostagem e incineração. Embora estas e outras técnicas demonstrem grande valor, a utilização de aterros sanitários como forma definitiva de disposição de resíduos sólidos urbanos continua sendo amplamente aceita e cada vez mais utilizada. Nos países da União Européia, do Mediterrâneo e nos Estados Unidos, por exemplo, os aterros sanitários correspondem à forma de disposição de resíduos mais utilizada nas últimas décadas (El Fadel e Khoury, 2000; Christensen *et al.*, 2001; Ding *et al.*, 2001; Castilho *et al.*, 2001).

Resíduos sólidos depositados em celas de aterro sanitário são submetidos a processos de decomposição química e biológica, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. As fases gasosas, compostas por CH_4 , CO_2 e vapor de água, são liberadas para o meio ambiente, podendo ser queimadas ou aproveitadas como energia, se canalizadas (Stroot *et al.*, 2001a; El Fadel *et al.*, 2002). A fração líquida, denominada chorume, é formada pela umidade contida nos resíduos e pelo aporte das precipitações e outros tipos de infiltrações que percolam as celas do aterro, carregando os produtos de degradação (Kjeldsen *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2003).

O chorume é um líquido escuro, odor desagradável, contendo alta carga orgânica e inorgânica. A composição química e microbiológica do chorume é bastante complexa e variável, uma vez que, além de depender das características dos resíduos depositados, é influenciada pelas condições ambientais, pela forma de operação do aterro e, principalmente, pela dinâmica dos processos de decomposição que ocorrem no interior das células (El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002).

O impacto produzido pelo chorume no meio ambiente é bastante acentuado principalmente em relação à poluição das águas. A percolação do líquido no aterro pode provocar a poluição das águas subterrâneas e superficiais, sendo que uma das primeiras alterações observadas é a redução do teor de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, alteração da fauna e flora aquática (Christensen *et al.*, 2001; Fent, 2003). Estudos recentes demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100 m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (Kjeldsen *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2004). Por este motivo, a implementação de sistemas de coleta e tratamento para este efluente é absolutamente essencial.

As opções disponíveis para o tratamento de chorume são geralmente aquelas que podem ser usadas para efluentes industriais. Estas incluem tratamento de natureza física, química e biológica (Zouboulis *et al.*, 2003; Tatsi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2004). O tipo de tratamento mais difundido, principalmente devido ao seu baixo custo, é o tratamento de natureza biológica.

Estudos relatados por Kjeldsen e colaboradores 2002; Tatsi e colaboradores (2003), demonstram que quando em fase jovem, a composição química do chorume está representada majoritariamente por substâncias de baixa massa molar ($MM < 120 \text{ g mol}^{-1}$), principalmente na forma de ácidos graxos voláteis, passíveis de degradação por tratamentos biológicos convencionais, especialmente sistemas aeróbios/anaeróbios.

Quando em fase madura, entretanto, o chorume apresenta uma reduzida fração biodegradável, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), o que inibe a proliferação dos microrganismos e inviabiliza o tratamento biológico convencional (Li *et al.*, 1999; Tatsi *et al.*, 2003, Zouboulis *et al.*, 2004).

Em função de peculiaridades como a comentada acima, entende-se que a completa remediação de um resíduo complexo seja praticamente impossível pela ação de um processo isolado. Este fato nos remete à necessidade de se utilizar sistemas de tratamento integrados, uma das últimas tendências na área de remediação de matrizes complexas como a aqui estudada (Marco *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000; Parra *et al.*, 2002; Tabrizi *et al.*, 2004).

De maneira geral, para chorume de aterro sanitário, as rotinas integradas envolvem a utilização de processos biológicos e físico-químicos, estes últimos objetivando o aumento da biodegradabilidade da matriz (pré-tratamento) ou a remediação de parâmetros que a rotina biológica não permite (polimento final). Dentre as diversas opções estudadas destaca o emprego de pré-tratamentos físico-químicos, fundamentados em sistemas de precipitação-coagulação (Amokrane *et al.*, 1997; Ozturk *et al.*, 2003). Embora estes procedimentos permitam uma remoção parcial da cor e da carga orgânica, não introduzem significativa melhora na biodegradabilidade dos resíduos (Tatsi *et al.*, 2003), principalmente por não proporcionar alterações químicas profundas no substrato.

Para matrizes recalcitrantes, portanto, existe a necessidade de se integrar processos biológicos, reconhecidamente mais econômicos, a sistemas de pré-tratamento de maior poder de degradação (Parra, 2001; Sarria *et al.*, 2002). Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação.

Os POAs são definidos como processos que envolvem a geração e emprego de espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes radicais apresentam alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente pequenos (Peralta-Zamora *et al.*, 1997; Andreozzi *et al.*, 1999).

Neste trabalho, a potencialidade dos processos oxidativos avançados como sistema de pré-tratamento de chorume de aterro sanitário é avaliada, principalmente levando-se em consideração a sua contribuição com o aumento da biodegradabilidade do resíduo. Estima-se que, tal como comentado na literatura especializada (Scott e Ollis, 1995; Marco *et al.*, 1997; Sarria *et al.*, 2002), a oxidação parcial do resíduo possa modificar favoravelmente sua recalcitrância e toxicidade, viabilizando a aplicação subsequente de um processo biológico convencional (por exemplo, sistema de lodo ativado).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

2.1.1. Introdução

A melhoria das condições de vida da população do planeta, que cresce de forma acentuada, invariavelmente implica um aumento da produção e consumo de bens e, conseqüentemente, da geração de maior quantidade de resíduos, os quais, coletados ou dispostos inadequadamente, trazem significativos impactos à saúde pública e ao meio ambiente.

Os resíduos sólidos constituem uma das fontes mais importantes de insalubridade. O gerenciamento inadequado (coleta, transporte e destino final) dos mesmos, além de favorecer o desenvolvimento de vetores e germes causadores de diversas doenças, originam a formação de gases que causam mau odor e afetam seriamente a paisagem (Fent, 2003). Os impactos provocados pelos resíduos sólidos municipais podem estender-se para a população em geral, por meio da poluição e contaminação dos corpos d'água e dos lençóis subterrâneos. A presença dos resíduos sólidos municipais nas áreas urbanas é muito significativa, gerando problemas de ordem estética, de saúde pública, pelo acesso a vetores e animais domésticos, obstruindo rios, canais e redes de drenagem urbana, provocando inundações e potencializando epidemias de dengue e de leptospirose, entre outras (Ferreira e Anjos, 2001).

No Brasil, o primeiro diagnóstico sobre coleta de resíduos e limpeza urbana foi realizado em 1982, pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), que pesquisou um universo de 367 cidades, sendo dois terços em áreas urbanas, que abrigavam, na época, cerca de 60 por cento da população urbana do País (Jucá, 2002). Este relatório teve a clareza de apresentar algumas graves deficiências gerenciais do setor, em quase todas as cidades pesquisadas.

Um ano depois, em 1983, a Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) realizou a primeira Pesquisa Nacional sobre Saneamento Básico, que aos poucos foi se aprimorando, tornando-se, a partir da pesquisa realizada em 1989, uma referência nacional e fonte principal de fornecimento de dados para trabalhos, palestras e avaliações sobre a gestão de resíduos sólidos e limpeza urbana em nível nacional e regional (Jucá, 2002).

Por último, em 2000 foi realizada uma nova pesquisa nacional (PNSB, 2000), cujo resultado indica a coleta diária de cerca de 228.413 toneladas de resíduos sólidos, das quais 125.281 toneladas correspondem a resíduos domiciliares e 36.546 toneladas a resíduos públicos (IBGE, 2000). A Tabela 1 apresenta a população brasileira e sua distribuição regional, a quantidade de resíduos sólidos coletados diariamente.

Tabela 1. Quantidade de lixo coletado, por regiões e valores relativos de geração de resíduos sólidos por habitante ao dia. (FONTE: IBGE, 2000).

	POPULAÇÃO TOTAL		RESÍDUOS COLETADOS		
		(%)	(ton/dia)	(%)	(kg/dia.hab)
Norte	12.900.704	7,6	11.067	4,8	0,86
Nordeste	47.741.711	28,1	41.558	18,2	0,87
Sudeste	72.412.411	42,6	141.617	62,0	1,96
Sul	25.107.616	14,8	19.875	8,7	0,79
Centro-oeste	11.636.728	6,9	14.297	6,3	1,23
Brasil	169.799.170	-	228.413	100,0	1,35

Em termos de percentual de resíduos coletados por região, destaque para a Região Sudeste, que é responsável por aproximadamente 62% dos resíduos sólidos, além de ser a região onde são coletados (1,96 kg/dia) enquanto que a média do país corresponde a (1,35 kg/dia).

Em relação à geração de resíduos sólidos por pessoa a avaliação torna-se complexa uma vez que os números disponíveis são referentes à quantidade de lixo coletado, o que não corresponde necessariamente, a quantidade de lixo gerado.

Outra questão discutida por Jucá (2002), é a referente aos resíduos não domiciliares, que não apresentam, necessariamente, uma relação direta com a população de um município e sim com as atividades econômicas desenvolvidas na região.

Historicamente, existem três formas básicas adotadas pela sociedade urbana para a disposição final de resíduos sólidos: lixão ou vazadouro a céu aberto, aterro controlado e aterro sanitário (Castilhos Jr., 2003).

Os lixões ainda são uma prática muito comum de disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil (IBGE, 2000). Este processo caracteriza-se pela simples descarga de resíduos sobre o solo, a céu aberto, sem qualquer técnica de proteção ao meio ambiente, acarretando problemas de saúde pública, como consequência da proliferação de vetores de saúde. Esta forma de disposição está relacionada à liberação de maus odores e a poluição das águas superficiais e subterrâneas, pela infiltração do chorume (Nagali, 2005).

Nos aterros controlados, os resíduos são cobertos periodicamente com terra. No entanto, o solo não é impermeabilizado e nem sempre existe sistema de drenagem dos líquidos percolados, tampouco captação de gases formados durante a decomposição dos resíduos sólidos. Devido a essas características a disposição do lixo em aterros controlados também foi considerada inadequada, principalmente pelo potencial poluidor representado pelo chorume que não é controlado neste tipo de destinação final (IBGE, 2000).

Aterro sanitário corresponde à forma de disposição onde deve haver um controle dos impactos, através da impermeabilização do solo, recobrimento dos resíduos, sistema de drenagem de águas pluviais, sistema de drenagem e de tratamento dos efluentes líquidos e gasosos produzidos durante o processo de degradação dos resíduos (Manahan, 1999).

O emprego de aterro sanitário como uma forma definitiva de disposição de resíduos sólidos é amplamente aceita e cada vez mais utilizada no mundo inteiro. Nos países da União Européia e nos países do Mediterrâneo e nos Estados Unidos os aterros sanitários correspondem à forma de disposição de resíduos sólidos mais utilizada nas últimas décadas (Leahy *et al.*, 2000; Ding *et al.*, 2001; Castilho *et al.*, 2001; Tyrrel *et al.*, 2002).

No entanto, a destinação final dos resíduos sólidos nos municípios brasileiros é ainda preocupante, sendo que em 63,1% dos municípios a destinação é feita a céu aberto (sem qualquer técnica de proteção ao meio ambiente), em 13,7% os resíduos são destinados a aterros sanitários e em 18,3% os resíduos são destinados a aterros controlados (Figura 1).

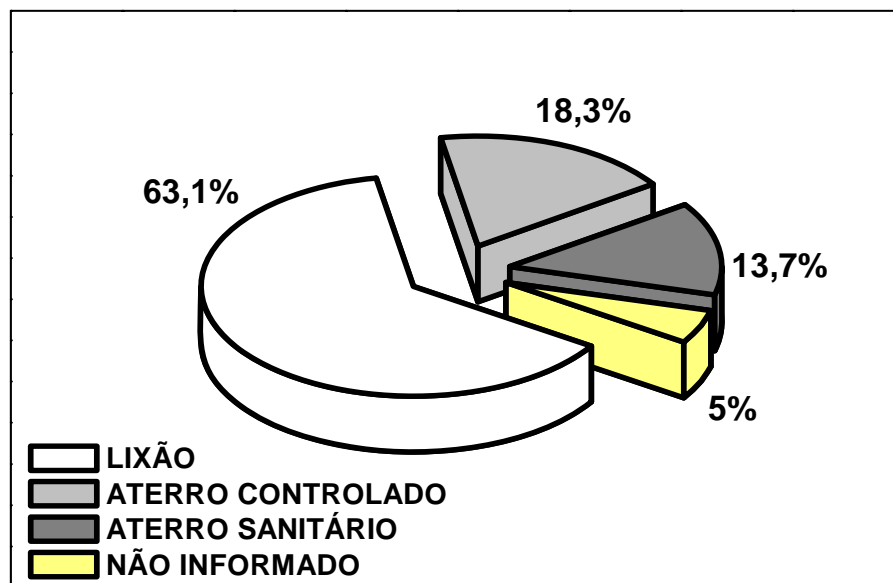


Figura 1. Estatísticas de destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) por municípios (FONTE: IBGE, 2000).

A Figura 2 apresenta a evolução da destinação final dos resíduos sólidos domiciliares no Brasil, a partir de 1991 e até o ano de 2000, baseados nos dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB).

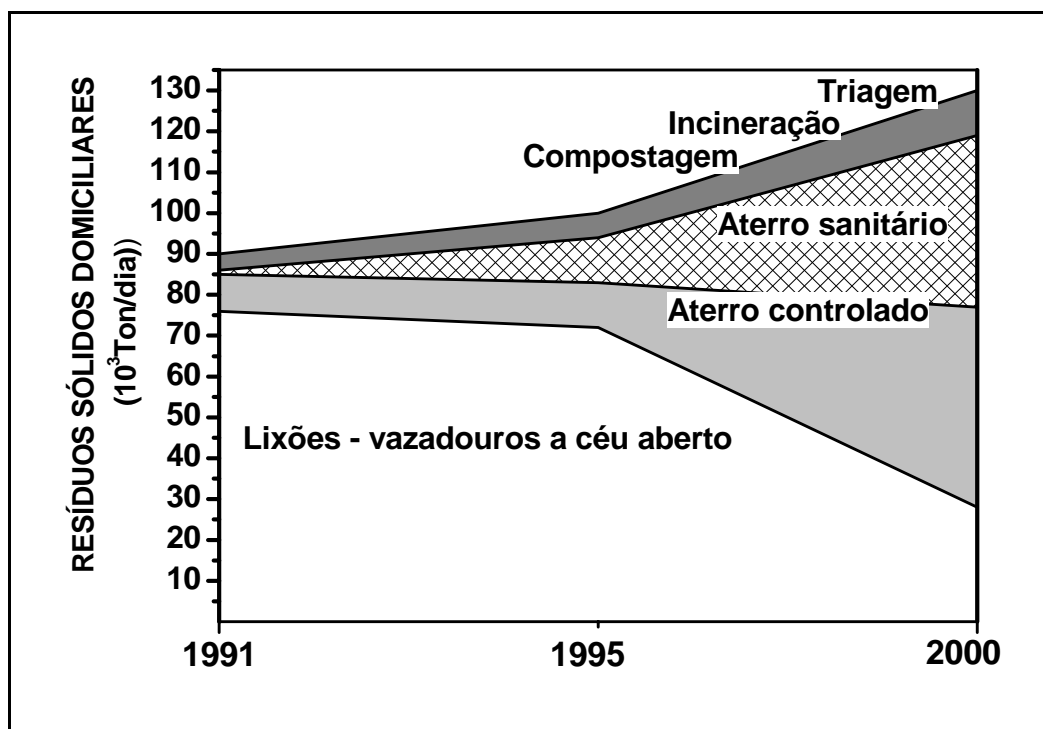


Figura 2. Evolução da destinação final dos resíduos sólidos no Brasil (FONTE: Jucá, 2002).

Na Figura 2, pode ser observado que o aumento da quantidade de resíduos se acentua a partir de meados da década de 1990, quando houve um aumento de consumo por parte da população. De uma forma geral observa-se uma melhora nos cuidados relativos ao tratamento e destinação final dos resíduos sólidos. Isto está representado pela redução da quantidade de resíduos depositados em lixões e em aterros controlados e, aumento do emprego da opção de aterros sanitários, além de um pequeno crescimento de outros tipos de tratamento tais como: reciclagem de materiais, compostagem da matéria orgânica e incineração de resíduos perigosos.

No Estado do Paraná, até 1995, cerca de 95% dos municípios dispunham seus resíduos sólidos urbanos (RSU) a céu aberto, em lixões (Ramos, 2004). Esse quadro começou a ser modificado a partir de 1999 com alteração da legislação e com a implementação de diversos Programas específicos para Resíduos Sólidos, com destaque para a Lei nº 12.493 (22/01//1999) a qual estabeleceu princípios, procedimentos, normas e critérios referentes a geração, condicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos no Estado do Paraná, e para o Decreto Estadual nº.6674 (03/12/2002) o qual regulamentou a Lei Estadual de Resíduos Sólidos e determinou prazos para implantação de destinação adequada dos resíduos sólidos e recuperação de áreas degradadas.

Dados estatísticos mais recentes fornecidos pela Secretaria de Meio Ambiente (SEMA), através do Programa Desperdício Zero mostram que, em 2004, 70% do total dos resíduos sólidos urbanos gerados no Estado tinham destinação adequada (Nagali, 2005).

Segundo Nagali (2005), atualmente 211 municípios paranaenses já dispõem seus resíduos em aterros sanitários, sendo que a maioria deles já operando em fase final de implantação. Desse total, 114 aterros sanitários foram implantados com recursos oriundos de financiamento, através do Programa pró Saneamento, Modalidade Resíduos Sólidos.

2.1.2. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos

Os resíduos sólidos necessitam de um gerenciamento adequado a fim de diminuir os impactos ambientais causados pela disposição inadequada no meio ambiente. A geração de resíduos e a escolha do método de tratamento são influenciadas por variáveis demográficas e econômicas. Fatores como a geração e distribuição de resíduos, assim como os que são recicláveis, levados a incineração e os destinados a aterros são importantes para avaliar a política de resíduos (Ramos, 2004).

No Brasil, a responsabilidade de coletar, tratar e assegurar a correta destinação final dos RSU é de competência municipal. Segundo Jucá (2002) estas tarefas nem sempre são executadas de forma eficiente, em função de vários fatores tais como: a inexistência de uma política brasileira de limpeza pública, limitações de ordem financeira decorrente de orçamentos inadequados, fluxos de caixa desequilibrados, tarifas desatualizadas, deficiência na capacitação técnica e profissional além da descontinuidade política e administrativa dos governos.

Tratar resíduos sólidos urbanos significa prepará-los para algum tipo de reaproveitamento, reduzir seu volume, reduzir seu potencial de poluição ambiental e/ou de agressão à saúde humana (Ramos, 2004). Em função desse conceito a segregação é a primeira etapa para que os resíduos sólidos urbanos possam ser tratados através de técnicas de reciclagem, compostagem, incineração ou dispostos de forma adequada.

Considerando que mais de 50% do lixo gerado no Brasil é de origem orgânica, uma das soluções técnicas recomendadas é a compostagem deste material orgânico (Meira, 2003). A compostagem pode ser definida como um processo de biooxidação exotérmico de um substrato orgânico heterogêneo no estado sólido, resultante da ação rápida, dinâmica e sucessiva de populações de microorganismos aeróbios (Maia, 2003).

O processo de compostagem é caracterizado pela produção de dióxido de carbono, água e amônia, liberação de substâncias minerais e formação de matéria orgânica estabilizada. A compostagem de resíduos sólidos urbanos é uma alternativa viável do ponto de vista ambiental para o tratamento dos resíduos orgânicos. Todavia para evitar a contaminação do composto por metais, é necessário que a coleta seletiva do lixo seja realizada de maneira a evitar a presença de quaisquer materiais que possam comprometer a qualidade da matéria orgânica utilizada para a compostagem (Braga *et al.*, 2002).

De acordo com avaliação realizada por Jucá (2002) o número de unidades de compostagem e de reciclagem instaladas no País é bastante reduzido. Essas unidades utilizam tecnologia simplificada, com segregação de recicláveis em correias transportadoras e compostagem em leiras a céu aberto, com posterior peneiramento. Muitas unidades que foram instaladas estão paralisadas por dificuldades dos municípios em operá-las e mantê-las convenientemente.

A incineração consiste na decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico (ou atóxico), ou ainda degradá-lo completamente. Esta alternativa de tratamento, quando realizada de forma adequada, consiste em um processo de combustão controlada, com alta temperatura (em geral acima de 900°C), para transformar resíduos sólidos combustíveis em dióxido de carbono, outros gases e água, reduzindo significativamente o volume e peso iniciais (Metcalf e Eddy, 2003). A incineração produz cerca de 10% do volume inicial na forma de resíduo inerte o qual, de acordo com as características apresentadas, poderá ser disposto em aterros sanitários ou até mesmo serem reciclados (D'Álmeida e Vilhena, 2000). As desvantagens deste processo são o elevado custo de instalação, operação, e a necessidade de mão-de-obra qualificada, a fim de garantir a qualidade e a segurança da operação (Hinshaw e Trenholm, 2001).

2.1.3. Aterros Sanitários

Segundo a NBR 8419/92 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), aterro sanitário é a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário.

Em relação às boas práticas de execução e operação de aterros sanitários, são critérios técnicos de engenharia a adoção de dispositivos de revestimento de fundo para prevenir contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, sistemas de coletas de líquidos percolados e gases gerados, sistemas de cobertura final que minimizem as infiltrações e os problemas de erosão, dispositivos de drenagem superficial que minimizem o afluxo de água para o interior da massa de resíduos (Pirbazari *et al.*, 1996; Calijuri, 2002).

Também fazem parte das estruturas de controle dos aterros sanitários cerca, portarias, balança, instalação de apoio, almoxarifado, pátio de estocagem de material, galpões para abrigo de veículos, acesso externo e interno e iluminação. Distâncias mínimas de 500 m de núcleos residenciais, 200 m de corpos hídricos, 20 km de aeroportos, 3 m do lençol freático, distanciamento viável sob o ponto de vista econômico-ambiental da área de geração de resíduos, disponibilidade de material argiloso para cobertura, vegetação rasteira ou de pequeno porte e zoneamento ambiental compatível (Nagali, 2005).

Durante a operação dos aterros devem ser tomados cuidados adicionais para evitar ruptura na impermeabilização do solo, adequada captação dos líquidos (drenos horizontais) percolados para tratamento, captação (drenos verticais) para queima ou tratamento dos gases liberados durante a decomposição (El Fadel e Houry, 2000; Koerner *et al.*, 2000).

Devido à crescente urbanização, a quantidade de áreas adequadas ambiental e economicamente disponíveis para a instalação de aterros sanitários torna-se cada vez menor, exigindo uma abordagem técnica mais precisa. As considerações dos aspectos técnicos, ambientais e sócio-econômicos, aliadas às técnicas de geoprocessamento, permitem a obtenção de algumas alternativas para a localização desses aterros, visando garantir a minimização dos impactos ambientais oriundos desse tipo de empreendimento (Calijuri *et al.*, 2002). No Brasil, aumenta a cada ano o número de aterros sanitários, principalmente nas Regiões Sudeste e Sul.

A grande dificuldade reside nos custos de operação de um aterro sanitário, que pressupõe tratamento adequado de líquidos e gases efluentes, além de todos os demais cuidados previstos nas normas técnicas (Jucá, 2002).

No Brasil, quando se define por tratamento do chorume *in situ*, utiliza-se com muita frequência lagoas biológicas. Com o objetivo de diminuir o volume do percolado, muitos projetos utilizam a técnica de recirculação de chorume. No entanto, segundo Jucá (2002) a recirculação de chorume só deve ser aplicada quando se monitora a umidade ou grau de saturação do lixo, pois além de elevar seu peso específico, pode provocar inibição do processo de biodegradação.

2.1.4. Aterro Sanitário da Caximba

Em novembro de 1989 iniciou-se a operação do Aterro Sanitário da Caximba, localizado ao sul do Município de Curitiba (no Bairro da Caximba), a 23 km do centro. O Aterro está entre os municípios de Araucária e Fazenda Rio Grande. Tendo sido projetado para atender uma produção média diária de lixo de $0,55 \text{ kg hab}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, o que permitiria uma vida útil de cerca de 10 anos recebendo os resíduos dos municípios de Curitiba, São José dos Pinhais e Almirante Tamandaré. O aterro da Caximba teve sua vida útil prolongada em função da implantação de sistema de coleta seletiva no município de Curitiba (a partir de 1989) e também em função da dificuldade do estabelecimento de novas áreas para disposição de resíduos sólidos.

O chorume produzido no Aterro da Caximba era captado através de drenos e conduzido a uma lagoa que desempenhava a função de homogeneizar facilitar a retenção dos efluentes e, através da precipitação, de parte dos metais. Em seguida o chorume era conduzido para uma lagoa de estabilização e em seguida para uma lagoa de tratamento biológico, que funciona segundo o sistema de tratamento facultativo. Após esse tratamento, o chorume era lançado no meio ambiente, percorrendo, através da vegetação, uma distância de aproximadamente 3 km até desaguar no Rio Iguaçu.

Com o passar dos anos outros municípios foram também depositando seus resíduos sólidos no Aterro da Caximba. Sendo atualmente 14 os Municípios da Região Metropolitana que utilizam o Aterro da Caximba: Almirante Tamandaré, Araucária, Campina Grande do Sul, Campo Largo, Campo Magro, Colombo, Contenda, Fazenda Rio Grande, Itaperuçu, Pinhais, Piraquara, São José dos Pinhais, Mandirituba e Quatro Barras.

Um breve relato dos últimos anos do aterro é apresentado a seguir. Esse relato compreende um acompanhamento de 03 anos (março de 2002 a maio de 2005) e foi escrito a partir de registros realizados em visitas ao aterro e notícias veiculadas nos meios de comunicação.

Com o crescimento populacional de Curitiba e região metropolitana dos demais municípios depositários do aterro e a pequena taxa de reciclagem praticada pelos municípios da Região Metropolitana, a capacidade do Aterro da Caximba estava sendo anunciada com esgotada já há alguns tempo. No entanto, devido às dificuldades de estabelecer outra área para construção de outro aterro sanitário, o conjunto de células do aterro continuava a receber resíduos.

De março a junho de 2002 foi construído uma pequena ampliação, com canalização para chorume e para gases independente. Essa pequena ampliação começou a receber resíduos em julho de 2002 tendo sua capacidade exaurida em 40 dias. No final do mês de agosto de 2002, o lixo já estava sendo depositado em outra extensão construída ao lado. Estas duas ampliações foram interligadas, passaram a constituir um só conjunto de células e receberam a denominação de Fase II. No segundo semestre de 2002, ocorreram outras mudanças no gerenciamento do aterro, sendo as principais: a ampliação da antiga lagoa de estabilização e construção de mais uma lagoa de estabilização para tratamento do chorume (Figura 3).

O chorume proveniente das células mais antigas (Fase I) era misturado com o chorume proveniente da ampliação Fase II e essa mistura era levada inicialmente para uma lagoa de estabilização, em seguida para uma segunda lagoa de estabilização e, finalmente para a lagoa facultativa.



Figura 3. Vista aérea do Aterro da Caximba, durante a construção da Fase II. (FONTE: Prefeitura Municipal de Curitiba).

Em maio de 2003, foi amplamente noticiado pela mídia as multas no valor total de R\$ 5 milhões, aplicadas pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) por irregularidades no Aterro Sanitário da Caximba. O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) alegou ter identificado lançamento de chorume com níveis de contaminação 11 vezes acima do limite permitido (Gazeta do Povo, 2003).

Outro acontecimento muito veiculado pela mídia ocorreu na primeira semana de maio de 2004, quando a capacidade do conjunto de células denominado Fase II foi esgotada e o IAP não havia liberado a utilização da nova área (Fase III), recém construída (Figura 4). Segundo o presidente do IAP, Rasca Rodrigues, as obras de ampliação não cumpriam o que foi acordado no Termo de Ajuste de Conduta (TAC) firmado entre Prefeitura, IAP e Ministério Público (MP) no dia sete de novembro de 2003, para que as agressões ao meio ambiente fossem minimizadas (Gazeta do Paraná, 2004).

Apesar da polêmica criada, o Instituto Ambiental do Paraná concedeu licença provisória para a disposição dos resíduos nessa nova área (denominada Fase III), e essa licença, em caráter provisório, vem sendo renovada até os dias de hoje. E, segundo o Responsável Técnico pelo Aterro, continuam sendo depositados 2,4 mil toneladas de resíduos por dia, sendo aproximadamente 40% do município de Curitiba e o restante proveniente da região metropolitana.



Figura 4. Visão parcial do Aterro da Caximba onde pode ser observada a Fase III em construção (Fotografado em 28 de abril de 2004).

Desta forma a fase III, que corresponde a uma ampliação de 509m², passou a receber resíduos em 06 de maio de 2004.

O aterro tem atualmente três conjuntos de células produzindo chorume e o chorume proveniente desses conjuntos flui através de canaletas. Chorume proveniente da Fase I (células que receberam resíduos de outubro de 1989 até julho de 2002), chorume proveniente da ampliação (Fase II), que recebeu resíduos de julho de 2002 a maio de 2004 e chorume da parte ativa do aterro, que começou a receber resíduos em maio de 2004 (Fase III) (Figuras 5 e 6). Esses percolados do Aterro Sanitário são misturados e conduzidos para a primeira lagoa de estabilização, em seguida para a segunda e posteriormente para a lagoa facultativa.

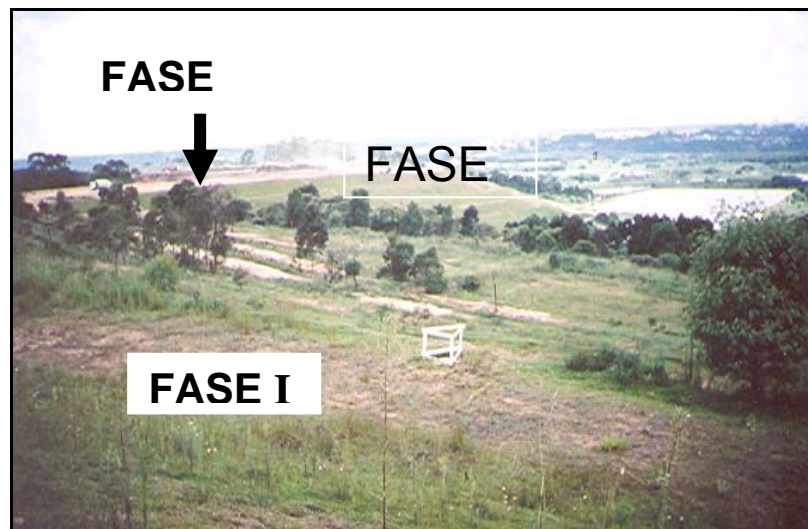


Figura 5. Vista geral do Aterro Sanitário da Caximba que permite a observação dos três conjuntos de células (Fase I, Fase II e Fase III). (Fotografado em 29 de dezembro de 2004).

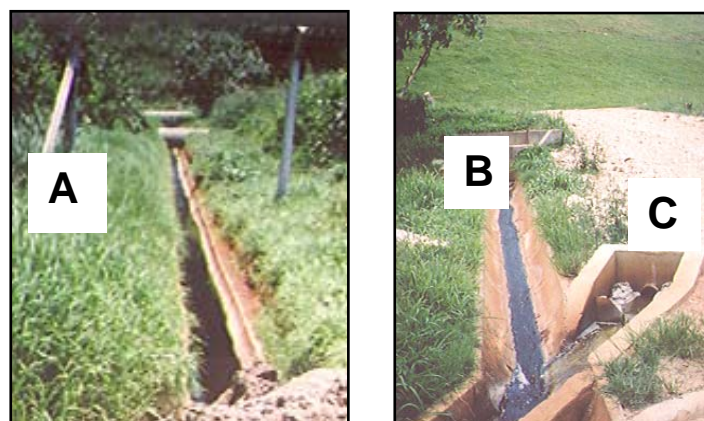


Figura 6. Canaletas que conduzem o chorume proveniente da: (A) Fase I; (B) Fase II e (C) da Fase III. Fotografado em 29 de dezembro de 2004.

O volume estimado de chorume produzido é bastante variável, dependendo principalmente das condições pluviométricas. No entanto, a maior contribuição para a vazão total é representada pela parte mais recente do aterro (Fase III), seguida pela contribuição da Fase II. A parte mais antiga do aterro (desativada em julho de 2002) continua produzindo chorume, no entanto sua contribuição é cada vez menor. As medidas de vazão após o encontro das três correntes de percolado são extremamente dificultadas pela formação de espuma, permitindo assim apenas uma estimativa de valores ($36 - 52 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

Embora tenham sido realizados investimentos, em 2004, para implantação de um sistema físico-químico e um sistema por lodos ativados, o primeiro deles foi operado apenas de forma experimental e o sistema por lodos ativados não estava sendo utilizado até o início de outubro de 2005.

Não existem registros da realização de monitoramento contínuo da quantidade e qualidade de percolado produzido no aterro e nem de sua qualidade após o tratamento. O que pode ser constatado (Figura 7) é que o meio ambiente continua recebendo uma descarga significativa de poluentes e o órgão ambiental (IAP) continua renovando as licenças provisórias para o funcionamento do Aterro.

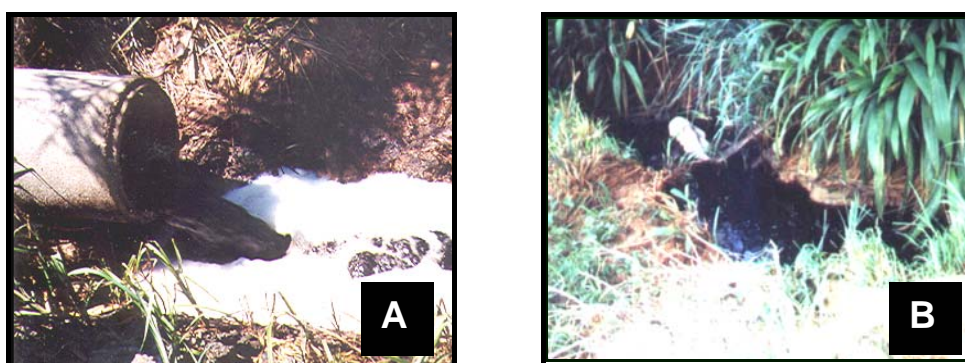


Figura 7. (A) Dreno de saída do chorume para o meio ambiente, após passar pelo sistema de tratamento (lagoa facultativa). (B) Local situado 1 m após o dreno de saída. Fotografado em 29 de dezembro de 2004.

2.2. CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO

O chorume é um líquido escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro. Carreado pela água de chuva e pela própria umidade contida nos resíduos, o chorume se transforma em uma matriz aquosa de extrema complexidade, apresentando em sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (Christensen *et al.*, 2001; El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002).

2.2.1. Formação de Chorume

Quando os resíduos são depositados nas células do aterro, passam a sofrer transformações devido à superposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, viabilizados pela presença de água.

Segundo Kjeldsen e colaboradores (2002) podem ser consideradas quatro as fases que ocorrem desde a disposição dos resíduos no aterro sanitário até sua estabilização completa, sendo:

- (1) Fase Aeróbia;
- (2) Fase Anaeróbia;
- (3) Fase Metanogênica Inicial e
- (4) Fase de Estabilização Metanogênica.

Durante a fase aeróbia (1) o oxigênio presente no meio dos resíduos recém depositados é rapidamente consumido, resultando na produção de (CO₂) e no aumento da temperatura interna das células (Barlaz *et al.*, 1990). Esta fase dura somente alguns dias, devido à rápida depleção do oxigênio. À medida que ocorre a redução da disponibilidade de oxigênio, os microorganismos anaeróbios passam a comandar o processo de degradação. A presença de águas pluviais exerce grande influência sobre esta fase, pois facilita a redistribuição de nutrientes e microorganismos através das células do aterro sanitário (Barlaz *et al.*, 1990; Kjeldsen *et al.*, 2002).

Na fase anaeróbia (2), ocorre hidrólise da matéria orgânica, acidogênese e acetogênese. A biodegradação da celulose e da hemicelulose, constituintes que correspondem a 45 a 60% da massa seca de RSU, é realizada através de: (a) bactérias hidrolíticas e fermentativas, as quais hidrolisam os polímeros e os fermentam produzindo monossacarídeos, ácidos carboxílicos e álcoois, com conseqüente queda no potencial de oxi-redução; (b) bactérias acetogênicas, que convertem os produtos da hidrólise em acetato, ácidos graxos voláteis. Ocorre acidificação no meio e liberação de CO₂, hidrogênio e amônia. Os altos valores de concentração de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) no chorume são característicos desta fase (Kjeldsen *et al.*, 2002). A razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) na fase ácida tem sido relatada com valores entre 0,4 e 0,7 (Christensen *et al.*, 1998, Kjeldsen *et al.*, 2002). Esses valores são similares aos encontrados para a biodegradabilidade de esgotos sanitários municipais.

A fase inicialmente metanogênica (3) ocorre quando a uma quantidade mensurável de metano é produzida. Estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre a população de bactérias acetogênicas e metanogênicas, desta forma os compostos produzidos na segunda fase de decomposição do chorume começam a ser fonte de nutrientes, sendo consumido pelas bactérias metanogênicas presentes no meio. Esta fase, que é a mais ativa biologicamente, pode ser reconhecida pelo aumento de pH (devido ao consumo de substâncias ácidas) e pela intensificação da taxa de produção de gás metano (Christensen *et al.*, 1998; El Fadel *et al.*, 2002). Concentrações de matéria orgânica (medidas em DQO e de DBO) decrescem a medida que as substâncias mais facilmente biodegradáveis (por exemplo, os ácidos carboxílicos) são consumidos, a razão DBO₅/DQO sofre decréscimo (Loukidou *et al.*, 2001).

Na fase metanogênica de estabilização (4), a razão de produção de metano é máxima e tem um decréscimo após o empobrecimento do conjunto de substratos solúveis. A matéria orgânica, fracamente biodegradável passa por um lento processo de metabolização, formando moléculas complexas de alta massa molar (Calace *et al.*, 2001; Loukidou *et al.*, 2001).

O valor de pH aumenta continuamente (acima de 7,0), caracterizando um resíduo levemente básico. Ainda na fase metanogênica ocorre redução de sulfato e de outras formas de enxofre, produzindo grandes quantidades de sulfetos (S^{2-}) que precipitam uma série de cátions inorgânicos. Ocorre complexação de inorgânicos, inclusive metais, tanto pela complexação com a matéria orgânica, como pela presença de argilo-minerais. O gás produzido durante esta fase é constituído em sua maior parte de CH_4 e CO_2 , e em quantidades menores de amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) (El Fadel *et al.*, 2002).

A fase metanogênica de estabilização estende-se ao longo do tempo e segundo Kjeldsen e colaboradores (2002), um aterro continua a produzir chorume mesmo 50 anos após parar de receber o lixo.

A duração das diferentes fases pode depender de diversos fatores, como, por exemplo, tamanho do aterro, forma de gerenciamento do aterro (aterramento, compactação, recirculação), tipo de resíduos depositados e clima. Por exemplo, quando o aterro tem recirculação ocorre uma maior distribuição de nutrientes, substratos e bactérias, provocando alteração da dinâmica de degradação (Calace *et al.*, 2001; Stroot *et al.*, 2001a; Chan *et al.*, 2002).

Embora esta divisão em fases facilite bastante o entendimento do processo de estabilização do lixo e seus impactos sobre a composição do chorume, bem como sobre a composição das emissões gasosas, na prática, durante a vida ativa de um aterro, as fases não são bem delimitadas (El Fadel e Khoury, 2000; Stroot *et al.*, 2001b). Isso ocorre porque em algumas células do aterro estão recebendo resíduos novos, causando uma grande variabilidade na idade do material disposto, não sendo difícil encontrar as três fases ocorrendo simultaneamente em uma célula de aterro sanitário. Desta forma o chorume recebido na base do aterro, provindo de um conjunto de células, será de composição média e com características que tendem para a fase que está ocorrendo na maior parte do aterro.

2.2.2. Composição de Chorume Formado em Aterro Sanitário

A composição química e microbiológica do chorume formado em um aterro sanitário é complexa e depende de diversos fatores, dentre os quais: condições ambientais, composição dos resíduos que chegam ao aterro, forma de operação do aterro e, principalmente, da dinâmica dos processos de decomposição que ocorre no interior das células do aterro sanitário (Kjelsen *et al.*, 2002). A Tabela 2 representa os principais fatores que influenciam a composição de chorume gerado em aterro sanitário.

Tabela 2. Principais fatores que influenciam a composição do chorume em células de aterros sanitários (El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002; Cintra *et al.*, 2002).

PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM A COMPOSIÇÃO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	
Características do Lixo	Composição; Granulometria; Umidade; Idade do Resíduo; Pré-tratamento;
Condições Ambientais	Geologia; Regime Pluviométrico; Temperatura; Clima.
Características do Aterro	Aspectos construtivos das células; Balanço Hídrico; Grau de Compactação dos Resíduos; Propriedades do Terreno; Codisposição de Resíduos Líquidos; Irrigação; Recirculação.
Processos Internos	Hidrólises; Adsorção; Biodegradação; Especiação; Dissolução; Diluição; Redução; Troca Iônica; Tempo de Contato; Partição; Geração e Transporte de Gás.

A variabilidade da composição dos resíduos aterrados pode produzir um percolado com elevados teores de metais tóxicos, xenobióticos (substâncias estranhas ao organismo vivo) e microorganismos perigosos para a saúde (Silva, 2002; Baun *et al.*, 2004).

Christensen e colaboradores (2001), após realizarem uma revisão da literatura existente, propõem a classificação dos poluentes presentes no chorume em quatro grandes categorias:

(1) Matéria Orgânica Dissolvida (MOD), expressa como Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Carbono Orgânico Total (COT), incluindo CH₄, ácidos graxos voláteis (em particular na fase ácida) e muitos compostos recalcitrantes, por exemplo, compostos húmicos e fúlvicos;

(2) Macrocomponentes Inorgânicos: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), amônio (NH₄⁺), ferro (Fe), manganês (Mn), cloretos (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻), sulfeto (S²⁻) e carbonato (CO₃²⁻). Metais potencialmente tóxicos: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn).

(3) Compostos Orgânicos Xenobióticos: que incluem uma variedade de hidrocarbonetos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente tóxicas.

(4) Compostos encontrados em menor concentração: boro (B), arsênico (As), selênio (Se), bário (Ba), lítio (Li), mercúrio (Hg) e cobalto (Co).

Análises microbiológicas demonstram a presença de um número significativo de bactérias no chorume, sendo mais comuns: bactérias acetogênicas, metanogênicas, e desnitrificantes, além de coliformes (Christensen *et al.*, 2001; Boothe *et al.*, 2001).

A identificação de compostos orgânicos no chorume é uma preocupação que vem motivando a pesquisa científica em nível mundial (Nascimento *et al.*, 2001; Baun *et al.*, 2004). Vários compostos orgânicos, por exemplo, ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis e compostos nitrogenados têm sido detectados, tanto em lixo municipal como em lixiviado de aterro sanitário (Reitzel *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2004). Muito desses compostos são originados por produtos de uso diário, no entanto, de acordo com Oman e Hynning (1993) é difícil assegurar que o composto encontrado no chorume é proveniente de compostos originalmente presentes no aterro ou originários dos processos de degradação dos resíduos sólidos.

Análises cromatográficas realizadas por Nascimento e colaboradores (2001) no aterro municipal de Gravataí (RS), o qual associa resíduos domésticos com resíduos de serviço de saúde, determinaram a presença de vários compostos orgânicos das mais variadas funções, dentre elas: cetonas, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres. Determinações cromatográficas realizadas por Reitzel e colaboradores (2002) identificaram a presença de pelo menos doze tipos de fenóis metilados e clorados em amostras de chorume de aterro sanitário.

Baun e colaboradores (2004) identificaram a presença de compostos orgânicos suspeitos de atuarem como estrógenos ambientais (ftalatos e bisfenol), compostos de ação antioxidante (benzotiazolona) e compostos que atuam como princípios ativos de medicamentos (bensixazol), em um grande número de amostras estudadas.

A toxicidade do chorume pode ser atribuída à presença de grande variedade de compostos persistentes, metais potencialmente tóxicos, presença de grandes concentrações de amônia e elevada alcalinidade (Silva *et al.*, 2004, Kohn *et al.*, 2004). Segundo Clement e colaboradores (1997), a toxicidade do chorume não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem a soma de todas as substâncias presentes, mas sim ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias existentes no chorume.

Devido à considerável complexidade do chorume, sua composição global é mais freqüentemente determinada graças às análises físico-químicas e biológicas, com destaque para os parâmetros: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Nitrogênio Kjeldhal Total (NKT), Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃), alcalinidade e toxicidade (Clement *et al.*, 1997; Kjeldsen *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2004).

A grande variabilidade da composição de chorume de aterros sanitários pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição do chorume de aterros sanitários, valores em faixa.
(FONTE: Christensen *et al.*, 2001).

PARÂMETRO	FAIXA
pH	4,5 – 9
Condutividade específica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	2500 – 35000
Sólidos totais	2000 – 60000
MATÉRIA ORGÂNICA (mg L^{-1})	
Carbono Orgânico Total	30 – 29000
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	20 – 57000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	140 – 152000
Nitrogênio Orgânico	14 – 2500
MACROCOMPONENTES INORGÂNICOS (mg L^{-1})	
Fósforo total	0,1 – 23
Cloretos	150 – 4500
Sulfatos	8 - 7750
HCO_3^-	610 – 7320
Sódio	70 -7700
Potássio	50 – 3700
Nitrogênio amoniacal	50 – 2200
Cálcio	10 -7200
Magnésio	30 – 15000
Ferro	3 - 5500
Manganês	0,03 - 1400
ELEMENTOS TRAÇOS INORGÂNICOS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Arsênico	0,01- 1
Cádmio	0,0001- 0,4
Cromo	0,02 - 1,5
Cobalto	0,005 - 1,5
Cobre	0,005 – 10
Chumbo	0,001 -5
Mercúrio	0,00005 - 0,16
Níquel	0,015 – 13
Zinco	0,03 – 1000

Devido à grande variação dos parâmetros de caracterização do chorume, algumas relações estabelecidas entre os mesmos são de grande importância, com destaque para as razão DBO_5/DQO e razão $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$.

A razão (DBO_5/DQO), conhecida como razão de biodegradabilidade pode ser diretamente relacionada com a fração de matéria orgânica biodegradável e segundo Kjeldsen e colaboradores (2002) o chorume pode apresentar, de acordo com sua fase de degradação, grande variação da razão (DBO_5/DQO), passando de valores semelhantes aos característicos de efluentes sanitários (0,4 -0,5) a valores inferiores a 0,1.

A relação entre a concentração de íons SO_4^{2-} e de íons Cl^- reflete o grau de anaerobiose do chorume, isso é justificado porque a medida em que o tempo passa, as bactérias metanogênicas vão transformando em sulfeto o sulfato presente no meio (Clement *et al.*, 1997; Christensen *et al.*, 2001). Deve ser ressaltado que, a avaliação da razão SO_4^{2-} / Cl^- não deve ser pontual e sim ao longo dos anos (Kjeldsen *et al.*, 2002).

2.2.3. Classificação de Chorume de Aterro Sanitário

Diversos estudos de caracterização têm demonstrado significativas diferenças na composição do chorume e relacionado estas diferenças com a idade dos aterros sanitários (Harmsen *et al.*, 1983; Christensen *et al.*, 1989; Braig *et al.*, 1999; Kjeldsen *et al.*, 2002).

No entanto, apesar das grandes variações da composição do chorume produzido nos diferentes aterros, o estado de degradação (relacionado com a idade do aterro) é considerado como sendo o parâmetro de classificação mais aceito (Christensen *et al.*, 2001). Na classificação recomendada por Braig e colaboradores (1999), o chorume pode ser novo (jovem), intermediário e estabilizado (velho, maduro), sendo que os valores de pH, juntamente com as razões Demanda Bioquímica de Oxigênio /Demanda Química de Oxigênio (DBO_5/DQO) e Demanda Química de Oxigênio/Carbono Orgânico Total (DQO/COT) os principais parâmetros para a aplicação desta metodologia de classificação.

Quanto maior os valores das razões DBO_5/DQO e DQO/COT , maior é a quantidade de bactérias aeróbias e facultativas, o que segundo El Fadel e colaboradores (2002), pode ser observado em aterros recentes.

Durante a fase anaeróbia, são produzidas quantidades consideráveis de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácido graxos voláteis. Estes ácidos se misturam com o líquido que percola a massa de resíduo sólido, favorecendo a solubilização de materiais inorgânicos. Desta forma, em amostras com pH ácido, podem ser determinadas maiores concentrações dos materiais inorgânicos ferro, manganês, zinco, cálcio e magnésio, que nas amostras de chorume com pH básico (D’Almeida e Vilhena, 2000). O pH ácido também favorece o aparecimento de maus odores, com a liberação de gás sulfídrico, amônia e outros gases (Diamadopoulos, 1994).

O início da fase metanogênica pode ser relacionado com o aumento de pH, para a fase alcalina, conforme já apresentado em 2.2.1.

Na Tabela 4, pode ser observada a evolução de alguns parâmetros em função da fase de decomposição dos resíduos depositados.

Tabela 4. Evolução dos parâmetros propensos a sofrer maiores alterações em função da fase de decomposição dos resíduos depositados nas células do aterro sanitário. Valores em mg L⁻¹, exceto pH e DBO₅/DQO. (FONTE: Kjeldsen *et al.*, 2002).

PARÂMETRO	FASE ANAERÓBIA		FASE METANOGENÉTICA	
	FAIXA	MÉDIA	FAIXA	MÉDIA
pH	4,5 – 7,5	6,1	7,5 – 9,0	8,0
DBO ₅	4 – 40000	13000	20 – 550	180
DQO	60 – 60000	22000	500 – 4500	3000
DBO ₅ /DQO	-	0,58	-	0,06
Sulfato	70 – 1750	500	10 – 420	80
Cálcio	10 – 2500	1200	20 – 600	60
Magnésio	50 – 1150	470	40 – 350	180
Ferro	20 – 2100	780	3 – 250	15
Manganês	0,3 – 65	25	0,03 – 15	0,7
Zinco	0,1 – 120	5,0	0,03 – 4	0,6

A matéria orgânica dissolvida no chorume é um parâmetro de soma que agrupa uma variedade de produtos de degradação de natureza orgânica, esses produtos variam desde ácidos voláteis de cadeia curta até ácidos fúlvicos e húmicos (Christensen *et al.*, 1998). Matéria orgânica dissolvida pode afetar a composição do chorume em relação a outros componentes, disponibilidade de metais, por exemplo, pelas propriedades de complexação características de componentes de alta massa molecular dissolvidos nessa matriz.

De acordo com Kjeldsen e colaboradores (2002) uma baixa relação DBO₅/DQO sugere um chorume com baixas concentrações de ácidos graxos e quantidades relativamente altas de combinações entre ácidos húmicos e fúlvicos.

Kang e colaboradores (2002) relatam que em seus estudos determinaram que mais de 60% do conteúdo de COD de chorume de fase metanogênica, descrita em função de pH e da idade do aterro, eram constituídos por substâncias húmicas.

Harmsen e colaboradores (1983), analisaram amostras de chorume de fase ácida e de fase metanogênica. Nas amostras de chorume proveniente de aterro jovem, pH ácido, mais de 95% do carbono orgânico dissolvido (COD igual a 20000 mg L⁻¹) consistia de ácidos orgânicos voláteis com massa molar (MM) inferior a 120 g mol⁻¹. Apenas 1,3 % do carbono orgânico dissolvido consistia em substâncias de alta massa molar (MM >1000 g mol⁻¹). No chorume de fase metanogênica, 42% do Carbono Orgânico Dissolvido (2100 mg L⁻¹) era constituído por combinações de alta massa molar (MM >1000 g mol⁻¹).

Para a realização de caracterizações mais detalhadas de COD, em amostras de chorume ou em água poluída com este efluente, são necessários procedimentos para o isolamento e purificação do carbono orgânico, o que segundo Christensen e colaboradores (1998) podem promover alterações nas propriedades da matéria orgânica.

A concentração de metais em chorume depende do tipo de lixo depositado no aterro, sendo relativamente baixas para o lixo doméstico, podendo aumentar para os despejos industriais e variar de acordo com o estágio de decomposição do lixo, sendo maiores durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estão mais solúveis e menores nas últimas fases de estabilização, quando o pH normalmente é mais alcalino (Christensen *et al.*, 2001; Silva, 2002).

O nitrogênio é considerado como um poluente importante do chorume, principalmente em função dos diferentes estados de oxidação que pode assumir, da toxicidade da amônia e do favorecimento do processo de eutrofização, o qual provoca queda do teor de oxigênio dissolvido na água (Welander *et al.*, 1998; Silva, 2002; Marttinen *et al.*, 2002).

2.2.4. Recalcitrância de Chorume de Fase Metanogênica

A presença de substâncias recalcitrantes em amostras de chorume provenientes de aterros velhos foi apontada na literatura (Milot *et al.*, 1987; Kang, *et al.*, 2002; Lopez *et al.*, 2003, Rivas *et al.*, 2004). A dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas na natureza associa-se o termo recalcitrância. Como os microorganismos são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indício de sua recalcitrância ou persistência no meio ambiente.

As substâncias podem oferecer dificuldade a biodegradação em decorrência de diversos fatores, dentre os quais podemos citar:

- (1) Estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- (2) Ação tóxica de compostos químicos sobre os microorganismos responsáveis pela degradação inativando metabolismo celular dessas espécies;
- (3) Interações entre compostos químicos gerando produtos não acessíveis a biodegradação.

No caso do chorume, diversos autores (El Fadel e Khoury, 2000; Kang, *et al.*, 2002; Zouboulis *et al.*, 2004) afirmam que a recalcitrância pode ser associada com a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas (SH).

As SH são reconhecidas como substâncias de grande heterogeneidade e complexidade, que se desenvolveram aleatoriamente através do metabolismo-catabolismo microbiano, durante o período de degradação microbiológica de materiais orgânicos. As substâncias húmicas são parcialmente aromáticas, de natureza polieletrólita, e não exibem mais as características químicas e físicas normalmente associadas a compostos orgânicos de estruturas bem definidas (Piccolo e Conte, 2001).

De acordo com Maia (2003), a classificação das substâncias húmicas é meramente operacional e baseia-se nas propriedades de solubilidade em soluções extratoras aquosas em diversos valores de pH. Os termos ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU) referem-se as principais frações até hoje usadas para descrever componentes húmicos. A fração AH é aquela solúvel em valores de pH alcalino, a fração AF é aquela que, após solubilização em álcali, se mantém solúvel a qualquer valor de pH e a fração HU é insolúvel em toda faixa de pH.

2.3. PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA O TRATAMENTO DE CHORUME

Muitos processos de tratamento aplicáveis a águas residuárias vêm sendo utilizados para o tratamento de chorume, dentre os quais: sistemas de degradação aeróbios e anaeróbios, oxidação química, precipitação química, coagulação-floculação, adsorção em carvão ativado e processos fundamentados no uso de membranas (Amokrane *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2002, Ozturk *et al.*, 2003).

Processos biológicos, na forma de rotinas aeróbias, anaeróbias e facultativas, ainda são os processos mais largamente aplicados para o tratamento deste tipo de efluente (Martienssen *et al.*, 1997; Im *et al.*, 2001; Tatsi *et al.*, 2003).

No entanto, devido à complexidade da matriz, muitas vezes são empregados processos envolvendo a combinação de duas ou mais técnicas (Tatsi *et al.*, 2003).

As dificuldades do tratamento do chorume estão relacionadas com a sua alta concentração de matéria orgânica (que pode ser expressa em DQO), alta concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (Ozturk *et al.*, 2003), além de componentes tóxicos como os íons metálicos (Kargi *et al.*, 2003). Também deve ser ressaltado que, cada aterro gera chorume com características particulares, e ainda, no mesmo aterro, à medida que os resíduos permanecem maior tempo em processo de decomposição, suas características sofrem alterações importantes.

A seguir são descritas algumas das técnicas, relatadas pela literatura, que têm sido aplicadas para o tratamento de chorume de aterro sanitário.

2.3.1. Sistemas de Tratamento Fundamentados em Métodos Físicos e Físico-químicos

Vários métodos físicos e físico-químicos, incluindo adsorção, precipitação, oxidação, *air stripping*, evaporação e filtração por membranas, têm sido aplicados para remover carga orgânica e nitrogênio do chorume. Segundo Manahan (2000) os tratamentos físico-químicos são aqueles que envolvem, principalmente, a remoção de sólidos e espumas proporcionando uma clarificação dos resíduos.

2.3.1.1. Coagulação/Floculação/Sedimentação

Trata-se de um conjunto de processos muito utilizado para promover a clarificação de efluentes contendo partículas coloidais e sólidos em suspensão. O princípio do processo consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão, por adição de agentes de floculação (por exemplo, sulfato de alumínio). Após da neutralização das cargas superficiais a mistura é deixada em repouso, o que facilita a aglutinação das partículas por adsorção (Silva, 2002).

Os agentes empregados para os processos de coagulação/floculação são geralmente classificados em dois grandes grupos: Agentes Inorgânicos: como sulfato de alumínio (alum), sulfato ferroso, cloreto férrico, clorosulfato férrico, cloreto de polialumínio (PAC); e Polímeros Orgânicos: derivados de poliacrilamida (ou polietileno), biopolímeros (polímeros produzidos por organismos biológicos). (Zouboulis *et al.*, 2004). Entretanto, polímeros orgânicos sintéticos usados podem causar problemas ambientais e de saúde, pois muitos deles além de não serem suficientemente biodegradáveis podem, por degradação, liberar monômeros. Um exemplo é a liberação de acrilamida, que é considerada como um agente neurotóxico e carcinogênico (Loukidou *et al.*, 1992; Zouboulis *et al.*, 2004).

Para auxiliar o processo de coagulação, são utilizadas substâncias chamadas de polieletrólitos, as quais são compostas por moléculas orgânicas de cadeia longa possuindo cargas iônicas em sua estrutura. São comumente denominadas de floculantes e podem ser catiônicos, aniônicos ou não-iônicos, conforme a carga da cadeia polimérica (Irene, 1996; Tatsi *et al.*, 2003, Rivas *et al.*, 2004).

Diversos trabalhos estudaram a aplicação da coagulação/floculação para tratamento do chorume de aterro sanitário. A Tabela 5 ilustra algumas investigações publicadas na literatura especializada. Como inferências a essa tabela, podemos verificar que a eficiência dos processos depende de um número de fatores como natureza e dose do coagulante, idade do chorume, uso do processo como etapa de pré ou pós-tratamento.

Apesar de uma considerável bibliografia focar a coagulação/floculação de chorume, muitas investigações são limitadas para o estudo os efeitos das diferentes variáveis de operação e para a conversão final, medidos em termos de DQO, cor, COT. A questão da toxicidade que pode ser aumentada pela excessiva adição de produtos químicos por métodos padronizados como a oxidação e a coagulação, promove clarificação do efluente, mas pode contribuir para o aumento da toxicidade.

Tabela 5. Tratamentos por coagulação-floculação empregados para chorume.

REFERÊNCIAS	COAGULANTES	PARÂMETROS	REMOÇÃO DQO (%)	OBSERVAÇÕES
Loukidou <i>et al.</i> , 1992	Ca(OH) ₂ + FeSO ₄	DQO, DBO	39	Chorume estabilizado. Influência de diferentes coagulantes.
Amokrane <i>et al.</i> , 1997	FeCl ₃ ou Al ₂ SO ₄	DQO, Turbidez	40–50	Chorume estabilizado. Influencia: pH, dose de coagulante, polímero, adição de H ₂ O ₂ .
Welander <i>et al.</i> , 1998	FeCl ₃ + Al ₂ SO ₄	DQO, DBO, COT	53	Chorume estabilizado. Oxidação O ₃ e Fenton. Biodegradação, adsorção
Yoon <i>et al.</i> , 1998	FeCl ₃	COT	38–48 (COT)	Chorume estabilizado. Diferentes frações do aterro. Reagente de Fenton.
Wang <i>et al.</i> , 2000	FeSO ₄	DQO e COT	70	Chorume jovem. Precipitação, Oxidação Biológica e Fenton.
Yoo <i>et al.</i> , 2001	FeCl ₃	DQO	39	Chorume estabilizado. Reagente Fenton com recirculação de lodo.
Tatsi <i>et al.</i> , 2003	FeCl ₃ + Al ₂ SO ₄	DQO, DBO, cor	75	Chorume estabilizado. Eficiência de diferentes coagulantes com e sem adição de polieletrólitos.
Wang, <i>et al.</i> , 2003	FeCl ₃ ·6H ₂ O	DQO, cor	24	Chorume estabilizado. Eficácia de processo de foto-oxidação.
Bila <i>et al.</i> , 2004	FeCl ₃ e Al ₂ SO ₄	DQO, COT	43 e 40	Chorume estabilizado proveniente do aterro sanitário Gramacho (RJ).

De acordo com os trabalhos pesquisados (Tabela 5), devido a imposição de dureza no meio o emprego de Ca(OH)₂ não é recomendado e, ainda, sais de ferro são preferidos em relação aos de alumínio.

Outra observação que pode ser feita é que as melhores eficiências estão relacionadas ao emprego da combinação com outros processos. Além disso, em geral, os trabalhos não informam os aspectos de volume de lodo, velocidade de sedimentação, concentração de sólidos. No entanto, esses parâmetros são de grande importância para a previsão de escala, “design” do sistema de tratamento e clarificação do efluente.

2.3.1.2 Processos empregando membranas

Os processos de separação por membranas são, na realidade, uma variação dos processos convencionais de filtração clássica, nos quais os meios filtrantes (membranas) apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. Os processos utilizando membranas são conhecidos como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, onde, o que varia é o tamanho da partícula retida em cada um dos processos (Silva, 2002; Metcalf e Eddy, 2003).

Os processos de separação por membranas, para tratamento de chorume, têm sido muito estudados nas últimas décadas. De acordo com Trebout e colaboradores (2001) a tecnologia de membranas, especialmente Osmose Reversa, tem sido amplamente usada nos países europeus. O emprego de nanofiltração tem ganhado popularidade nos últimos anos, principalmente pela sua capacidade de remoção de DQO, o que muitas vezes permite que o efluente atinja os limites de descarga impostos pela legislação desses países.

Silva e colaboradores (2004) realizaram estudos visando a remediação de chorume velho (Aterro Sanitário de Gramacho, RJ), com grande quantidade de compostos orgânicos recalcitrantes e alta toxicidade. Foi observada apreciável remoção de matéria orgânica para o efluente permeado, obtendo-se, em termos de DQO, reduções na faixa de 27 a 52%, com tendência crescente para membranas de menor tamanho de corte. A remoção de cor foi bastante efetiva (80%) para membrana de corte de 5000 g mol^{-1} .

Marttinen e colaboradores (2002) empregaram a combinação de pré-tratamento biológico com nanofiltração e obtiveram remoção de 90% para DQO total e 27-50% para nitrogênio amoniacal. No entanto, a remoção da condutividade foi baixa, uma vez que a maior parte dos íons solúveis no chorume permeou a membrana.

Amokrane e colaboradores (1997) relatam que em seus estudos o processo de osmose reversa removeu 95% da DQO e sólidos dissolvidos totais, para um chorume pré-tratado por microfiltração e ultrafiltração.

Na França e em vários outros países da Europa e na América, os processos biológicos de degradação que empregam pré-tratamento físico-químico e adsorção por carvão ativado mostram-se raramente efetivos, por esse motivo o tratamento com membranas, embora seja considerado extremamente oneroso, vem ganhando destaque como a forma de atingirem os patamares de redução de parâmetros exigidos pelas suas legislações (Trebout *et al.*, 2001). O alto custo desta tecnologia está associado principalmente com o alto consumo de energia para aplicação de alta pressão. Há ainda o problema de entupimento dos poros do meio filtrante, o que ocorre com frequência no tratamento de chorume, e a disposição do concentrado gerado (Chianese *et al.*, 1999).

2.3.1.3. Adsorção

Diversas espécies químicas presentes no chorume (iônicas ou orgânicas) são passíveis de serem adsorvidos ou absorvidos em matrizes sólidas. Diversos materiais têm sido testados como adsorventes (zeolitas, vermiculite, caolinite, alumina ativada), no entanto, o carvão ativado continua sendo considerado o que apresenta melhores resultados.

Amokrane e colaboradores (1997) e Kargi e Pamukoglu (2004) relatam que a adsorção por carbono ativado permitiu remoção de 50 a 70% de DQO além de 20 a 35% de nitrogênio amoniacal quando empregaram amostras de chorume estabilizado.

2.3.1.4. Evaporação

Esta técnica consiste na utilização de tanques abertos para evaporação do lixiviado. Em lugares com alto índice pluviométrico empregam-se instalações cobertas para que o processo não sofra grandes alterações durante o período chuvoso (Silva, 2002).

O processo de evaporação também ocorre de forma secundária durante outros processos, como por exemplo, quando do emprego de tratamento por lagoas e do emprego de processos de recirculação de chorume (Silva, 2002).

As maiores dificuldades e desvantagens da aplicação desta técnica são o mau cheiro, o aumento da concentração de sais solúveis (cloreto de sódio, por exemplo). E quando os resíduos formados são depositados nas células do aterro sanitário, ocorrendo aumento da concentração dos sais, com conseqüente alteração da força iônica, podem inibir a ação de microrganismos característicos, impedindo a degradação dos resíduos depositados (Tyrrel *et al.*, 2002; Baun *et al.*, 2004).

2.3.1.5. Remoção de poluente por arraste com ar (*air stripping*)

Substâncias voláteis podem ser removidas das águas residuárias por volatilização, através de processo físico de arraste com ar. No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no chorume, é necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre.

Recentes estudos atestam a eliminação de aproximadamente 90% do teor de amônia presente no chorume, utilizando-se a técnica de *air stripping* em meio alcalino (Cheung *et al.*, 1997; Marttinen *et al.*, 2002; Kargi e Pamukoglu, 2004).

O processo de arraste com ar, quando empregado para remoção de amônia, apresenta diversas dificuldades para ser utilizado: elevado custo de operação (devido ao alto consumo de energia elétrica), liberação de amônia para a atmosfera e, em casos onde a cal é utilizada para aumentar o pH, entupimento de tubulações pela formação de carbonato de cálcio.

Embora este tipo de tratamento esteja entre os métodos físico-químicos mais citados na literatura (Bohdziewicz *et al.*, 2001; Trebouet *et al.*, 2001; Marttinen *et al.*, 2002), este tipo de processo só deveria ser utilizado com o adequado tratamento do NH₃ liberado.

2.3.1.6. Considerações sobre os processos físicos e físico-químicos.

Os processos físicos e físico-químicos são empregados, em geral, como um pré-tratamento que objetiva facilitar um tratamento subseqüente, em geral de natureza biológica.

A principal desvantagem deste tipo de tratamento está representada pelo seu caráter não destrutivo. Isto é, as substâncias potencialmente poluentes não são degradadas, mas apenas transferidas para outras fases (Freire *et al.*, 1999; Vaz, 2004). Mesmo quando o processo empregado proporciona uma redução de volume, a disposição destas novas fases continua sendo um problema que envolve custos e geração de impacto ambiental.

Adicionalmente, pré-tratamentos deste tipo pouco contribuem com o aumento da biodegradabilidade da matriz de chorume ou com a eliminação de substratos potencialmente tóxicos para o sistema biológico de tratamento. Contrariamente, alguns deles (coagulação/floculação, por exemplo) aumentam a carga de compostos químicos, o que certamente não torna o efluente mais “aceitável” para degradação fundamentada em oxidação biológica.

2.3.2. Sistemas Fundamentados em Processos Biológicos

Segundo Metcalf e Eddy (2003) os objetivos do tratamento biológico de águas residuárias são a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis e estabilização da matéria orgânica e, em muitos casos, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esses objetivos são alcançados pela atividade de diversos microorganismos, principalmente bactérias.

Em termos de sua função metabólica, os processos biológicos podem ser classificados como anaeróbios, aeróbios, anóxicos e facultativos (Biton, 1999; Metcalf e Eddy, 2003). Em cada processo, há diferenças quanto ao crescimento biológico (suspensão ou aderido), quanto ao fluxo (contínuo ou intermitente) e quanto às características hidráulicas (mistura completa, fluxo de pistão ou fluxo arbitrário) (Mendonça, 2002). Na oxidação aeróbia, as bactérias utilizam o oxigênio molecular comoceptor final de elétrons, enquanto que, na oxidação anaeróbia, este papel é exercido por componentes como gás carbônico (CO₂), nitratos (NO₃⁻) e sulfatos (SO₄²⁻).

Já os processos facultativos empregam bactérias que se desenvolvem e presença ou na ausência de oxigênio livre. Sob ambiente anóxico, as bactérias desnitrificantes para se desenvolverem usam o nitrato como fonte de alimento, havendo a formação de nitrogênio gasoso (N_2), CO_2 e água (Metcalf e Eddy, 2003).

Para o tratamento biológico de chorume, além do processo de recirculação, realizado no próprio aterro, também pode ser utilizados sistemas aeróbios (lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos), anaeróbios (reator anaeróbio de fluxo ascendente, lagoas anaeróbias, filtro anaeróbio) e os facultativos, representados pelas lagoas facultativas.

2.3.2.1. Recirculação do Chorume no Aterro Sanitário

Este tipo de tratamento está associado ao retorno do chorume para o interior do aterro, feito, em geral, através do processo de aspersão (Silva, 2002).

No processo, ocorre distribuição de umidade, matéria orgânica e microorganismos ao longo das células de aterro, o que acelera a decomposição dos resíduos ali depositados (San e Onayb, 2001). O volume de chorume também é reduzido, principalmente devido às perdas por evaporação durante o processo de recirculação.

Segundo Chan e colaboradores (2002), o processo de recirculação é relativamente controlado e para maximizar a estabilização do aterro o volume e a frequência de recirculação de chorume deve ser rigorosamente controlada. O excesso de volume nas células do aterro pode resultar na imposição de condições ácidas, as quais vão reduzir a atividade metanogênica, alterando a cinética dos processos de decomposição mediados por microorganismos. Há ainda o aumento de risco de rompimento dos taludes de proteção do aterro e das geomembranas (Koerner e Soong, 2000).

Nos últimos anos, tem havido um maior interesse no aproveitamento do gás produzido em aterros sanitários, isto tem incentivado a aplicação do processo de recirculação (Chan *et al.*, 2002).

2.3.2.2. Lodos Ativados

Existem diversos estudos relatando o emprego de lodos ativados para tratamento de chorume de aterro sanitário (Irene *et al.*, 1996; Bae *et al.*, 1999; Diamadopoulos *et al.*, 1999; Loukidou *et al.*, 2001, Kargi e Pamukoglu, 2003).

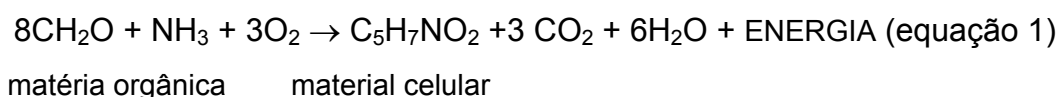
Há diversas variantes do sistema de lodo ativado, que pode ser classificado de acordo com as características hidráulicas e tipo de aeração, principalmente (Mendonça, 2002; Acgdag e Sponza, 2005).

O princípio de depuração para lodos ativados com biomassa suspensa emprega como elementos ativos os flocos biológicos, os quais, em contato com substrato biodegradável e na presença de oxigênio, crescem e flocculam (Biton, 1999). Os flocos biológicos são formados por consórcios de microorganismos que configuram comunidades dinâmicas, cada uma das quais possui uma determinada finalidade no processo de lodos ativados. O processo de sedimentação da biomassa, necessário para a separação do efluente tratado, só é possível graças à floculação (Mendonça, 2002).

Na degradação aeróbia, parte da matéria orgânica é oxidada a produtos finais (CO₂ e H₂O, principalmente) enquanto produz energia para os processos vitais; outra parte é convertida em novas células. Na ausência de matéria orgânica biodegradável, os microorganismos passam a metabolizar suas próprias reservas celulares (respiração endógena) para obter energia (Figura 8).

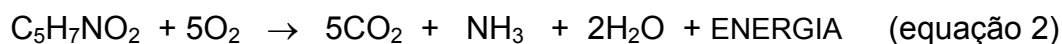
Segundo Van Handel e Gerrit (1999), as reações aeróbias de estabilização da matéria carbonácea procedem, de uma maneira simplificada e desprezando mecanismos intermediários, de acordo com as etapas seguintes:

(1) Etapa Inicial: Predominância da Síntese (Anabolismo), representado pela equação genérica 1.



A matéria orgânica biodegradável presente na água residuária é utilizada pelos microorganismos para as suas atividades metabólicas de crescimento e obtenção de energia. Ocorre o consumo de oxigênio e o aumento do material celular, ou seja, aumento da população de microrganismos.

(2) Etapa subsequente: Predominância da Respiração Endógena (Catabolismo), representado pelas equações 2 e 3 (simplificada):



material celular



Quando a matéria orgânica biodegradável é removida e a população de microorganismos se encontra em seu máximo, a principal fonte de alimento passa a ser os próprios protoplasmas celulares, predominando assim os mecanismos de auto-oxidação ou respiração endógena.

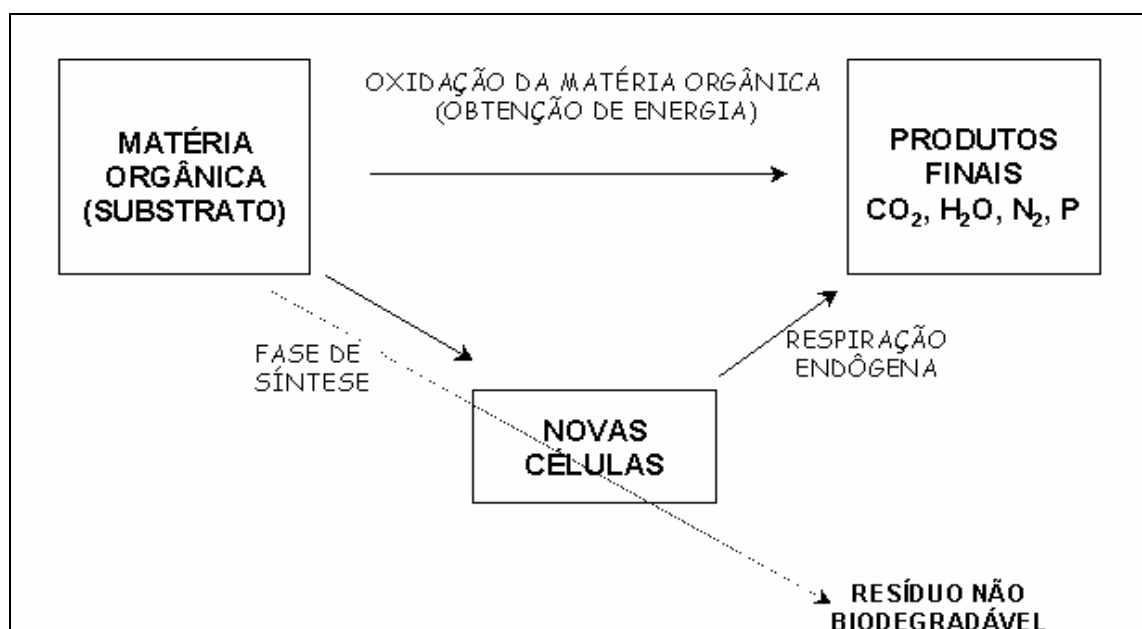


Figura 8. Representação do mecanismo da decomposição aeróbia (adaptado de Gaspar, 2003).

2.3.2.2.1. Lodo Ativado com Biomassa Suspensa

O sistema de lodos ativados com biomassa suspensa é constituído basicamente por: decantador primário, reator biológico aerado, decantador secundário e sistema de descarte e de recirculação de lodo. Um esquema básico de um sistema de lodos ativados está representado pela Figura 9.

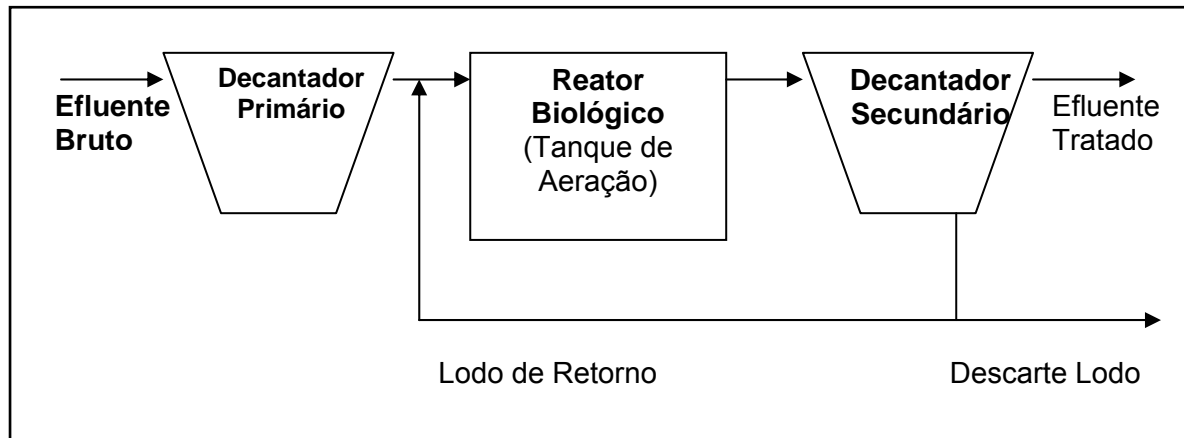


Figura 9. Representação esquemática de um sistema convencional de lodos ativados, com biomassa suspensa.

O reator de batelada com biomassa suspensa (RBS) é o que apresenta maior versatilidade, uma vez que neste sistema ocorre a incorporação de todas as unidades (Von Sperling, 1997; Acgdog e Sponza, 2005).

Neste tipo de reator os processos e operações e o controle de cada processo é realizado com o estabelecimento de ciclos de operação bem definidos, sendo que a massa biológica permanece no interior do reator durante todos os ciclos (Figura 10).

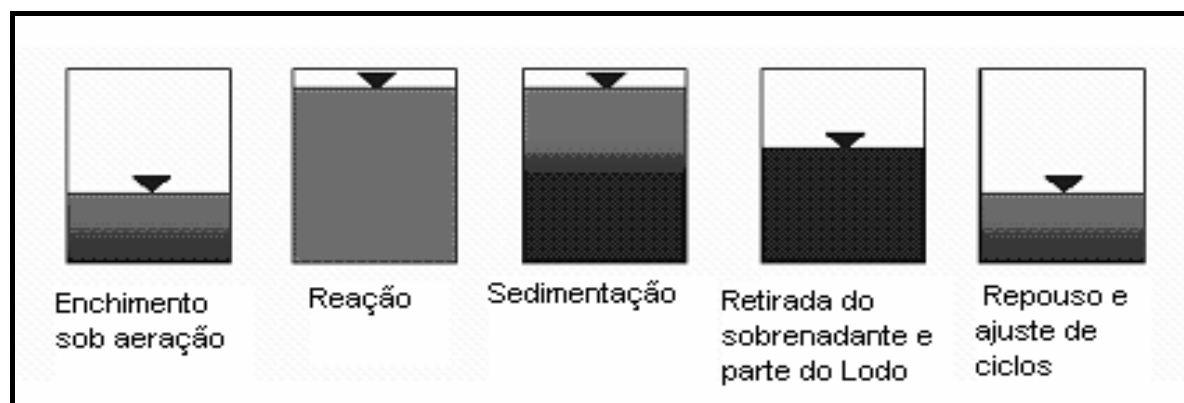


Figura 10. Representação esquemática de um sistema de lodo ativado (Reator em Batelada com Biomassa Suspensa – RBS).

Os ciclos normais de tratamento para um sistema em batelada segundo Von Sperling (1997), podem ser descritos com as etapas:

- 1.Enchimento: entrada da água residuária (efluente bruto) no reator;
- 2.Reação: aeração/ mistura da massa líquida contida no reator;
- 3.Sedimentação: sedimentação e separação dos sólidos em suspensão;
- 4.Esvaziamento: retirada do substrato tratado;
- 5.Reposo: remoção de lodo excedente e ajuste de ciclos.

Para propiciar condições adequadas a microbiota envolvida no tratamento, devem ser observados: (1) Fatores ambientais: pH, temperatura, presença de nutrientes, tipo e concentração de substratos, disponibilidade de sólidos suspensos; (2) Parâmetros de projeto: relação A/M(alimento/microorganismo), índice volumétrico de lodo (IVL), tempo de retenção celular (θ_c), tempo de detenção hidráulica (TDH); (3) Configuração do sistema: batelada, contínuo, mistura completa; e acompanhamento da floculação e da presença/ausência de alguns microorganismos considerados indicadores de depuração biológica.

a. Temperatura

Nos consórcios de microorganismos (lodos ativados) o tipo de microorganismo mais comumente encontrado é o mesófilo, e sua temperatura ótima de crescimento é entre 25°C e 40°C (Tortora *et al.*, 2000). Em estudo realizado por Costa e colaboradores (2003) envolvendo variações de temperatura, foi possível constatar que a maior eficiência de remoção de matéria orgânica, correlacionada com boas características apresentados pelos flocos do sistema, ocorreu quando a temperatura foi mantida entre os valores 25 e 35°C.

b. pH

A maior parte das bactérias não tem condições de sobrevivência em valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0, sendo que o ótimo se situa em torno da neutralidade (6,5 a 7,5) (Metcalf e Eddy, 2003).

c. Aeração

A aeração no sistema de lodos ativados é aplicada com dupla finalidade, fornecimento de oxigênio e geração de turbulência suficiente para manter os sólidos em suspensão no reator (Van Handel *et al.*, 2003). Quanto menores forem as bolhas no líquido, maior será a área superficial e, como conseqüência, a transferência de oxigênio será facilitada. Para garantir um bom desempenho do sistema de tratamento é necessário que o oxigênio dissolvido (OD) seja mantido com valores superiores a 2 mg L^{-1} (Von Sperling, 1997).

d. Relação carbono:nitrogênio:fósforo (C:N:P)

Tendo em vista as necessidades nutricionais dos microorganismos presentes nos sistemas de lodos ativados, o controle da relação ideal de C:N:P é importante para o tratamento de efluentes e, caso esta relação não seja característica da água residuária, a inserção destes elementos se faz necessária (Von Sperling, 1997). Um exemplo da relação C:N:P é a relação 100:5:1, recomendada para sistemas com aeração prolongada. O carbono é o principal elemento requisitado para a formação dos seres vivos, o nitrogênio é essencial para formação dos aminoácidos que constituirão as proteínas e o fósforo é necessário para a síntese dos ácidos nucleicos, para os fosfolipídeos componentes da membrana celular (Tortora *et al.*, 2000).

e. Substrato

Os microorganismos presentes no lodo são quimio-heterotróficos, ou seja, obtém a maior parte de carbono que necessitam a partir dos substratos disponíveis. O aproveitamento destes substratos ocorre através de reações bioquímicas chamadas de metabolismo (Bitton, 1999; Tortora *et al.*, 2000). Quanto menor a partícula e mais simples a sua estrutura, mais biodegradável será determinado substrato. As partículas menores que passam pela membrana celular são biodegradadas através de endoenzimas; já moléculas mais complexas e maiores são primeiramente hidrolisadas por exoenzimas, para tornarem-se assimiláveis pela membrana e, só então serão biodegradadas (Von Sperling, 1997).

O crescimento bacteriano se processa em decorrência da remoção de substrato fazendo com que quanto mais alimento for assimilado, maior seja a taxa de crescimento. Quando o substrato apresenta-se em baixa concentração, ou quando não está disponível (reduzida biodegradabilidade), a taxa de crescimento é proporcionalmente reduzida.

A questão de disponibilidade do alimento está relacionada não apenas com a concentração do substrato, mas também com sua biodegradabilidade frente aos organismos empregados no tratamento biológico. A concentração do substrato é representada por parâmetros associados com matéria orgânica: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Quanto à biodegradabilidade, existem várias formas de representá-la, sendo que a relação DBO/DQO é a mais empregada. Uma razão DBO/DQO = 0,3 é considerada como um referencial mínimo de biodegradabilidade para que determinado efluente seja submetido a um tratamento biológico (Karrer *et al.*, 1997; Marco *et al.*, 1997).

f. Sólidos Suspensos Voláteis (microorganismos)

O inóculo de um sistema de lodos ativados recebe a denominação de sólidos suspensos voláteis (SSV). A qualidade do inóculo, para um determinado efluente, está relacionado com sua capacidade de depuração desse material.

Quando não é possível melhorar a biodegradabilidade do efluente deve-se recorrer a processos de adaptação biológica dos microorganismos ao efluente. Denomina-se aclimatação o processo que tem a finalidade de selecionar no consórcio de microorganismos as espécies que se adaptarem ao substrato.

A aclimatação quando realizado em uma estação de tratamento de efluentes, consiste basicamente no fornecimento de concentrações gradativamente crescentes do efluente, associado com um substrato assimilável, para a cultura de microorganismos. O processo pode durar dias (sistema aeróbio), meses e anos (sistemas anaeróbio) (Chen *et al.*, 2005).

Estudos realizados por Moreno e Buitron (2004) e Ye e Shen (2004), demonstraram que a aclimatação do lodo biológico reduz danos à biomassa, uma vez que seleciona microorganismos com a capacidade de degradar compostos complexos. O monitoramento da aclimatação pode ser realizado com base na taxa de crescimento de biomassa (OECD, 1981; Ye e Shen, 2004).

Outras formas de seleção de espécies de microorganismos para tratamento aeróbio são realizadas em laboratório, através de diferentes métodos e técnicas, transferência genética, é um desses métodos (Frasconi *et al.*, 2004).

g. Razão Alimento/Microorganismos (A/M)

Esta relação é baseada no conceito de que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microorganismos é relacionada com a eficiência do sistema (remoção de DBO). Usualmente a relação A/M é dada em $\text{kg}_{\text{DBO5}} \text{kg}^{-1}_{\text{SSV}} \text{d}^{-1}$ (Von Sperling, 1997). Nos casos onde for impossível determinar em tempo hábil a DBO, a relação A/M pode ser empregado a relação em DQO ($\text{kg}_{\text{DQO}} \text{kg}^{-1}_{\text{SSV}} \text{d}^{-1}$) (Van Handel e Gerrit, 1999). A rigor, mesmo uma adequada relação A/M não garante a remoção da matéria orgânica do substrato, somente sua disponibilidade.

h. Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

O tempo de retenção hidráulica é o tempo médio de permanência do efluente líquido no reator biológico (Bitton, 1999). Uma importante vantagem do sistema de lodos ativados é que a recirculação dos sólidos permite um TRH menor que os empregados em sistemas anaeróbios.

i. Tempo de Retenção celular (θ_c) ou Idade do Lodo

Idade do lodo é o quociente entre a massa de sólidos no reator e massa de sólidos retirada do reator por unidade de tempo (Von Sperling, 1997). É característico do sistema de lodos ativados o aumento de biomassa, de tal forma que para manter o sistema em equilíbrio é necessário a retirada de parte do lodo.

j. Índice Volumétrico do Lodo (IVL)

O IVL é definido como o volume ocupado por um grama de lodo após uma decantação por 30 minutos (Bitton, 1999). É um dos parâmetros de maior importância, pois está associado às condições de sedimentabilidade do lodo. Um aumento significativo de IVL prejudica a sedimentação e a separação entre o efluente e a biomassa empregada no tratamento (Jenkins *et al.*, 1993).

k. Crescimento Microbiano

Na microbiota de sistemas de lodos ativados são encontrados diversos tipos de bactérias, fungos, protozoários e micrometazoários.

Os microorganismos em cultura pura se desenvolvem segundo a curva de crescimento descrita por Monod, que pode ser descrita através de quatro fases (Jenkins *et al.*, 1993; Bitton, 1999; Mendonça, 2002):

(1) Fase de aclimação ou *lag*: caracterizada por um período de adaptação enzimática das bactérias ao novo substrato fornecido, não ocorrendo aumento no número de células e pouca redução de substrato;

(2) Fase de crescimento exponencial ou *log*: a velocidade de crescimento é máxima. Há grande quantidade de substrato no meio, fazendo com que a taxa de crescimento seja máxima, limitada apenas pela capacidade dos microorganismos de processar. Ocorre grande remoção de substrato e grande aumento de sólidos (microorganismos);

(3) Fase estacionária (ou de retardo): inicia quando o alimento está escasso, na presença de metabólitos tóxicos e quando a oxigenação é deficiente. A taxa de crescimento bacteriano torna-se equivalente à taxa de mortandade. Não há grande alteração na produção de sólidos;

(4) Fase de declínio (ou mortandade): a disponibilidade de alimento no meio é reduzida e nessas condições prevalecem as características de respiração endógena. A taxa de mortandade é exponencial e as células, ao morrerem, permitem que os nutrientes se difundam no meio, servindo de alimento para outras células. Esta fase pode ser antecipada pela presença de substâncias tóxicas no meio.

No consórcio de microorganismos empregado para tratamento biológico não existe uniformidade no crescimento microbiano. No entanto, com adequado controle das condições operacionais é possível conduzir o sistema a operar preferencialmente na fase de crescimento microbiano (*lag*), obtendo assim a maior taxa de depuração. Devido à importância de uma boa floculação para o tratamento aeróbio com biomassa suspensa, a fase endógena também deve ser privilegiada (Jenkins *et al.*, 1993; Madoni, 1994; Madoni, 1996).

I. Floculação Microbiana

Os flocos dos lodos ativados são formados por dois níveis de estrutura: a micro e a macroestrutura. A microestrutura é formada pelos processos de adesão microbiana e biofloculação, enquanto que a macroestrutura é formada pelos organismos filamentosos, os quais formam uma espécie de rede dentro dos flocos sobre a qual as bactérias aderem (Madoni, 1994). Portanto, os insucessos na separação do lodo ativado podem estar relacionados a problemas da micro e/ou da macroestrutura dos flocos.

A teoria de formação dos flocos mais citada é a que considera que os exopolímeros (comuns na fase endógena), tais como polissacarídeos e polipeptídeos (glicocálice), são excretados e expostos na superfície da parede celular das células (Mendonça, 2002).

As bactérias são os principais constituintes dos flocos biológicos, o equilíbrio entre bactérias formadoras de flocos e as filamentosas é determinante para os mesmos apresentem boa estrutura, compacta e robusta. As bactérias podem então se aderir a superfícies e também umas nas outras (Metcalf e Eddy, 2003).

Os protozoários são organismos unicelulares, heterotróficos, podem absorver alimento solúvel e alguns são capazes de englobar partículas como bactérias. Durante o tratamento biológico atuam no consumo de matéria orgânica, consumo de bactérias livres, participação na formação de flocos e clarificação do efluente final (Jenkins *et al.*, 1993; Mendonça, 2002).

Em sistemas de tratamento biológico empregando lodo ativado, com biomassa suspensa, a floculação ou ausência desta conduz algumas situações descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Algumas das situações referenciadas pela literatura envolvendo estrutura de flocos (Jenkins *et al.*, 1993; Madoni, 1994; Biton, 1999; BAYERISCHES, 1999; Mendonça, 2002).

FORMAÇÃO DO FLOCO	POSSÍVEL OBSERVAR	OCORRÊNCIA MAIS COMUM	CONSEQÜÊNCIAS
<i>Bulking</i> filamentoso (lodo intumescido)	Excesso de filamentosos IVL aumenta muito	Típicos de lodo de alta carga e aeração insuficiente	Não sedimenta Má depuração
<i>Bulking Zooglea</i>	Zooglea (formadora de floco) em excesso	Típico de sistemas intermitentes com alta razão A/M	Alto consumo de substrato. Má sedimentabilidade
<i>Pin point</i> (floco pulverizado)	Fragmentos de flocos. Ausência de filamentosas	Típicos de lodo submetidos a efluentes tóxicos	Má depuração e turbidez no efluente
Flocos compactos	Flocos robustos, bem formados, tamanho médio a grande	Combinação de substrato biodegradável, meio rico em N,P	Adequada sedimentação. Efluente com boa qualidade
Crescimento Disperso	Ausência de flocos Pequenos grânulos, raros ou abundantes	Alta carga (DBO), carga tóxica (herbicidas, metais, por exemplo)	Efluente turvo e ausência de zona de sedimentação

No Filo Protozoa temos como destaque a Classe Ciliata (Ciliados livres e ciliados fixos e a Classe Mastigophora (Flagelados). Os ciliados promovem a clarificação do efluente através do consumo das bactérias desta forma estes organismos devem ser mantidos em máxima taxa de reprodução, promovendo ampla taxa de renovação celular (Vazoller, 1989; Madoni *et al.*, 1996).

Os flagelados são característicos de lodo jovem, enquanto que uma predominância de ciliados pedunculados (fixos) e ciliados livres indicam boas condições de depuração do sistema, operação estável e formação de flocos com boas características de sedimentabilidade (Vazoler, 1989; Jenkins *et al.* 1993).

Quanto ao Filo Metazoa a Classe Rotífera (Rotíferos) e a Classe Anelídea e a Classe Nematoda (Nematóides) se fazem presentes em sistemas de lodos ativados. Os Rotíferos apresentam várias formas e são mais complexos e maiores que os protozoários. Aparecem principalmente quando o lodo está com idade avançada.

Segundo Jenkins e colaboradores (1993) alguns rotíferos (*Philodina sp.*, *Cephalodella sp.* e *Corlurelea sp.*) são encontrados em lodo com baixa carga, submetidos a alta taxa de oxigenação. *Aeolosoma spp.* é um anelídeo que aparece em sistemas de nitrificação devido a resistência à toxicidade da amônia, e também indica idade de lodo alta, oxigênio dissolvido alto (Vazoler, 1989; Jenkins *et al.*, 1993). A presença do anelídeo *Bartierchen sp.* (Tardigrades) indica baixa carga e condições de boa oxigenação (BAYERISCHES, 1999).

Já os Nematóides são vermes alongados, translúcidos, movimentam-se por contrações rápidas, não possuem segmentação. Encontrados em baixa carga, idade do lodo alta e se alimentam de flocos (BAYERISCHES, 1999).

m. Avaliação Microscópica da Microbiota

A densidade, diversidade e especificidade da microfauna presente nos sistemas de lodos ativados são características da idade do lodo, da saprobiedade do meio e das demais condições do sistema.

As espécies reagem individualmente aos fatores de seleção do meio segundo suas características próprias. Esses microorganismos são extremamente sensíveis às modificações no processo, alternando-se no sistema em resposta as mudanças das condições biológicas, físico-químicas e ambientais (Mendonça, 2002). O monitoramento contínuo da microbiota permite a obtenção de informações a respeito da qualidade dos flocos e da presença/ausência de microorganismos considerados como indicadores de qualidade de sistemas de lodos ativados.

2.3.2.3. Filtros Biológicos (Biomassa Aderida)

O filtro biológico configura-se em um reator denominado de leito fixo ou de filme fixo. Nestes reatores os microorganismos são mantidos aderidos a um material suporte (pedra brita, cascalhos, suportes plásticos, concreto triturado, cascas de árvore) que constitui o recheio da unidade.

O filtro biológico aeróbio mais simples é composto por um leito de pedras ou de materiais inertes, com forma, tamanho e interstícios adequados, que permitam a livre circulação natural do ar, sobre o qual dispositivos de distribuição lançam as águas residuárias que percolam entre as peças que constituem o referido recheio. Quando o líquido percola através do leito ocorre o contato direto do substrato e do oxigênio presente no ar com os microorganismos que se encontram aderidos à superfície de um meio suporte (Metcalf e Eddy, 2003).

2.3.2.4. Lagoas Aeradas

As lagoas aeradas são normalmente construídas com taludes de terra e funcionam como reatores biológicos de crescimento suspenso, sem recirculação do lodo, tendo profundidade de 2,5 a 5,0 m. São normalmente usados aeradores mecânicos para a mistura e aeração da massa líquida (D'almeida e Vilhena, 2000). Nas lagoas aeradas, os efluentes são submetidos à ação de consórcio de organismo, muitas vezes de composição desconhecida, durante vários dias. Neste tipo de tratamento, a variação de carga e algum grau de toxicidade efluente podem ser atenuados graças ao grande volume da lagoa (Metcalf e Eddy, 2003).

No entanto, os parâmetros de descarga (DQO, DBO, por exemplo) nem sempre são atendidos e também existem os problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos por percolação (infiltração). Outra dificuldade desse processo é a necessidade da retirada periódica do lodo do fundo da lagoa ou ainda a instalação de um decantador secundário para melhorar a clarificação do efluente final.

2.3.2.5. Lagoas Anaeróbias

Na lagoa anaeróbia, a matéria orgânica é submetida a um processo de degradação na ausência de oxigênio com produção de gás metano e gás carbônico.

Lagoas anaeróbias são tanques com profundidade de 4,0 a 5,0 m, de maneira a reduzir a possibilidade de penetração do oxigênio produzido na superfície para as camadas mais profundas. A carga orgânica aplicada deverá ser alta, principalmente para que a taxa de consumo de oxigênio seja várias vezes superior à taxa de produção, criando condições estritamente anaeróbias (Meira, 2003). O efluente das lagoas anaeróbias, em geral, necessita de tratamento posterior.

2.3.2.6. Lagoas Facultativas

Dentre os processo biológico de tratamento, o processo de lagoas facultativas são considerados os mais simples uma vez que dependem unicamente de fenômenos puramente naturais (Von Sperling, 1996).

Lagoas facultativas são tanques de menor profundidade (1,5 a 3,0 m). Nesses locais a matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel), conjuntamente com a matéria orgânica de pequenas dimensões (DBO finamente particulada) não sedimenta, permanecendo dispersa na massa líquida.

Na camada mais superficial a matéria orgânica é oxidada por meio da respiração aeróbia. Abaixo da zona de penetração da energia solar, forma-se a zona facultativa composta de grupos de bactérias que são capazes de sobreviver e proliferar tanto na presença como na ausência de oxigênio. Na camada de maior profundidade forma-se uma zona anaeróbia, onde os sedimentos sofrem o processo de decomposição por microrganismos anaeróbios, sendo convertidos lentamente em gás carbônico, água, metano e outros (Meira, 2003).

2.3.2.7. Sistema Anaeróbio (Reator Anaeróbio)

O emprego do processo oferece várias vantagens em relação ao sistema aeróbio, destacando o menor consumo de energia, a menor produção de lodo e, além disso, requer menor área par a implantação e oferece potencialidade do uso do metano produzido como combustível (Mendonça, 2002).

No entanto, é um tratamento que exige um tempo de retenção hidráulica maior, apresenta maior sensibilidade a choques de carga, e, principalmente menor eficiência que o sistema aeróbio, tanto na remoção de matéria orgânica quanto na remoção de nutrientes (Metcalf e Eddy, 2003).

2.3.2.8. Processos aeróbios/anaeróbios

A mais moderna tendência para o tratamento de efluentes está representada pela utilização de processos anaeróbios-aeróbios alternados. Este sistema aumenta significativamente a eficiência do tratamento, o que permite a redução do tamanho das estações e dos tempos de residência (Freire *et al.*, 2000).

Nestas combinações, o pré-tratamento anaeróbio é empregado para redução da carga orgânica na entrada do reator aeróbio, reduzindo, no sistema, o consumo de energia e a produção de lodo, além de promover a remoção de nutrientes (Mendonça, 2002).

2.3.2.9. Tratamento de Chorume empregando Processos Biológicos

Estudos realizados por Diamadopoulos e colaboradores (1994); Amokrane e colaboradores (1997); Tatsi e colaboradores (2003) demonstram que, quando em fase jovem, o chorume apresenta uma composição caracterizada por substâncias de baixa massa molar ($MM < 120 \text{ g mol}^{-1}$), incluindo um grande número de ácidos graxos voláteis. Nestas condições, a matriz pode ser adequadamente tratada por processos biológicos convencionais, especialmente sistemas aeróbios/anaeróbios.

Entretanto, é importante salientar que a variabilidade sazonal da quantidade e composição do chorume não compatibiliza com a extrema sensibilidade dos sistemas biológicos às cargas de choque. Desta forma, estudos sistemáticos que permitam prever e absorver variações desta natureza são essenciais.

Por sua vez, o chorume maduro apresenta uma reduzida fração biodegradável, além de altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$). Trata-se de características que normalmente inviabilizam a aplicação de tratamentos de fundamentação biológica (Amokrane *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1999; Tatsi *et al.*, 2003).

Zouboulis e colaboradores (2004) caracterizaram amostras de chorume submetidas a tratamento biológico. Neste estudo, constatou-se que grande parte da DQO residual (cerca 1000 mg L^{-1}) era formada por substâncias orgânicas não biodegradáveis.

Frascari e colaboradores (2004) analisaram especificamente amostras de chorume tratadas por sistema de lagoas (tratados por 32 dias) e atestam que, embora tenha havido redução de concentração de alguns inorgânicos, principalmente ferro, as amostras de chorume permaneciam com coloração amarela-amarronzada, indicativo de presença de substâncias húmicas.

Em outro estudo realizado por Nany e Ratasuk (2002), durante a caracterização de chorume tratado por sistema biológico, foi constatado que o carbono orgânico dissolvido era constituído em grande parte por substâncias húmicas, principalmente na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Outra dificuldade dos processos biológicos está relacionada com a formação de lodos. Devido a elevada capacidade de adsorção, a biomassa acaba agindo como sistema físico-químico de tratamento, concentrando substratos não degradados (Christensen *et al.*, 2001; Tatsi *et al.*, 2003). Trata-se de um inconveniente, que envolve a necessidade de operações complementares para disposição final, principalmente quando existe a intenção de reutilização.

2.4. NOVAS ALTERNATIVAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Dentre os novos processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), empregados com excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes (Freire *et al.*, 2000; Parra, 2001; Sarria, *et al.*, 2002; Sarria *et al.*, 2003, Bandala *et al.*, 2004).

Os POAs foram definidos por Glaze (1994) como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as que destaca o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical apresenta alto poder oxidante ($E^{\circ}_{\text{HO}^{\bullet}/\text{HO}^-} \sim +2,8\text{V}$, 25°C) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (Malato *et al.*, 2002; Kunz e Peralta-Zamora, 2002).

A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila (Tabela 7), e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

Tabela 7 . Potenciais de redução de algumas espécies (Doménech *et al.*, 2001).

ESPÉCIE	POTENCIAL DE REDUÇÃO (V, 25°C) Referência Eletrodo Normal de Hidrogênio.
F	3,06
$\bullet\text{OH}$	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
KMnO_4	1,67
Cl_2	1,36

A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, equações 5, 6 e 7, respectivamente.



A literatura apresenta um grande número de processos que podem ser utilizadas para geração *in situ* de radical hidroxila (Legrini *et al.*, 1993). Dentre outros (Tabela 8), ênfase será dada aos processos que envolvem o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta, semicondutores e reagente de Fenton (Beltran *et al.*, 1997; Saria *et al.*, 2002; Parra *et al.*, 2002; Peralta-Zamora *et al.*, 1998; Doménech *et al.*, 2001; Cho *et al.*, 2003; Bandala *et al.*, 2004), processos estes explorados no decorrer do trabalho.

Tabela 8. Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /OH ⁻	Sc/O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Sc/H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV(Vis)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		

Sc: semicondutor (ZnO, TiO₂, por exemplo)

2.4.1. Características Gerais dos Processos Oxidativos Avançados

Dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados contam-se (Freire *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2001; Parra, 2001; Kunz e Peralta-Zamora, 2002):

(1) Os Processos Oxidativos Avançados introduzem importantes modificações químicas no substrato, em grande número de casos induzindo a sua completa mineralização (Sarria *et al.*, 2002; Tabrizi e Mehrvan, 2004);

(2) A inespecificidade dos processos oxidativos avançados viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial (Scott e Ollis, 1995; Kiwi *et al.*, 1994; Parra, 2001; Gogate e Pandit, 2004a);

(3) Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (Tabrizi e Mehrvan, 2004);

(4) Os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb) (Doménech *et al.*, 2001; Gogate e Pandit, 2004a);

(5) Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição;

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, dentre a que é possível destacar (Freire *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2001):

- (1) Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- (2) Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- (3) Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;
- (4) Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.

Embora nem todos os POAs estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos dos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentro deste contexto, destacam os sistemas UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, foto-Fenton e UV/TiO₂ (EPA, 1998; Doménech *et al.*, 2001; Gogate e Pandit, 2004a).

A questão de custos, principalmente devido à energia consumida pelas fontes de radiação, está sendo reconsiderada, devido ao desenvolvimento de tecnologias que visam o aproveitamento da radiação solar (EPA, 1998; Sarria *et al.*, 2002; Bandala *et al.*, 2004).

Um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação é a geração de intermediários tóxicos, o que torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade (Parra, 2001; Bila *et al.*, 2004).

Os POA são indicados para conteúdos de DQO de até 5 g L⁻¹, uma vez que conteúdos mais elevados requerem quantidades muito grandes de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (Andreozzi *et al.*, 1999; Pera-Titus *et al.*, 2004).

2.4.2. Sistemas Fundamentados em Ozônio

O ozônio (O₃) é um poderoso agente oxidante (E° = -2,07 V, 25°C), que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos através de mecanismo direto (reação nucleofílica ou cicloadição) ou indireto, mediado por radical hidroxila formado pela decomposição do ozônio (Kunz *et al.*, 2002).

Através da oxidação direta, a molécula de ozônio pode reagir com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio (Kunz, 1999).

Alguns exemplos da oxidação direta estão representados nas equações 8-11, onde R corresponde ao radical alquila ou hidrogênio.



Indiretamente, o ozônio pode reagir através da formação de espécies radicalares, exemplificadas pelas equações 12-15. O principal radical formado é o hidroxila, o qual apresenta a capacidade de reagir com os compostos orgânicos 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o ozônio (Doménech *et al.*, 2001).



Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente. Meio alcalino, adição de peróxido de hidrogênio e incidência de radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de ocorrer a reação indireta, incrementando assim a geração de radicais hidroxila nos processos com ozônio (Kunz, 1999; Wu *et al.*, 2004).

Legube e Leiter (1999) relatam que em processos onde estão presentes metais no efluente (ferro, manganês, níquel, cobalto, zinco, prata e cromo) em suas diversas formas (sal, metal reduzido, óxido sólido, metal depositado em suporte), estes atuam como agentes ativadores do ozônio intensificando o processo de ozonização.

Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio destacam a eletrólise direta da água, a fotólise e a descarga por efeito corona (Figura 11). Este último corresponde ao mais difundido, sendo atualmente utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente (Kunz, 1999).

2.4.2.1. Considerações sobre os processos baseados em ozônio

Em geral, processos baseados em ozônio apresentam excelentes resultados para redução de cor dos efluentes, principalmente devido ao ataque direto aos grupamentos cromóforos. A alta eficiência de remoção de cor pela oxidação com ozônio é relatada por vários autores, sobretudo em efluentes de indústria têxtil (EPA, 1998; Kunz *et al.*, 2002) e efluentes provenientes da indústria de produção de polpa e papel (Yeber *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2000).

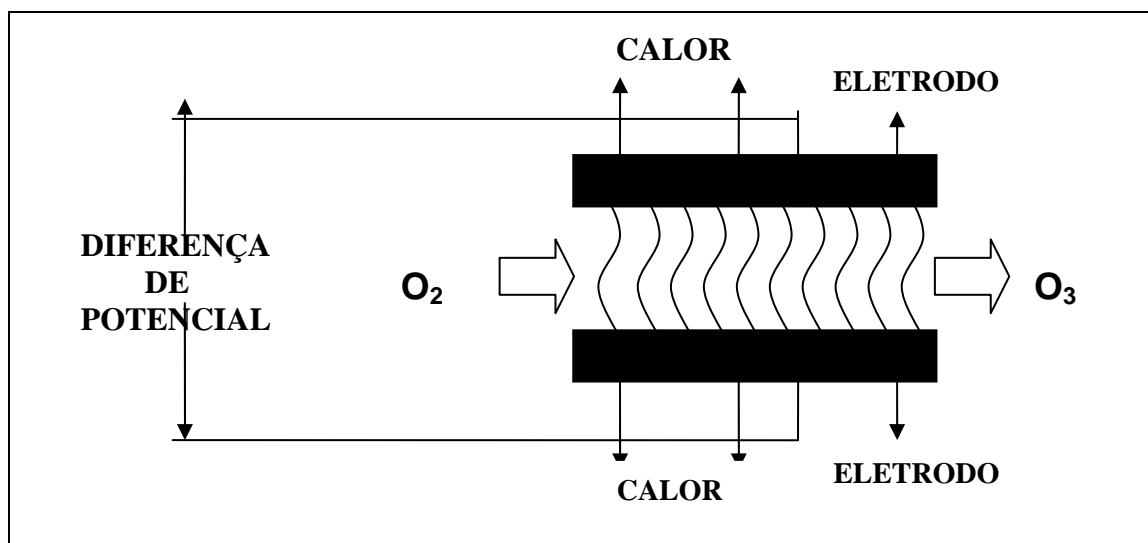


Figura 11. Esquema que representa a geração de ozônio por Efeito Corona.

Um dos principais problemas da ozonização no tratamento de chorume é a formação e acúmulo de subprodutos, especialmente ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, os quais interferem no processo de mineralização da matéria orgânica presente no efluente. Isto pode ser evidenciado pelas baixas taxas de remoção de carga orgânica relatada em diversos trabalhos (Silva, 2002; Rivas *et al.*, 2003; Ramirez e Velásquez, 2004).

No tratamento de substratos resistentes, a relação custo/benefício da ozonização nem sempre é favorável, devido a necessidade de altas doses de ozônio (Silva, 2002). Por este motivo, os trabalhos citados na literatura atestam que os melhores resultados para o chorume são encontrados quando este processo é aplicado combinado com outros processos.

Nos diversos trabalhos o tratamento com ozônio tem sido empregado como etapa de pré-tratamento ao sistema biológico (Martinen *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2004) ou etapa de pós-tratamento a processos de coagulação/floculação (Ramirez e Velásquez, 2004; Ntampou *et al.*, *in press*).

Ramirez e Velásques (2004), Rivas e colaboradores (2003) e Ntampou e colaboradores (*in press*), relataram aumento de biodegradabilidade em diversas matrizes quando do emprego de o coagulação/floculação seguido de ozonização. De forma geral, os relatos têm mostrado que a ozonização pode promover significativos aumentos na biodegradabilidade do chorume, melhorando a eficiência de processos biológicos aplicados em seqüência.

Bila *et al.* (2005) empregaram processo de ozonização para tratamento de chorume estabilizado ($DBO_5/DQO < 0,06$). De maneira geral, a ozonização não induziu significativa remoção de DQO, nem mesmo para as maiores doses aplicadas ($3,0 \text{ g O}_3 \text{ L}^{-1}$). Resultados mais expressivos foram obtidos somente com a aplicação preliminar de um processo de coagulação-floculação. Neste caso, o a razão de biodegradabilidade foi significativamente melhorada ($DBO_5/DQO 0,22-0,33$).

Pelo menos em escala reduzida, a utilidade de ozônio como sistema de polimento final de chorume tem sido avaliada. Trabalhos de Calli e colaboradores (2005) reportam remoção de 85% da DQO remanescente, do tratamento com ozônio, após de tratamento anaeróbios de fluxo ascendente.

Em alguns casos, entretanto, o processo de ozonização pode ser prejudicial, em razão da toxicidade do seu teor residual ou, ainda, da geração de intermediários tóxicos. Silva (2002) e Marttinen e colaboradores (2002) relataram toxicidade dos efluentes pré-tratados por ozonização, frente a bioensaios com organismos padrão (*Daphnia similis*, *Artemia salina*, *Brachydanio rerio*, *Daphnia similis* e *Raphidocelis subcapicata*).

2.4.3. Sistemas Baseados em Peróxido de Hidrogênio

2.4.3.1. Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (Sistema UV/H₂O₂).

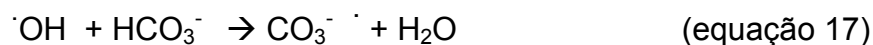
A produção de radical hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia ($O - O$, $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$).

A energia requerida corresponde a radiação ultravioleta, com comprimento de onda da ordem de 254 nm (Leahy *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002). O resultado é a produção de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos, conforme representado na equação 16.



Os passos seguintes do mecanismo de oxidação compreendem uma série de reações de propagação de radicais livres até a oxidação completa do poluente, que se traduz na sua conversão a moléculas de CO₂ e de H₂O.

No entanto, o processo de peroxidação assistida pode ter uma redução de eficiência devido a presença de “scavengers”. Isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilas fotoquimicamente produzidos. Os íons carbonatos, cloretos, sulfatos são importantes representantes deste fenômeno (Wiszniewski, *et al.*, 2004). As reações 17 e 18 evidenciam a formação do radical carbonato, de menor potencial de oxidação que o radical hidroxila.

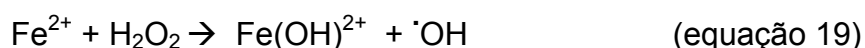


A elevada eficiência de degradação dos sistemas fotoquímicos assistidos por H₂O₂ tem sido bastante documentada para a degradação de efluentes (fenóis e congêneres, pesticidas, papaleiros, têxtil) (Malato *et al.*, 2002; Sarria *et al.*, 2003; Parra *et al.*, 2002). Este sistema homogêneo é de simples implementação, tendo como único limitante à alta energia associada à decomposição do peróxido. Apesar disto, já existem aplicações em escala piloto e industrial (EPA, 1998; Shen e Wang, 2002).

Koh e colaboradores (2004) empregaram chorume de três aterros diferentes (contendo resíduos domésticos e industriais) localizados no norte da Alemanha. O chorume apresentava DQO de 790 a 920 mg L⁻¹ e DBO₅/DQO inferior a 0,01. Quando o processo UV/H₂O₂ foi usado com etapa inicial, promoveu uma degradação de 58 a 64% da DQO, aumentando a razão de biodegradabilidade para valores entre 0,15 e 0,16.

2.4.3.2. SISTEMAS FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) E FOTO-FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ OU VISÍVEL)

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo, representado pela equação 19, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação. A cinética desta reação é favorecida, tendo uma constante $k = 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 3,0 (Gozzo, 2001; Pacheco, 2004).



Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, paralelamente a reação de decomposição do radical hidroxila pode ser representada pela equação 20.



Os radicais hidroxila formados podem atuar sob vários mecanismos diferentes, como adição nucleofílica, abstração de hidrogênio, substituição no anel, (equações 5-7), produzindo compostos oxidados (Kunz *et al.*, 2002). A cinética de decomposição do radical hidroxila é altamente favorecida ($k \sim 10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$), bem como a degradação dos compostos orgânicos (com $k \sim 10^7 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A degradação de uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxilas.

Tanto a otimização da dosagem de peróxido de hidrogênio como a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais, uma vez que para cada efluente vai existir um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados (Yoon *et al.*, 1998). Outra questão é o tempo de reação, Yoo e colaboradores (2001) consideram que mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação e ainda que o aumento da temperatura melhora sensivelmente a eficiência de remoção de DQO.

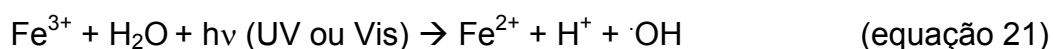
Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com reativo de Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de complexos (Fe(III)-oxalato; ferrioxalato, entre outros) como uma alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser empregado em valores de pH mais próximos da neutralidade (Neyes e Bayens, 2003).

Alguns estudos citados pela literatura com o objetivo de avaliar a aplicação do processo Fenton em chorume de aterro sanitário, alguns são relatados abaixo.

O objetivo do estudo realizado por Lopez e colaboradores (2004) foi o de conferir a efetividade do reagente do Fenton para o pré-tratamento de um chorume de aterro municipal. O chorume empregado era proveniente de um aterro sanitário municipal localizado no sul da Itália (pH 8,2; DQO=10540 mg L⁻¹; DBO=2300 mg L⁻¹; COT=3900 mg L⁻¹; NH₄-N=5210 mg L⁻¹). A avaliação do processo foi realizada em termos do incremento da razão DBO₅/DQO (biodegradabilidade), até um valor compatível com tratamento biológico. Com concentração de 275 mg L⁻¹ de Fe²⁺, 3300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e pH igual a três, houve um incremento na biodegradabilidade do efluente que passou a apresentar a razão DBO₅/DQO igual a 0,5, em 2 h de reação.

Yoon e colaboradores (1998) descreveram um estudo comparativo empregando processo de coagulação e processo Fenton para amostras de chorume. O fracionamento da matéria orgânica foi realizado por ultrafiltração. Os resultados demonstraram que o padrão de remoção de matéria orgânica da reação de Fenton era bastante semelhante ao da coagulação. Ambas as reações removeram compostos orgânicos de elevada massa molar de forma mais seletiva.

A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons Fe³⁺ previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforma a equação 21.



Essa reação de fotorredução de íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Na prática, significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos.

Existem ainda outras formas de reações Fenton, conhecidas como *like-Fenton*, onde o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso. Para isso podem ser utilizados sistemas imobilizados de ferro em uma matriz, processos estes que têm despertado interesse de muitos cientistas nos últimos anos (Pacheco, 2004).

Certamente, uma das principais vantagens do processo foto-Fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de H_2O_2 requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-Fenton pode se processar com radiação da faixa de 410 a 550nm (Neyes e Bayens, 2003, Pacheco, 2004). Tal fato tem motivado grande número de estudos no sentido de implementar sistemas de tratamento utilizando o sistema foto-Fenton com irradiação solar.

2.4.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA - SISTEMAS (TiO_2 /UV E ZNO/UV)

Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser fotoexcitado para formar sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo grande extensão de reação. O processo é heterogêneo porque há duas fases ativas, sólido e líquido.

Os orbitais moleculares de semicondutores podem ser representados por uma estrutura de bandas. As bandas de interesse para a fotocatalise heterogênea são: banda de valência ocupada (BV) e banda de condução desocupada (BC), separadas por uma diferença de energia chamada de energia de *band gap* (E_{bg}).

Quando o semicondutor é irradiado e absorve fótons com energia igual ou superior ao *bandgap*, um elétron é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva na banda de valência, conforme ilustrado na Figura 12.

Depois de separação, o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) podem recombinar gerando calor ou podem ser envolvidos em reações de transferência de elétron com outras espécies em solução, como por exemplo, a oxidação ou redução de elétron-doador (D) ou elétron-aceptor (A), respectivamente.

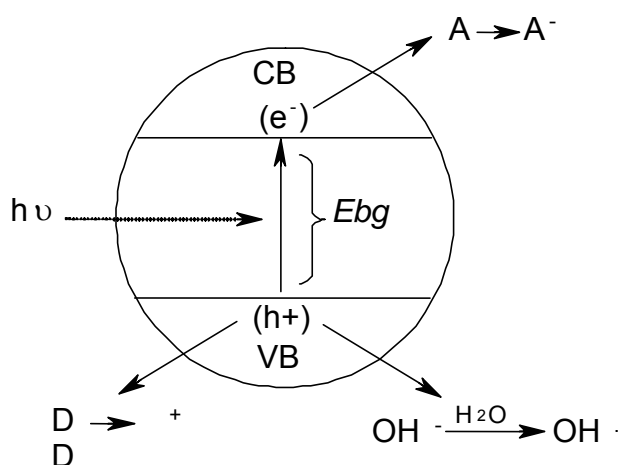


Figura 12. Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea: A: Espécie aceitadora de elétrons; D: Espécie doadora de elétrons; *Ebg*: energia do *bandgap*; $h\nu$: radiação UV; BC: Banda de Condução; BV: Banda de Valência; e^- : elétron promovido da BV para BC; h^+ : lacuna gerada. FONTE: Kunz *et al.* (2002).

Para ocorrer reações de oxidação, a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas consideradas. O potencial de redução da BV para a BC para diferentes semicondutores varia +4,0 e -1,5 V, em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), respectivamente. Então, uma seleção cuidadosa de fotocatalisadores permitirá que, uma grande faixa de espécies possa ser tratada através desses processos.

Óxidos metálicos e sulfetos listados na Tabela 9 representam a maior classe de materiais empregados como fotocatalisadores (Parra, 2001). O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck (equação 22).

$$\lambda = hc/E_{bg} \quad (\text{equação 22})$$

Onde: E_{bg} : energia de *band gap*; h é a constante de Planck; c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda.

Tabela 9. Posição das bandas para alguns semicondutores empregados como fotocatalisadores em solução aquosa com pH igual a 1. O potencial de redução da BV e da BC foram informados em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio.

SEMICONDUTOR	POTENCIAL DE REDUÇÃO BV (V)	POTENCIAL DE REDUÇÃO BC (V)	<i>Band gap</i> E (eV)	<i>Band gap</i> λ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Entre os semicondutores listados, óxido de titânio é o semicondutor mais difundido para aplicações ambientais. O TiO₂ é biológica e quimicamente inerte, estável frente à fotocorrosão e apresenta custo reduzido em relação aos demais. Dióxido de titânio Degussa P-25 tornou-se referência para aplicações ambientais (Peralta-Zamora *et al.*, 1998).

Embora ZnO também seja uma alternativa satisfatória, sua aplicação só é possível em meio básico uma vez que apresenta aumento de solubilidade frente soluções ácidas (Parra, 2001).

Os sítios gerados, no processo de fotocatalise heterogênea, são capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos, a CO₂ e H₂O; compostos inorgânicos a HCl, HBr, SO₄²⁻, NO₃⁻; reduzindo metais dissolvidos e outras espécies químicas presentes (Pera-Titus *et al.*, 2004).

Em sistemas aquosos os constituintes mais importantes são a água, o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas, eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema. As lacunas podem reagir com espécies adsorvidas, no entanto, normalmente são capturadas pela água ou grupos hidroxila superficiais, formando radicais hidroxila (OH•), normalmente retidos na superfície do catalisador, equações 23 e 24 (Ghaly *et al.*, 2001):



Conforme já mencionado, esses radicais são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas.

Adicionalmente, os elétrons na banda de condução reduzem o O₂ adsorvido formando radical superóxido (equação 25).



Desta forma reduz-se a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna. Além disso, o radical superóxido pode reagir com diversas espécies ou gerar radicais hidroxila. Alternativamente, os elétrons podem reagir com espécies oxidantes presentes no sistema.

Os fotocatalisadores mais empregados para estudos de fotocatalise heterogênea (TiO₂, ZnO) necessitam de radiação ultravioleta para sua ativação. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão, ou também através de radiação solar (Parra, 2001).

A literatura sobre métodos heterogêneos orientados para a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental é abundante (Parra *et al.*, 2002; Sarria *et al.*, 2004).

Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, sendo as mais reportadas:

(1) Tipo de Semicondutor: a escolha do tipo de catalisador envolve questões relacionadas a custos e eficiência. O semicondutor mais empregado é o TiO_2 (P-25 da Degussa) seguido pelo ZnO . Sendo que o ZnO além de ter menor área superficial que o TiO_2 ainda apresenta importante grau de solubilização no meio ácido (Parra, 2001).

(2) Dosagem do semicondutor: é um parâmetro importante que pode afetar a taxa de degradação (Parra, 2001). Os valores citados na literatura para o TiO_2 correspondem a concentrações de 0,1 a 5 g L^{-1} , dependendo da matriz e de características como geometria e modo de operação do fotoreator (Pera-Titus *et al.*, 2004).

(3) Concentração do efluente: para efluentes mais diluídos tem sido observado comportamento correspondente a reação de pseudo primeira ordem, para concentrações mais altas a taxa de reação é máxima e a reação é de zero ordem (Alaton *et al.*, 2002).

(4) pH, temperatura, força iônica: os processos de fotoreação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor (Cho *et al.*, 2002; Wiszniowski *et al.*, 2004);

(5) Inorgânicos: a presença de ânions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- e de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , exercem influencia sobre a taxa de degradação. O tipo de efeito e a magnitude de sua influência dependem de vários fatores inclusive do efluente (Wang *et al.*, 2005). Os íons carbonatos e cloretos retardam o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila (Cho *et al.*, 2004; Wiszniowski *et al.*, 2004; Pera-Titus *et al.*, 2004);

(6) Presença de oxigênio e outros agentes oxidantes: segundo Sarria e colaboradores (2002) as taxas de degradação fotoquímica de substratos orgânicos são maiores quando da adição de oxigênio ou de várias outras espécies oxidantes (peróxido de hidrogênio, por exemplo). A dependência da concentração de oxigênio pode ser explicada pela capacidade que o oxigênio molecular tem de retirar elétrons da BC suprimindo a recombinação elétron-lacuna (Sarria *et al.*, 2004).

(7) Fornecimento de radiação: cada semicondutor tem energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da BC para a BV (*E_{bandgap}*) e essa energia está associada a um comprimento de onda, conforme apresentado na Tabela 9. Por exemplo: para o semicondutor TiO₂, que absorve no ultravioleta próximo o comprimento de onda deve ser menor que <387 nm;

(8) Geração de produtos característicos de reação: algumas matrizes submetidas ao processo fotocatalítico acabam formando produtos resistentes ao tratamento impedindo assim, a mineralização completa do efluente. Cho e colaboradores (2002), evidenciaram a presença, em chorume de aterro sanitário, de substâncias resistentes a fotodegradação (siloxanas, entre outras).

Outra questão importante de ser ressaltada para o emprego do tratamento fotocatalítico em larga escala é o uso de fotocatalisadores na forma de suspensão, o que exige, ao final do processo, separação dos produtos da reação e o óxido.

Para resolver esta limitação do processo, estudos estão em andamento, principalmente baseados na imobilização dos fotocatalisadores em suportes diversos (vidro, sílica e metais) (Peralta-Zamora *et al.*, 1998; Bauer *et al.*, 1999; Rodrigues-Barreto, 2001). No entanto, a imobilização tem o inconveniente de reduzir a área disponível do fotocatalisador, reduzindo sua eficiência.

Dentro do contexto dos processos baseados na geração do radical hidroxila, a fotocatalise heterogênea além de ser uma técnica de caráter universal ainda apresenta grandes possibilidades de novos desenvolvimentos.

No caso de seu emprego para degradação de matrizes recalcitrantes, existem diversos relatos de aumento da biodegradabilidade o que a torna viável para ser utilizada como sistema de pré-tratamento de efluentes (Peralta-Zamora *et al.*, 1997; Andreozzi *et al.*, 1999; Yeber *et al.*, 1999; Parra *et al.*, 2000).

Uma alternativa interessante para evitar a etapa de separação de fases, no caso do emprego do TiO_2 , consiste na sua inclusão na etapa biológica subsequente, sem que isso represente risco para essa etapa de tratamento.

A literatura apresenta um número reduzido de estudos envolvendo fotocatalise heterogênea como alternativa para o tratamento do chorume. Na Tabela 10 são apresentados alguns estudos de degradação de chorume ou ácidos húmicos por fotocatalise heterogênea.

Tabela 10. Degradação de substratos (chorume e ácidos húmicos) através de processo de fotocatalise heterogênea.

REFERÊNCIA	MATRIZ	FOTOCATA-LISADOR	OBSERVAÇÕES
Bekbölet <i>et al.</i> , 1996	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 imobilizado	DQO ₀ = 1050 a 1800 mg L ⁻¹ . Remoção 70% COT após 5 h de irradiação (chorume diluído 5 vezes)
Cho <i>et al.</i> , 2002	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 em suspensão	DQO ₀ = 1500 mg L ⁻¹ , redução de 80% DQO com 12 h de irradiação.
Cho <i>et al.</i> , 2004	Chorume pré-tratado (biológico)	TiO_2 em suspensão	DQO ₀ = 700 – 840 mg L ⁻¹ , redução de 79% DQO, 88% DQO para 5 h e 10 horas de irradiação, respectivamente. Avaliaram a desativação.
Wiszniewski, <i>et al.</i> , 2004	AH(Aldrich) íons inorgânicos	+ TiO_2 em suspensão	Efluente simulando chorume (estudo da influência dos inorgânicos na degradação). Radiação solar.

2.4.5. Considerações Gerais Sobre as Novas Alternativas

As alternativas para tratamento do chorume baseadas em POAs e em processos com ozônio passou a ser considerada há menos de 10 anos e ainda possui um número reduzido de publicações. Maior destaque tem sido dado aos processos que empregam o ozônio como agente oxidante principal. Estes processos têm sido empregados como etapa de pré-tratamento ou como etapa intermediária, neste caso posterior a tratamentos convencionais (coagulação-floculação, por exemplo) (Rivas *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2004). Em geral, observa-se que a ozonização permite significativa redução na cor das amostras de chorume, porém pouca redução da carga orgânica, (representada, em geral, pelos parâmetros DQO e COD) (Silva, 2002; Wu *et al.*, 2004).

Alguns estudos relatam a aplicação isolada de processos eletroquímicos (Lin e Chang, 2000) e fotoeletroquímicos (Bertazzoli e Pelegrini, 2002; Tauchert e Zamora, 2004), fotocátalise heterogênea (Cho *et al.*, 2002; Cho *et al.*, 2004), Fenton (Yoon *et al.*, 1998; Kang e Hwang, 2000; Lopez *et al.*, 2004). Em todos esses trabalhos foi possível obter redução parcial da cor e da carga orgânica do chorume, no entanto, a continuidade do tratamento do efluente gerado não foi realizada.

2.5. PROCESSOS INTEGRADOS

Com o objetivo de remediar completamente os efluentes mais complexos, uma série de combinações envolvendo dois ou mais processos de tratamento estão sendo intensivamente estudada nos últimos anos (Scott e Ollis, 1995; Karrer *et al.*, 1997; Marco *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2000; Gogate *et al.*, 2004b). Os processos combinados tem sido aplicados para matrizes de diversas naturezas, com destaque para: herbicidas (Malato *et al.*, 2002; Sarria *et al.*, 2003; Parra, 2001), efluentes têxteis (Kunz, 1999; Moraes, 1999), efluentes de polpa e papel (Paiva, 1999, Amat *et al.*, 2005) e nitroaromáticos (Barreto-Rodrigues, 2005).

A proposta da integração entre Processos Oxidativos Avançados e processos biológicos, nesta ordem, está baseada na premissa que essas novas tecnologias possibilitam a eliminação ou transformação de produtos resistentes à biodegradação (refratários) em produtos com maior potencial de biodegradabilidade.

Quando o POA é empregado com etapa final, denominado polimento final, de um conjunto de um sistema de tratamento (exemplo; POA, biológico, POA) deve ser capaz de proporcionar alteração nos parâmetros físico-químicos e biológicos do efluente, de modo a fazê-lo compatível com os limites de descarga estabelecidos.

No entanto, a estratégia de acoplar tratamentos físico-químicos avançados com sistema biológico não é necessariamente uma solução universal. Para cada matriz devem ser realizados estudos visando sua caracterização química e biológica e para a aplicação dos processos devem ser avaliadas algumas condições mínimas.

2.5.1. Estratégia de Integração de POAs com Processos Biológicos

Inicialmente, interessa verificar se o efluente a ser tratado não é biodegradável, uma vez que para combinações biodegradáveis os tratamentos biológicos clássicos são mais econômicos (Parra, 2001).

Caso a opção escolhida seja pré-tratamento empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs) seguidos de processos biológicos, é importante considerar que os POAs, especialmente os que necessitam de radiação artificial, acabando tendo um custo elevado. Para a redução desses custos, estudos devem ser realizados no sentido de determinar o menor tempo necessário para que o fototratamento promova a redução de espécies recalcitrantes e melhore as condições de biodegradabilidade do efluente. Desta forma, o objetivo de redução da maior parte da carga orgânica passa a ser do sistema biológico estruturado como segunda etapa.

Para uma correta determinação do tempo ótimo de tratamento deve ser realizada uma análise do melhor conjunto custo-eficiência. Na planilha de custos será necessário considerar o fornecimento de agentes oxidantes, adequações de pH e, principalmente, consumo de energia.

Segundo Parra e colaboradores (2002) para os processos que empregam radiação artificial, o consumo de eletricidade representa aproximadamente 60% do custo operacional, o que condiciona o sistema a um menor tempo de tratamento possível e valoriza o desenvolvimento de opções de POAs não irradiados e do emprego de radiação solar.

O acompanhamento da transformação da matriz original não basta para poder adaptá-la a um tratamento biológico. É necessário avaliar se os produtos formados são compatíveis com o sistema biológico aplicado na seqüência.

2.5.2. Condições de compatibilidade

Segundo Parra (2001) as condições de compatibilidade, para a integração POAs com biológico, são verificadas através de análises da matriz que recebeu o tratamento, quanto a: (a) redução e/ou transformação de compostos biorecalcitrantes; (b) inibição de intermediários não-biodegradáveis; (c) ausência de reagentes empregados na primeira etapa (peróxido de hidrogênio, por exemplo) que possam comprometer o tratamento biológico.

Em efluentes de composição complexa a caracterização completa do efluente gerado demandaria um grande número de análises e ainda assim a interação de todas as substâncias presentes no efluente não estaria determinada com segurança. Para conhecer o efeito desse efluente sobre sistemas biológicos deve-se proceder à realização de ensaios de biodegradabilidade, estudos de toxicidade e de tratabilidade biológica (Scott e Ollis, 1995; Karrer *et al.*, 1997; Marco *et al.*, 1997).

2.5.2.1. Biodegradabilidade

Quando um composto orgânico ou um efluente é considerado biodegradável, entende-se que poderá ser transformado por microrganismos ou outros mecanismos biológicos, o que resultará em mudanças nas características e propriedades químicas originais. Nos últimos anos, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a investigação do parâmetro biodegradabilidade (Reuschenbach *et al.*, 2003).

A biodegradação de compostos químicos num ambiente natural ou num reator biológico pode ser classificada em primária, aeróbia final e aceitável:

(1) Biodegradação primária é a alteração estrutural (transformação) de um composto químico por microrganismos, tendo por resultado a perda das suas propriedades iniciais;

(2) Biodegradação aeróbia final é o nível de biodegradação alcançado quando um composto é totalmente degradado por microrganismos na presença de oxigênio, tendo por resultado, formação de dióxido de carbono, água e sais minerais (mineralização);

(3) Biodegradação aceitável é quando as características de recalcitrância e de toxicidade de compostos orgânicos são reduzidas.

Também são produtos dos processos de biodegradação a biomassa microbiana e os metabólitos orgânicos (Reuschenbach *et al.*, 2003).

Os testes de biodegradabilidade são fundamentados na avaliação da remoção de compostos orgânicos, medidos através de Carbono Orgânico Dissolvido (OECD 301A, 301E), da produção de dióxido de carbono (OECD 301B) e da determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (OECD 301C, APHA, 5220).

Segundo Pragma (1997) os testes podem ser divididos em três principais categorias: testes de biodegradabilidade imediata, testes de biodegradabilidade inerente e testes de simulação.

Os testes mais usados do ponto de vista prático são os de biodegradabilidade imediata. Estes são testes mais restritivos, oferecendo limitadas oportunidades para a biodegradação e aclimação do inoculo. Dois critérios mínimos são estabelecidos pela OECD 301, e citados por Strotmann e colaboradores (1999), para que um teste seja considerado de biodegradabilidade imediata. São estes: (a) emprego de inoculo não adaptado; (b) nível de remoção de COD maior que 70% ou produção de CO₂ maior que 60% do valor teórico, ou ainda, consumo de oxigênio maior que 60%, em tempos de, no máximo, 10 dias.

O teste de biodegradabilidade imediata mais empregado corresponde à Demanda Bioquímica de Oxigênio, realizado em 5 dias e em condições estabelecidas por diversas metodologias. O monitoramento pode ser realizado por meio de sistemas respirométricos (Oxítóp®, Sapromat®, Sistema Hatch, entre outros), que medem a produção de CO₂, além de outros sistemas convencionais (Sistema Winkler, por exemplo) em que o parâmetro monitorado é o teor de Oxigênio Dissolvido (OD) consumido no período do teste.

Em termos de biodegradabilidade de efluentes, a maior aplicação do parâmetro Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) está associada à obtenção da razão DBO/DQO, que permite estimar a fração da Demanda Química de Oxigênio que poderia ser metabolizada pelos microorganismos presentes em um sistema aeróbio, nas condições do teste de DBO.

Os testes respirométricos estão sendo cada vez mais utilizados para determinações de cinéticas de processos de degradação aeróbia, porque possibilitam a determinação de taxas de biodegradação em variados intervalos de tempo. Segundo Andreottola e colaboradores (2005) o teste que estima a Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) é de extrema simplicidade e de aplicação vastíssima. Alguns autores preferem classificar o teste de TCO, quando realizado em até 3 h, empregando biomassa não aclimatada, como sendo um teste de toxicidade (Archibald *et al.*, 2001; Shen *et al.*, 2003).

Se um efluente não é rapidamente biodegradável ele pode ter um potencial de biodegradabilidade, ou seja, ele pode ter uma biodegradabilidade inerente. Os testes que devem ser empregados para determinar este tipo de biodegradabilidade levam em consideração, principalmente, uma maior concentração de biomassa a ser fornecida e uma previsão de tempo maior para que a biodegradação possa ocorrer. O teste de Zahn Wellens (descrito em OECD 301 E, 1996) é o método mais empregado para a determinação de biodegradabilidade inerente.

2.5.2.2. Toxicidade

A toxicidade é a propriedade intrínseca de substâncias químicas de causar efeitos adversos a organismos quando este é exposto, durante um certo tempo, a determinadas concentrações de meios tóxicos (APHA, 1995).

Para a escolha do ensaio de toxicidade mais adequado, devem ser considerados os fatores: sensibilidade, distribuição geográfica, abundância, importância ecológica e relevância do organismo indicador para os propósitos do estudo a ser realizado. Os efeitos deletérios dos agentes tóxicos podem ser classificados em efeito agudo e efeito crônico, sendo:

(1) Efeito agudo é considerado como o ocasionado por um estímulo do agente tóxico, suficientemente capaz de induzir uma resposta em organismos vivos, após um curto período de exposição. O estímulo se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas. O efeito é letal, ou é representado por uma interrupção no desenvolvimento do organismo;

(2) Por sua vez, o efeito crônico se traduz pela resposta a um estímulo que continua por longo tempo, geralmente por períodos que podem abranger parte ou todo o ciclo de vida dos organismos (Reginato, 1998).

Na literatura a maior abrangência de testes de toxicidade é com relação ao lançamento de efluentes em meios naturais.

Com relação ao estudo de efluentes, normalmente compostos por uma mistura de substâncias, os testes de toxicidade permitem observar o efeito tóxico total do efluente, e ainda, permite estabelecer considerações sobre as possíveis interações entre seus componentes. Essas interações podem apresentar um efeito sinérgico (aumentando o potencial tóxico), antagônico (reduzindo o potencial tóxico) ou ainda, efeito aditivo (Sun *et al.*, 1994; Reginato, 1998).

No entanto na área de tratamento de efluentes, empregando estratégia de tratamentos seqüenciais, há necessidade de maior número de estudos de toxicidade do efluente especificamente em relação ao sistema biológico do qual ele passará a integrar (Parra, 2001).

Para lodos ativados alguns testes já vem sendo empregados e são denominados ensaios multi-espécies ou microcosmos, permitindo inclusive observação das interações entre as espécies estudadas (Reginato, 1998; Archibald *et al.*, 2001).

Dentre essas possibilidades o teste de toxicidade que está mais estabelecido é o que monitora a inibição da respiração, atividade essencial de bactérias aeróbias. Por isto, a inibição da respiração é um importante critério para avaliar o risco ecotoxicológico de substâncias químicas em águas e efluentes. O teste de inibição da respiração do lodo ativado (em curto intervalo de tempo) é uma ferramenta apropriada para determinação da toxicidade bacteriana de combinações químicas. O período de exposição recomendado por Andreottola e colaboradores (2005) está entre 30 e 180 min.

O teste de inibição de nitrificação, descrito por Jonsson e colaboradores (2001), envolve o efeito do tóxico na conversão de nitrogênio amoniacal em nitrato, via nitrito, através de dois grupos distintos de bactéria nitrificantes presentes em lodo ativado. Para o teste são monitoradas as alterações nas concentrações de nitrogênio.

Recentemente, outras metodologias têm sido propostas, dentre as quais o teste de Adenosina trifosfato (ATP) luminescente, determinação *in vivo* da inibição da L-alanina-aminopeptidase (Dalzell *et al.*, 2002).

Além desses testes que já estão bem estabelecidos diversos outros indicativos de toxicidade podem ser empregados, tendo como base efeitos dos efluentes sobre os organismos presentes no lodo ativado. Sendo alguns exemplos:

(1) Crescimento da biomassa: a adição de substrato tóxico resulta numa diminuição da capacidade metabólica da biomassa, ou seja, o crescimento do lodo é inferior ao daquele que recebeu como fonte de alimento um substrato não tóxico (Jenkins *et al.*, 1993; Bitton 1999). Uma das formas de fazer este tipo de avaliação é com determinações de sólidos suspensos totais;

(2) Avaliação da condição de sedimentabilidade do lodo ativado (observação da floculação, determinação de IVL) e,

(3) Acompanhamento do desaparecimento de espécies sensíveis a cargas tóxicas o que pode ser feito através de microscopia ótica.

2.5.2.3. Tratabilidade biológica

A tratabilidade biológica pode ser determinada colocando o efluente a ser testado em condições de tratamento semelhantes a aquelas encontradas em maior escala. A grande diferença entre um estudo de biodegradabilidade e um de tratabilidade biológica é que neste último a biomassa deve ser aclimatada. Os parâmetros avaliados são os mesmos empregados para medir eficiência em uma estação de tratamento (remoção de DQO, de DBO, de COD) e a avaliação é realizada de forma comparativa com substratos padrão. Sistemas em bancada são empregados para estas finalidades, podendo ser de biomassa suspensa ou com biomassa aderida.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliação da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos, para a remediação de chorume de aterro sanitário.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Implementar metodologias analíticas orientadas à caracterização das amostras de chorume e ao controle dos processos de degradação;
2. Coletar e caracterizar amostras de chorume;
3. Otimizar técnicas e processos de tratamento envolvendo Processos Oxidativos Avançados (ozonização, fotocatalise heterogênea, sistema UV/H₂O₂, processos Fenton e foto-Fenton);
4. Realizar estudos de degradação de amostras de chorume;
5. Avaliar a eficiência dos processos aplicados em termos de seu efeito sobre a biodegradabilidade e a toxicidade do chorume;
6. Estudar a integração dos Processos Oxidativos Avançados selecionados com Sistema Biológico de Tratamento (Lodos Ativados), em escala de bancada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E MATERIAIS

Peróxido de Hidrogênio foi utilizado em solução aquosa a 15% (m/m), preparada a partir de solução estoque (58% m/m, Peróxidos do Brasil). Quando necessário, a concentração das soluções foi determinada por volumetria permanganométrica (Rodrigues-Barreto, 2001).

Oxigênio de grau comercial foi procedente da empresa White Martins. Dióxido de titânio (TiO_2 , Degussa P25), óxido de Zinco (ZnO , Merse) e foram utilizados como recebidos. Outros reagentes (ácidos, bases, sais e solventes) foram de grau analítico (PA).

4.2. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHORUME

Todos os estudos envolveram amostras de chorume obtidas no Aterro Sanitário da Caximba, Município de Curitiba. A Figura 13 apresenta o ponto de coleta junto à vala de saída do conjunto de células mais antigas.

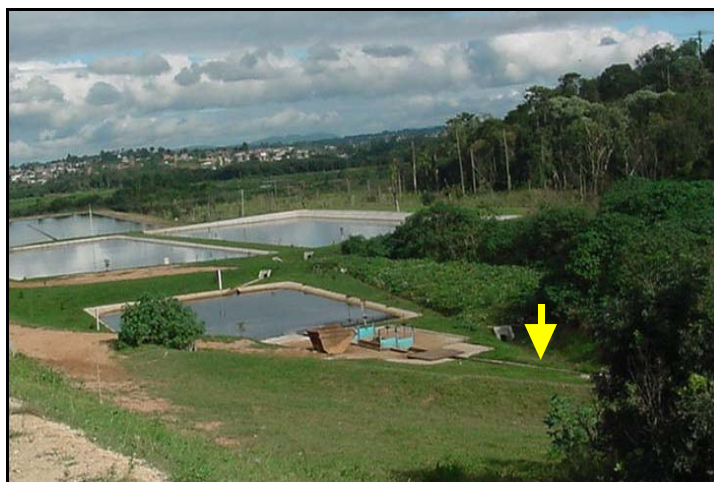


Figura 13. Local de coleta de chorume proveniente de células antigas do Aterro Sanitário da Caximba (chorume estabilizado) empregado nos estudos de tratabilidade. Fotografado em 28 de abril de 2004.

As amostras foram coletadas com auxílio de balde e estocadas em recipientes de polietileno. Após cada coleta as amostras foram caracterizadas e armazenadas em refrigerador (temperatura de 4°C). Para serem empregadas nos estudos de tratamento, as amostras sempre foram aclimatadas ao ambiente.

4.3. COLETA E MANUTENÇÃO DO LODO ATIVADO

Amostras de lodo ativado foram coletadas na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE-Belém), no Município de Curitiba. As coletas eram realizadas no tanque de aeração, especificamente no local de retorno do lodo. Esse tipo de amostra de lodo ativado recebe a denominação de licor misto.

As coletas foram realizadas pelos operadores da estação e o lodo era colocado em bombonas plásticas, sendo imediatamente transportado até o laboratório e submetido ao processo de aeração. Antes de ser empregado em qualquer processo, o lodo permanecia sob aeração por aproximadamente 24 horas.

4.4. ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME

As amostras empregadas nos estudos iniciais foram caracterizadas quanto aos parâmetros pH, DQO, DBO₅ e espectroscopia UV-Visível (190-820 nm).

As amostras de chorume coletadas para serem submetidas aos estudos de tratamento foram caracterizadas de forma mais ampla, incluindo também os parâmetros carbono orgânico dissolvido (COD), alcalinidade a CaCO₃, nitrogênio amoniacal, nitrogênio Kjeldhal total, fósforo total, cloreto, sólidos totais, metais (cromo, cobre, cádmio, chumbo, alumínio, níquel, zinco, magnésio e ferro), inorgânicos (cálcio, sódio, potássio, bário, estrôncio e manganês) e distribuição de massa molar aparente.

4.5. TRATAMENTO DO CHORUME

A estratégia geral empregada para o desenvolvimento deste projeto pode ser observada na Figura 14.

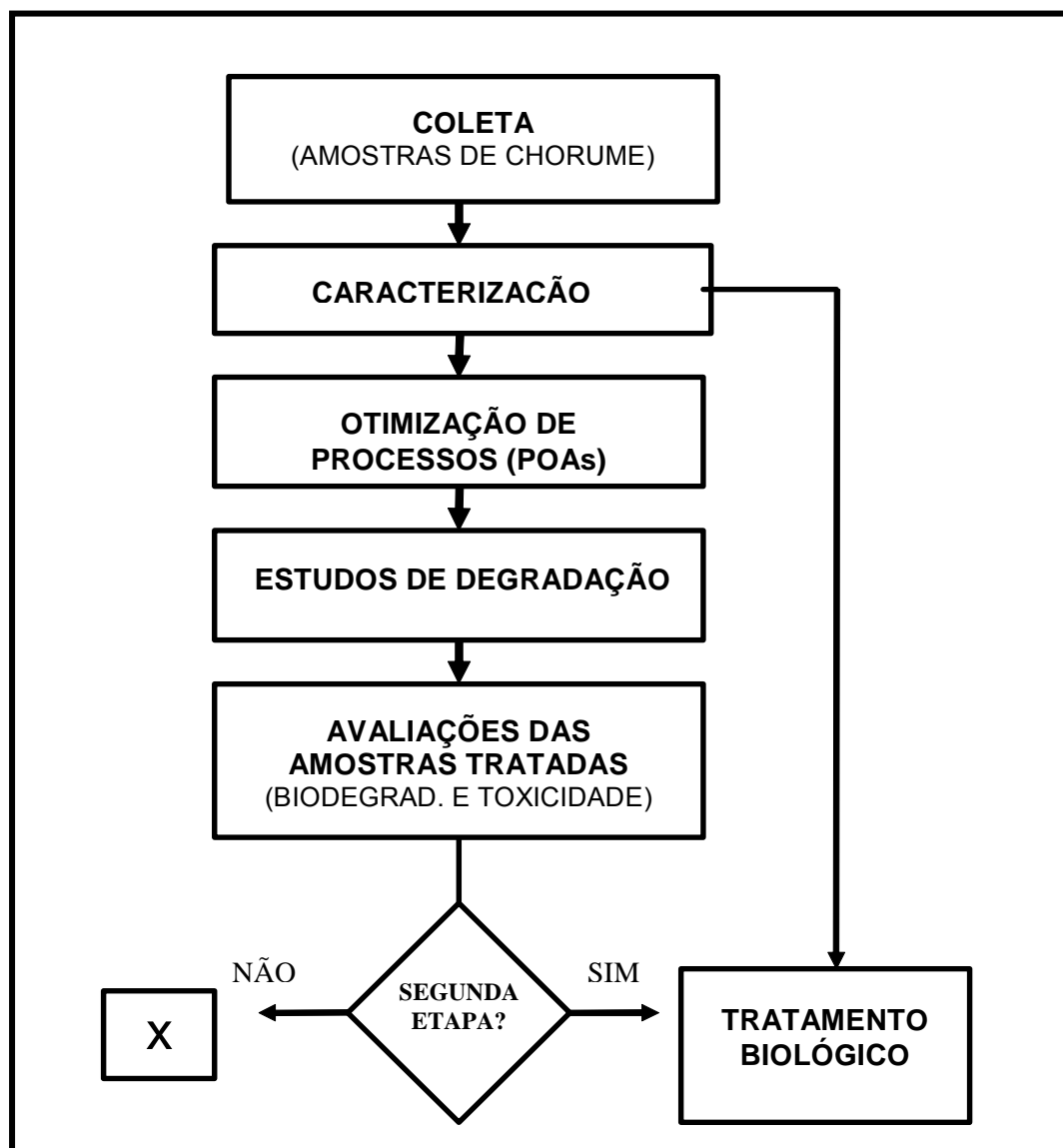


Figura 14. Representação esquemática do procedimento experimental adotado para as amostras de chorume provenientes da parte mais antiga do Aterro (Fase I). Os POAs otimizados (1ª Etapa) foram Processos de Ozonização, Processos Fenton e Foto-Fenton, Sistema UV/H₂O₂ e Fotocatálise Heterogênea. A 2ª Etapa corresponde ao Tratamento Biológico com Lodos Ativos.

4.5.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Para cada processo de tratamento aplicado, foram realizados estudos de otimização *via* sistema de planejamento fatorial de experimentos. Para a escolha das variáveis (pH, concentração de H₂O₂, concentração de íons Fe²⁺) e dos controles analíticos dos processos (redução de DQO, dentre outros) foram consideradas as características do efluente e a disponibilidade de instrumentação.

No intervalo de tempo escolhido, as alíquotas eram coletadas, filtradas em membrana milipore® 0,45 µm e submetidas ao controle analítico do processo.

Para os processos que empregavam peróxido de hidrogênio, um volume pré-determinado da amostra era coletado e o peróxido de hidrogênio residual era extinto, com o emprego de catalase. Em seguida, as amostras eram filtradas em membrana milipore® 0,45 µm e submetidas ao controle analítico.

A eficiência da remoção (η) do parâmetro avaliado (DQO, por exemplo), foi determinada de acordo com a equação 26.

$$\eta = \left[\frac{(C_i) - (C_f)}{(C_i)} \right] \cdot 100 \quad (\text{equação 26})$$

Onde: (C_i) é a concentração do parâmetro no efluente bruto (sem tratamento prévio) e (C_f) é a concentração do parâmetro no efluente tratado, em cada condição estabelecida.

4.5.1.1. Processos Fundamentados em Ozônio

O sistema de ozonização utilizado (em escala de bancada) foi descrito em trabalho anterior (Beleze, 2003). O sistema é composto por um gerador de ozônio que funciona com base no efeito corona. Para obter a alta voltagem necessária foi utilizado um transformador (7500 V, 30 mA). O ozônio produzido, juntamente com o gás O₂, são injetados na base de uma coluna de contato de vidro (volume útil de 200 mL). A liberação do gás ocorre gradativamente através de um dispersor de vidro sinterizado adaptado na base da coluna (Figura 15).

Para os processos O₃/UV a radiação ultravioleta era proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (tendo seu bulbo protetor substituído por um bulbo de quartzo), adaptada na parte superior da coluna de contato ozônio-efluente.

Procedimento utilizado: O sistema de ozonização era estabilizado durante 15 minutos, em seguida o fluxo de ozônio era direcionado à coluna de contato contendo a amostra em pH ajustado.

As variáveis otimizadas foram pH, vazão de oxigênio e concentração de peróxido de hidrogênio. O controle analítico foi realizado através de determinações de Demanda Química de Oxigênio e espectroscopia UV-Visível. Os ensaios de ozonização foram realizados na temperatura ambiente (22-28°C).

4.5.1.2. Fotocatálise Heterogênea (Sistemas UV/TiO₂ e UV/ZnO)

Foi utilizado o Reator convencional de bancada (120 mL de capacidade), equipado com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 16). A radiação ultravioleta era proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), imerso na solução por meio de um bulbo de quartzo. No reator pode ser adaptada uma pipeta para borbulhar oxigênio comercial com vazões entre 40 e 60 mL min⁻¹.

Inicialmente o pH do chorume era ajustado empregando H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) ou NaOH (1 mol L⁻¹). Esse efluente era colocado sob agitação magnética e o semicondutor era acrescentado. A agitação magnética era mantida por um período de 15 minutos para o TiO₂ e 30 minutos para o ZnO. A aeração era adaptada e tinha sua vazão ajustada. A lâmpada era adaptada no reator e ligada em seguida.

As variáveis otimizadas foram pH, concentração e tipo do semicondutor empregado e, para o controle analítico foram realizadas determinações de DQO e de espectroscopia UV-Visível.

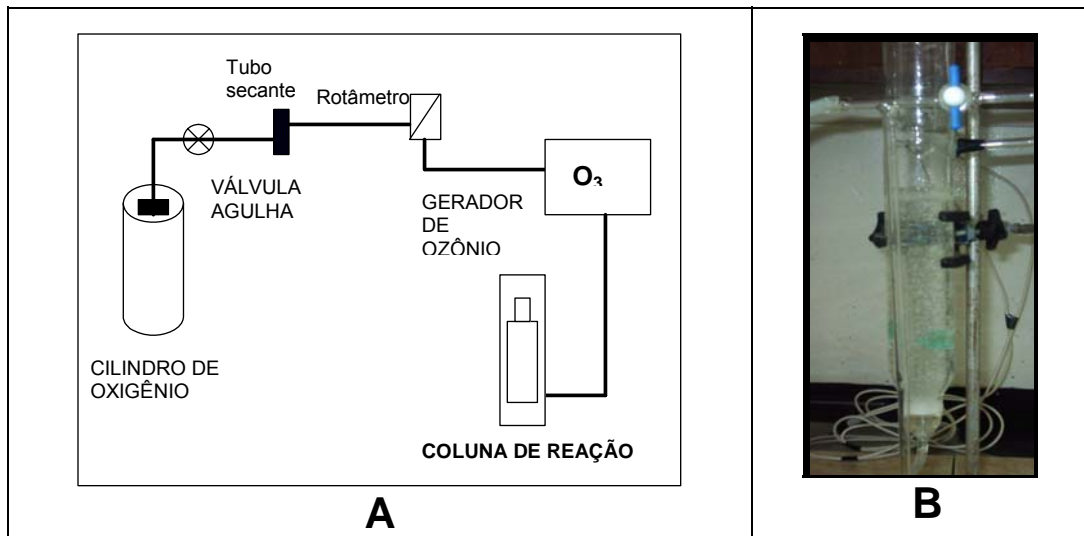


Figura 15. (A) Esquema da produção de ozônio (que emprega o Efeito Corona) e (B) fotografia da coluna de contato ozônio-efluente (volume útil de 200 mL).

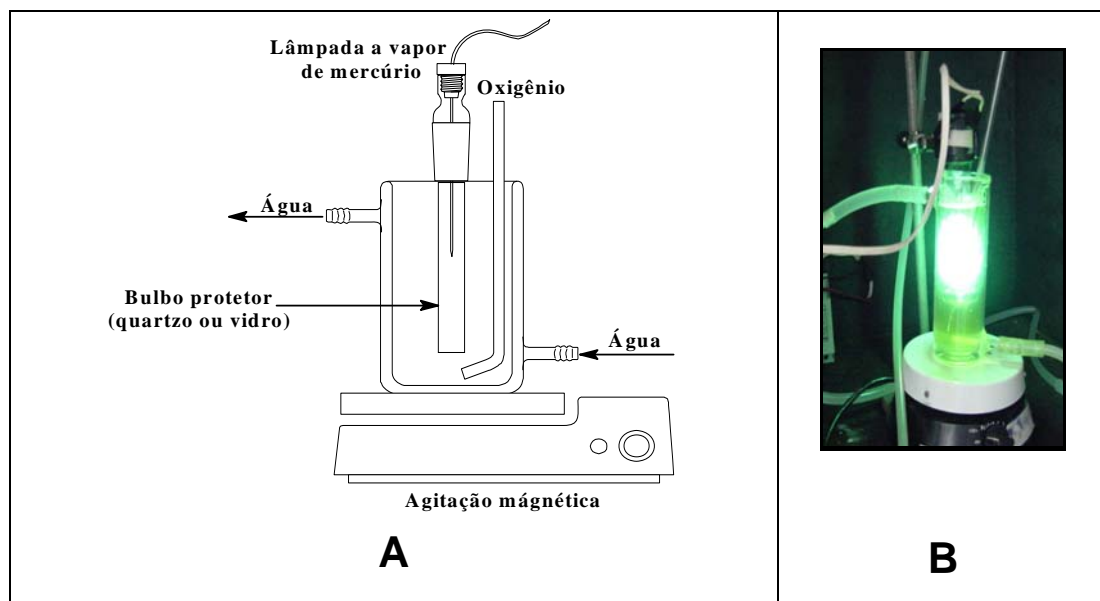


Figura 16. (A) Esquema do Reator Fotoquímico Convencional de 120 mL e (B) fotografia do Reator (durante tratamento do choro pelo processo foto-Fenton). Volume útil reator com lâmpada inserida igual a 120 mL.

4.5.1.3. Processos Fenton e foto-Fenton

Inicialmente o pH do chorume era ajustado lentamente empregando H_2SO_4 (3 mol L^{-1} ou 1 mol L^{-1}). O chorume era transferido para reator e colocado sob agitação magnética, o sulfato ferroso era adicionado. Em seguida, o peróxido de hidrogênio era acrescentado, lentamente, para minimizar o problema da formação de espuma.

As variáveis otimizadas, para os dois processos, foram pH da amostra, concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} (FeSO_4). O controle analítico foi realizado através de determinações de DQO e espectroscopia UV-Visível.

Para o processo Fenton (conduzido sob luz difusa) foi utilizado o Reator de bancada (120 mL), equipado com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 16), sem a adaptação da lâmpada.

Para a realização do processo foto-Fenton foi utilizado o mesmo tipo de reator onde era adaptada a lâmpada, conforme descrito em 4.5.1.2 e apresentado na Figura 16.

4.5.1.4. Sistema UV/ H_2O_2

Foi utilizado o Reator descrito em 4.5.1.2. nas mesmas condições que quando empregado para os processos irradiados (Figura 16).

Inicialmente o pH do chorume era ajustado empregando H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) ou NaOH (1 mol L^{-1}). Esse efluente era colocado sob agitação magnética e o peróxido de hidrogênio era acrescentado em gotas. A lâmpada era adaptada e, em seguida, ligada.

As variáveis otimizadas foram pH da amostra e concentração de H_2O_2 adicionado. Para o controle analítico foram realizadas determinações de DQO e de espectroscopia UV-Visível.

4.5.1.5. Estudos de degradação em tempos estendidos

Após determinação das condições experimentais de resposta máxima para cada sistema, foram conduzidos estudos de degradação em tempos estendidos (120 ou 180 minutos).

Durante os estudos de degradação, os parâmetros acompanhados foram pH, DQO, COD, espectroscopia UV-Visível, fenóis totais e peróxido residual (quando necessário).

Para os processos de fotocatalise heterogênea foram realizados também estudos com objetivo de avaliar a adsorção das amostras de chorume no semicondutor. Para os processos que empregaram aeração foram realizados estudos visando determinar a possível volatilização de compostos presentes nas amostras de chorume.

Em tempos selecionados, foram realizadas determinações de DBO_5 e calculados valores de DBO_5/DQO . Sendo que os processos e condições que proporcionaram aos efluentes valores de DBO_5/DQO maior ou igual a 0,3 foram considerados escolhidos para serem empregados na etapa de tratamento biológico.

4.5.1.6. Preparo e caracterização de chorume para a etapa de tratamento biológico

Definidos os tipos de tratamento que produziram amostras de chorume com condições de serem levadas para uma segunda etapa de tratamento, bem como suas condições de aplicação (tempo, concentração de oxidantes, entre outras), o processo de degradação foi repetido diversas vezes até perfazer volume de 1,5 a 2,0 litros de chorume pré-tratado.

Os sistemas empregados foram UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} e UV/ TiO_2 . A caracterização foi realizada empregando os parâmetros DQO, DBO_5 , razão DBO_5/DQO , espectroscopia UV-Visível, Nitrogênio Amoniaco, Nitrogênio Kjeldhal Total, Fósforo Total, Avaliação de Biodegradabilidade Imediata, Avaliação de Biodegradabilidade Inerente e Avaliação de Toxicidade com Lodo Ativado.

Amostras de chorume, sem tratamento prévio, também foram caracterizadas, e empregadas nas mesmas condições em todas as avaliações realizadas.

4.5.2. Tratamento Biológico

4.5.2.1. Aclimação do inóculo (lodo ativado)

Os experimentos foram realizados empregando reator cilíndrico de 3 litros de capacidade com quatro difusores de porcelana porosa adaptados em sua base, ligados a uma bomba de ar comprimido (tipo empregado em aquário).

Procedimentos empregados durante a aclimação:

1. Coleta do lodo e aeração por aproximadamente 24 h.
2. Decantação por 30 min. Se o sobrenadante não estivesse límpido, a aeração era prolongada por mais algumas horas até que em decantação de 30 minutos o sobrenadante estivesse límpido.
3. O inóculo era caracterizado através de determinações de Razão de Sedimentabilidade 30 min (RS_{30}), Sólidos Suspensos Totais (SST) e avaliações microscópicas.
4. A aeração era retomada e após obtenção dos resultados de SST era interrompida por 30 min para decantação do lodo. Após a decantação 20 a 30% do sobrenadante eram substituídos conforme programação do processo de aclimação do inóculo.
5. A cada 12 h a aeração era interrompida para sedimentação do lodo, e substituição de parte do sobrenadante por chorume, fonte de carbono (glucose) e nutriente sintético de acordo com programação (Tabela 11). A aeração era retomada. Após alguns minutos, eram verificados e ajustados, se necessário, o pH e o nível de aeração. Para o ajuste de pH era empregado ácido sulfúrico (1 mol L^{-1}) ou hidróxido de potássio (1 mol L^{-1}).
6. A cada 24 h eram retiradas alíquotas de lodo (mantendo a aeração ligada), SST e avaliações microscópicas. Desligada a aeração para determinação de RS_{30} .
7. Após a última substituição programada, o reator era aerado por 24 h. O lodo era caracterizado (RS_{30} , SST e observações microscópicas).
8. Aproximadamente 80% do sobrenadante era retirado e a biomassa de lodo decantado era dividida em 8 reatores para o início do processo de tratamento biológico.

Tabela 11. Esquema geral da programação para realização da aclimatação do inoculo (lodo ativado) com as amostras de chorume. Sendo: *Chorume MIX (chorume com DQO média de 2000 mg L⁻¹, formado por chorume bruto, chorume tratado pelo processo fotoquímico em estudo; **Efluente sintético (Fonte de carbono): glucose (DQO de 2000 mg L⁻¹) e nutrientes (P e N)).

PROGRA- MAÇÃO	SUBSTITUIÇÃO SOBRENADANTE	CHORUME MIX* (% SUBSTITUIÇÃO)	FONTE DE CARBONO** (% SUBSTITUIÇÃO)
Primeiro dia	1 ^a /2 ^a	20	80
Segundo dia	3 ^a /4 ^a	40	60
Terceiro dia	5 ^a /6 ^a	60	40
Quarto dia	7 ^a /8 ^a	80	20

4.5.2.2. Tratamento biológico (Reatores em Paralelo)

Para avaliação do efeito dos pré-tratamentos sobre as amostras de chorume os estudos envolvendo tratamento biológico foram realizados em paralelo (chorume bruto e chorume com pré-tratamento).

Um efluente sintético (Controle) preparado com 1 g L⁻¹ de glucose, 68 mg L⁻¹ de uréia e 17 mg L⁻¹ de K₂HPO₄ foi empregado em substituição ao chorume em experimentos paralelos.

Foram realizados experimentos de tratamento biológico, sendo que cada experimento empregou 6 ou 8 reatores (organizados em duplicatas) e foram avaliados três processos de tratamento fotoquímico (UV/H₂O₂, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea) e duas amostras de chorume I2 (coletada em 06/03/2003) e I3 (coletada em 28/04/2004), perfazendo um total de 6 experimentos (Tabela 12).

Cada experimento foi independente e envolveu as etapas de coleta, manutenção, aclimatação do lodo ativado e realização do tratamento biológico dos efluentes selecionados.

Os reatores eram preparados com biomassa aclimatada e seu conteúdo era caracterizado, através dos parâmetros sólidos suspensos e avaliação microbiológica, ligada a aeração dado início ao carregamento de cada reator. O efluente foi mantido nos reatores por até 72 h. Foram realizadas coletas para controle analítico a cada 12 h.

Tabela 12. Relação dos experimentos de tratabilidade biológica (com lodos ativados aclimatados previamente).

PRÉ-TRATAMENTO	CHORUME COLETADO EM	CHORUME PRÉ-TRATADO, TEMPO DE IRRADIAÇÃO UV	
Fotocatálise	06/03/2003	t = 60 min	t = 90 min
Heterogênea UV/TiO ₂	28/04/04	t = 60 min	t = 90 min
Sistema foto-Fenton	06/03/2003	t = 60 min	
	28/04/04	t = 60 min	
Sistema UV/H ₂ O ₂	06/03/2003	t = 60 min	
	28/04/04	t = 60 min	

O tratamento era realizado empregando um conjunto de reatores, mistura completa com biomassa suspensa (RBS), onde eram empregados 2 reatores para substrato controle; 2 para chorume bruto (sem pré-tratamento); 2 para chorume tratado pelos processos e condições em estudo (exemplo, UV/H₂O₂ 60 min) e 2 para receber chorume pré-tratado por outro processo ou por outra condição de tratamento (Figura 17).

Durante a realização de cada processo biológico eram realizadas determinações de pH e de OD (Oxigênio Dissolvido) a cada 12 h e esses parâmetros eram ajustados quando necessário.

A cada 24 h eram realizadas determinações dos valores dos parâmetros SST, RS₃₀, IVL. As análises microscópicas do lodo dos reatores foram realizadas também a cada 24 h. Determinações de DQO, Nitrogênio e Fósforo foram realizadas no início (tempo zero = após carga dos reatores) e no término de cada processo.

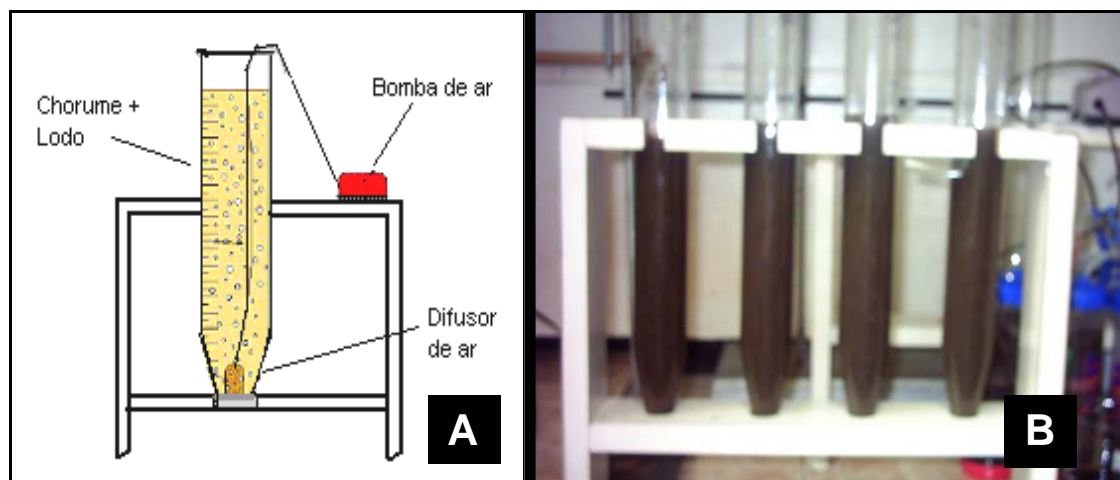


Figura 17. (A) Esquema ilustrativo e (B) fotografia de parte do conjunto de Reatores Biológicos empregados na Segunda Etapa de Tratamento.

4.6. METODOLOGIAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICAS.

4.6.1. Determinação de pH

O pH das amostras foi determinado através da leitura direta em potenciômetros Hanna (HI 9231) ou Quimis, ambos calibrados com tampões de pH 4,0 e 7,0.

4.6.2. Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (faixa espectral de 192 a 800 nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1100 (SCINCO) ou em espectrofotômetro HP 8452-A, utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho ótico. Água destilada foi empregada como referência.

Absorbância em 410 nm foi empregada neste estudo, de acordo com metodologia descrita por Thomas e colaboradores (1999), para avaliar a remoção da cor do chorume.

4.6.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da amostra por dicromato de potássio em meio fortemente ácido, a temperaturas elevadas e na presença de catalisador.

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão descrita em APHA (5220D, 1995). O procedimento consiste basicamente na digestão da amostra em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 50 e 900 mg L⁻¹, utilizando-se padrões de biftalato de potássio.

A metodologia foi validada empregando-se biftalato de potássio 300 mg L⁻¹ (Smith, 1997) e desvios de até 10% foram considerados aceitos nas triplicatas ensaiadas.

4.6.4. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a metabolização da matéria biodegradável por organismos vivos ou por suas enzimas, nas condições do ensaio.

As determinações foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos em APHA (5210B e 5210D, 1995).

O procedimento simplificado pode ser entendido através das seguintes etapas: a) determinação da DQO da semente (esgoto doméstico) e da amostra a ser analisada; b) em função dos resultados obtidos, considerou-se a necessidade de diluições da amostra e/ou do inoculo (semente). O pH da amostra foi corrigido para 7,1-7,3 com solução de H₂SO₄ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹; c) determinou-se o OD_i (inicial) presente nas amostras; d) as amostras similares foram incubadas (acondicionadas em frascos para DBO ou sistemas Oxitop) por 5 dias a 20 ± 1°C e ao abrigo da luz e v) determinou-se o OD_f (final) contido nas amostras.

A diferença do consumo de oxigênio nesse período, descontando o controle, é a medida da DBO em 5 dias (DBO₅) expressa como massa de oxigênio consumido por litro de amostra.

A equação 27 refere-se ao cálculo realizado quando empregados o sistema Winkler (método modificado pela azida) APHA (5210B, 1995).

$$\text{DBO}_5 (\text{mg L}^{-1}) = \frac{(\text{OD}_i - \text{Od}_f)}{\% (\text{diluição})} \times 100 \quad (\text{equação 27})$$

A metodologia aplicada para os testes foi validada com solução glucose-ácido glutâmico, conforme previsto na norma. Desvios de até 20% foram considerados aceitos nas triplicatas ensaiadas.

4.6.5. Carbono Orgânico Dissolvido Total, Carbono Inorgânico Dissolvido, Carbono Total

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado em oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO₂ por espectroscopia infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 0-500 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico (CI) a curva foi preparada com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre zero e 500 mg L⁻¹. O carbono total (CT) é calculado pela soma do carbono orgânico com o carbono inorgânico.

O limite de detecção inferior do método empregado foi de 2 mg L⁻¹ e o desvio médio estabelecido para análises de CO e CI foi de 2%.

Todas as amostras foram previamente filtradas através de membranas milipore® com diâmetro de poro igual a 0,45 µm de modo que se analisasse o teor de carbono orgânico dissolvido e de carbono inorgânico dissolvido.

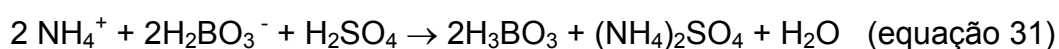
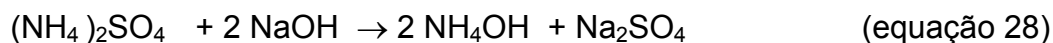
4.6.6. Nitrogênio Orgânico, Amoniacal e NKT

Utilizou-se o método Kjeldhal (Macro-Kjeldhal) para determinação do nitrogênio orgânico e do nitrogênio amoniacal presente no efluente.

O procedimento empregado foi o descrito em APHA (4500-NH₃, Método Titulométrico, 1995).

A amostra foi diluída, colocada em balão de destilação, seu pH foi ajustado para pH 9,5 com adição de tampão borato e gotas de NaOH 3 mol L⁻¹. O balão foi adaptado no sistema de destilação a quente. A amônia (NH₃) foi recebida em ácido bórico e titulada com ácido sulfúrico (equações 28-31).

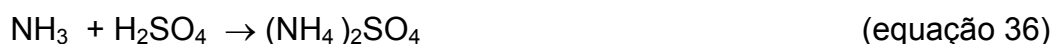
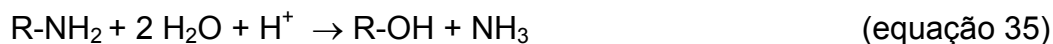
Etapa da Destilação:



Para a determinação de nitrogênio orgânico foi empregado o resíduo da determinação do N amoniacal, de acordo com APHA (4500-N_{org}, Método Macro-Kjeldhal, 1995).

No resíduo que permaneceu no balão foi acrescentado 50 mL de reagente de destilação (CuSO₄ em meio fortemente ácido). O frasco foi adaptado no sistema de exaustão e foi aquecido por 30 min após o desaparecimento das fumaças brancas. Nessa etapa, o líquido do balão está transparente ou levemente esverdeado. O processo de digestão está representado pelas equações 32 a 36.

Etapa da Digestão:



Após o resfriamento do frasco, é adicionada água destilada até completar 300 mL e acrescentado o reagente hidróxido de sódio com tiosulfato. O frasco de destilação é conectado e o nitrogênio é destilado em forma de N amoniacal, recebido em ácido bórico e titulado com H₂SO₄ (equações 28-31).

O NKT (Nitrogênio Kjeldhal Total) é determinado pela soma do nitrogênio amoniacal com o nitrogênio orgânico.

4.6.7. Fósforo Total

Inicialmente foi realizada a digestão da amostra empregando o método da digestão sulfúrico-nítrica de acordo com APHA (4500-P, B4, 1995).

Após digestão o fósforo total foi determinado pelo método do cloreto estanoso APHA (4500-P, D, 1995).

Em um volume de amostra de 100 mL (efluente diluído) era adicionado HNO_3 (5 mL) e HCl (2 mL). Essa amostra era então submetida ao aquecimento em chapa a (280-300°C) por 2 h ou até a redução do volume para 3 a 5 mL.

Concluído a etapa de digestão da amostra esta era resfriada, diluída até 80 mL com água destilada e neutralizada com NaOH (até coloração rosa ao indicador fenoftaleína). A coloração rosa era descorada com gotas de solução de ácido forte (preparada com 30 mL de H_2SO_4 concentrado em 60 mL de água e acrescentando 0,4 mL de ácido nítrico e diluindo para 100 mL). Era adicionado 4 mL do reagente de molibdato, sob intensa agitação, e em seguida, 10 gotas de cloreto estanoso e o volume da amostra era completado para 100 mL. Após 10 minutos, era realizada a leitura em comprimento de onda de 690 nm e comparado com a curva de calibração realizada anteriormente.

As faixa de determinação da técnica é de 0,02 a 1,5 mg L^{-1} para o espectrofotômetro empregado Shimadzu UV-1601PC e empregando cubeta de caminho ótico de 1 cm. O desvio padrão da determinação foi de 5%.

4.6.8. Alcalinidade

Alcalinidade é definida como sendo a capacidade de uma solução em neutralizar ácidos. O método utilizado foi o titulométrico APHA (2320 B, 1995).

Este método consiste na titulação potenciométrica da amostra com o emprego de uma solução padrão de ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}), até pH 4,5. O resultado foi expresso em miligramas de CaCO_3 por litro.

4.6.9. Cloretos

A determinação dos íons cloreto foi realizada conforme metodologia padrão APHA (4500B, 1995), que se baseia na reação dos íons cloreto com íons Ag^+ , empregando como solução indicadora o cromato de potássio. O limite inferior de detecção de cloretos através desta metodologia é de 20 mg L^{-1} . Para ensaios realizados em triplicata, o desvio médio foi de 10%.

4.6.10. Teor de Sólidos

Para a determinação do teor de sólidos totais, uma amostra de 50 mL do efluente foi transferida para uma cápsula de porcelana tarada, evaporada em banho-maria e seca em estufa ($103\text{-}105^\circ\text{C}$), até massa constante. Para a determinação do teor de sólido sedimentáveis, foi filtrado 200 mL do efluente, previamente homogeneizado, em papel filtro tarado. O conjunto precipitado + papel foi seco em estufa ($103\text{-}105^\circ\text{C}$), até massa constante. A determinação do teor de sólidos foi feita pela diferença de massa em relação ao volume de amostra (em mg L^{-1}). A determinação dos teores de sólidos dissolvidos foi realizada pela diferença entre sólidos totais e sólidos sedimentáveis.

4.6.11. Fenóis Totais

A determinação de espécies fenólicas durante a cinética de degradação foi realizada segundo método padrão APHA (5550B).

O método fundamenta-se na reação de óxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin Ciocalteau (ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico), em tampão carbonato-tartarato, com formação de um complexo com absorção máxima em 700 nm.

Fenol foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas lineares na faixa compreendida entre 0 e 60 mg L^{-1} . Para ensaios realizados em triplicata, o desvio médio foi de 8%.

4.6.12. Peróxido de Hidrogênio Residual

O teor de peróxido de hidrogênio foi determinado utilizando-se uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (Oliveira *et al.*, 2001; Nogueira *et al.*, 2005). Este procedimento é fundamentado na reação do peróxido de hidrogênio com vanadato de amônio (em meio ácido), com a conseqüente formação do cátion peroxovanádio que absorve radiação fortemente em 446 nm. Curvas de calibração foram elaboradas a partir de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L⁻¹. A metodologia apresentou um desvio padrão típico (para solução aquosa contendo peróxido) da ordem de 2%. As amostras de chorume foram diluídas 5 a 10 vezes para minimizar a interferência da coloração característica do efluente.

4.6.13. Distribuição da Massa Molar Aparente

A distribuição da massa molar aparente dos compostos presentes nos efluentes em análise foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (CETAE), usando-se uma coluna Ohpak SB-803 HQ. O volume da amostra (20 µL) foi eluído com água a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ por 20 min. Os padrões para calibração da coluna foram etilenoglicol (62 g mol⁻¹) e polímeros de polietilenoglicol (PEG) de massas molares conhecidas (300, 4000 e 35000 g mol⁻¹).

Os padrões foram aplicados na coluna nas mesmas condições da amostra. Os compostos foram detectados no detector UV SHIMADZU RID-6A (refratometria diferencial, $\lambda = 254$ e 290 nm). A determinação das massas molares dos principais componentes do efluente em estudo foi realizada através de interpolação dos tempos de retenção dos picos obtidos na curva de calibração mostrada na Figura 18.

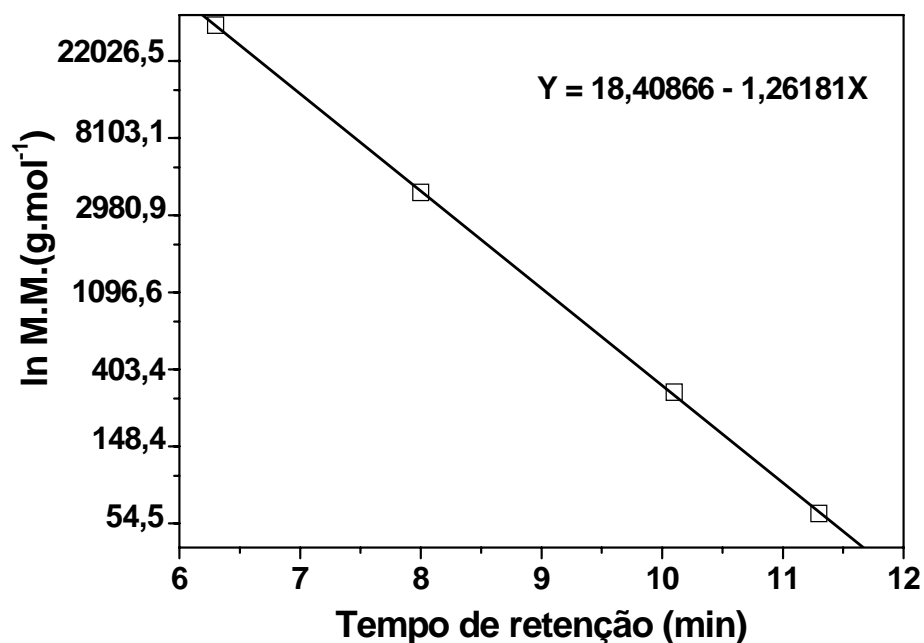


Figura 18. Curva de Calibração CETAE. Condições: Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo = 1 mL min⁻¹; Temperatura: 30°C, R=0,9998. Amostra (20 µL) eluída com água a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ por até 20 min. Padrões empregados na calibração da coluna: etilenoglicol (62 g mol⁻¹), polímeros de polietilenoglicol (PEG) com MM de 300, 4000 e 35000 g mol⁻¹.

4.7.14. Espectrometria de Absorção Atômica

As determinações de metais (Cr, Cd, Pb, Al, Ni, Zn, Mg e Fe) foram realizadas por Espectrometria de absorção atômica com detector de chama (Equipamento: Avanta GBC da UTFPR).

Preparo de amostras:

100 mL da amostra foi digerida em chapa de aquecimento (280-300°C) com 5 mL de HNO₃ e 5 mL de peróxido de hidrogênio (10 mg L⁻¹) até a completa eliminação de vapores (inicialmente escuros e brancos no final do processo).

Em seguida, a amostra foi resfriada e seu volume inicial foi restituído com água destilada. Foram acrescentados 5 mL de HNO₃ (50%) e a amostra foi recolocada em aquecimento (fervura por 1 h). Após resfriamento, a amostra foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 10 mL e teve seu volume completado.

Para cada metal a ser analisado foi preparada uma curva de calibração com padrões (Merck), na faixa compreendida entre 0 e 2,0 mg L⁻¹. O limite de detecção inferior do método mais restritivo (Al) foi de 0,1 mg L⁻¹. As análises foram realizadas em duplicata e foram aceitos desvios máximos de 5%.

4.7.15. Espectrometria de Emissão Atômica

Os inorgânicos Ca, Na, K, Sr, Mn, Ba, e B foram determinados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).

A análise de material inorgânico foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Materiais Refratários da FAENQUIL-SP (Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo).

Uma amostra de 0,2 g do efluente liofilizado foi calcinada a 800°C por 1,5 h. Em seguida, o resíduo calcinado foi diluído com água destilada, filtrado e seu volume foi ajustado para 100 mL. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de análise seqüencial de resolução média, modelo 3410, com MINI TOCHA. O intervalo útil de comprimentos de onda foi de 165 a 800 nm. O detector foi do tipo tubo fotomultiplicador Hamamatsu.

4.7.16. Sólidos Suspensos Totais (SST) do Lodo Ativado

Foram determinados para amostras de lodo ativado, empregando metodologia APHA (2540,D, 1995).

Alíquotas de 20 mL de lodo homogeneizadas foram filtradas a vácuo, fazendo uso de cadinho de Gooch porosidade nº 2, em seguida, secas por 1h a temperatura de 103-105° C. Para a determinação de SSV (sólidos suspensos voláteis), o valor de SST foi multiplicado por 0,7.

4.7.17. Razão de Sedimentabilidade do Lodo (RS₃₀)

Consiste na sedimentação simples do lodo por 30 minutos, realizado no próprio reator (metodologia descrita por Von Sperling, 1997). Após 30 min de sedimentação foram medidas as alturas da interface do sólido e a altura total ocupada pelo material dentro do reator e o valor de RS₃₀ calculado com o emprego da equação 37. Este método substitui o emprego do Cone de Imhoff, tendo como vantagem a facilidade de sua execução, para sistemas em escala de bancada.

$$RS_{30} = \frac{H_{30}}{H_0} \quad (\text{equação 37})$$

Onde:

H₃₀ = altura da interface do sólido no reator (cm), após a sedimentação (30 min) e H₀ = altura total do efluente no reator (cm), após a sedimentação (30 min).

4.7.18. Índice Volumétrico de Lodo (IVL)

O índice volumétrico de lodo determina o volume, em mL, que ocupa um grama de sólidos em suspensão, em termos de massa seca, após 30 min de sedimentação. Este parâmetro é muito empregado como um indicativo de quão compacto e sedimentável está o sistema de lodo ativado.

O IVL é determinado com os valores de RS₃₀ e SST, de acordo com a equação 38 (Von Sperling, 1997):

$$IVL \text{ (mL/ g)} = \frac{RS_{30} \text{ (mL/ L)}}{SST \text{ (g/L)}} \quad (\text{equação 38})$$

4.7.19. Razão de Biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

É determinada a partir dos valores de DBO e de DQO, avaliados tanto para o efluente bruto como para o efluente tratado, sendo que as determinações foram realizadas nas condições descritas nos métodos (4.7.3 e 4.7.4).

Para determinações de DBO as amostras não receberam a adição de catalase, apenas ajuste de pH.

4.7.20. Avaliação de Biodegradabilidade Imediata

A avaliação da biodegradabilidade imediata foi realizada através da verificação da fração rapidamente biodegradável dos substratos em teste. A determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) foi realizada de acordo com metodologia descrita por Ekama e colaboradores (1986). O acompanhamento dos valores de oxigênio dissolvido no lodo foi realizado com o emprego de um sensor de oxigênio dissolvido (sensor OD Schot®).

Os testes foram realizados em duplicata e o pH de cada amostra foi ajustado para 6,5-7,0. Os cálculos para preparo de cada experimento levaram em conta o volume de lodo e o volume de amostra a ser adicionado, prevendo relações de A/M (alimento/ microorganismos) de 0,1 a 0,2 (kg_{DQO} kg⁻¹_{SST} h⁻¹) e foram determinados através do emprego das equações 39 e 40.

$$V_T = V_L + V_A \quad (\text{equação 39})$$

$$A/M = V_A \cdot C_A / V_L \cdot C_L \quad (\text{equação 40})$$

Onde:

V_A : Volume de amostra (mL); V_L : Volume de lodo (mL);

V_T : Volume total (mL); C_A : DQO da amostra, (mg L⁻¹);

C_L : Sólidos Suspensos Totais do Lodo (SST) (mg L⁻¹);

A/M: relação alimento/microorganismos (kg_{DQO} kg⁻¹_{SST} h⁻¹)

Para os testes de TCO foi fixado o valor de $V_T = 120$ mL e a concentração de SST nos erlenmeyers foi mantida na faixa de 2 g L⁻¹.

O procedimento básico era a colocação do lodo em um erlenmeyer com suave agitação, proporcionado por uma barra magnética (Figura 19). O lodo era aerado até atingir o nível de saturação (OD 8-9 mg L⁻¹) por alguns minutos.

Em seguida, o efluente era adicionado com o emprego de uma seringa e a aeração era desligada e o declínio de OD era monitorado com o emprego do sensor de OD sendo anotados valores a cada minuto, até que a concentração de OD atingisse valores inferiores a 2 mg L⁻¹. Os ensaios tiveram duração média de 30 minutos.

O valor da taxa de consumo de oxigênio (TCO) foi determinado pelo coeficiente angular da reta obtida por regressão linear, com os dados plotados da concentração de OD pelo tempo.

O valor da TCO foi expresso em mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ e para a determinação da taxa de consumo de oxigênio específica (TCO_E), o valor TCO foi dividido pela concentração de SST presente no sistema, e a TCO_E é expressa em mg O₂ g⁻¹ SST h⁻¹.

Para cada conjunto de experimentos, realizados no mesmo dia, foi determinado a taxa de consumo de oxigênio de uma prova em branco (somente o lodo). O valor determinado para este controle foi considerado como sendo a TCO da respiração endógena do lodo (oxidação do material celular). Para a determinação da TCO de cada amostra foi subtraído a TCO da respiração endógena.

4.7.21. Avaliação de Biodegradabilidade Inerente

A determinação da biodegradabilidade inerente foi fundamentada na metodologia de Zahn Wellens, descrita em OECD 302B (1996). Foram utilizados reatores, com aeração proporcionada por placas de pedra porosa colocadas na parte inferior de cada reator, de forma a proporcionar aeração e turbulência em todo o conteúdo do reator (Figura 20). As condições gerais para a execução dos testes estão descritas na Tabela 13.

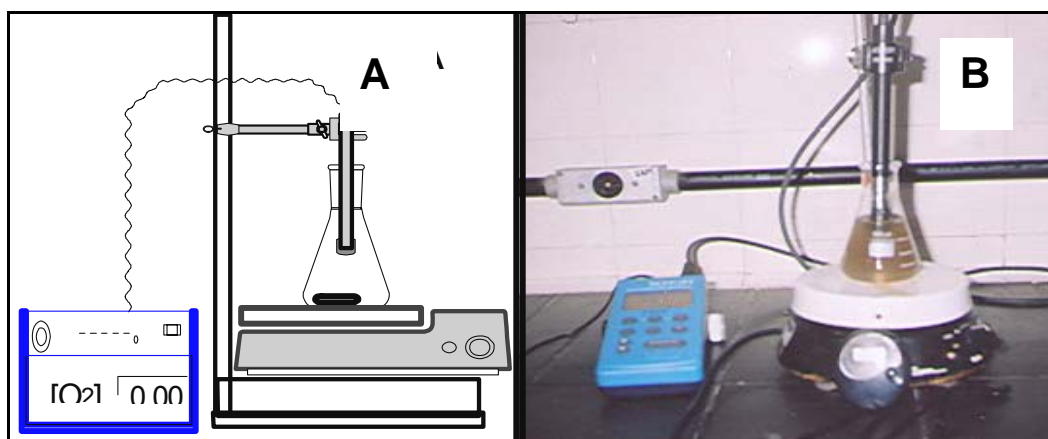


Figura 19. (A) Esquema e (B) fotografia do sistema utilizado no teste de Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO). O sistema emprega sensor de Oxigênio Dissolvido (OD marca Schot®), erlenmeyer, sistema para agitação magnética e cronômetro.

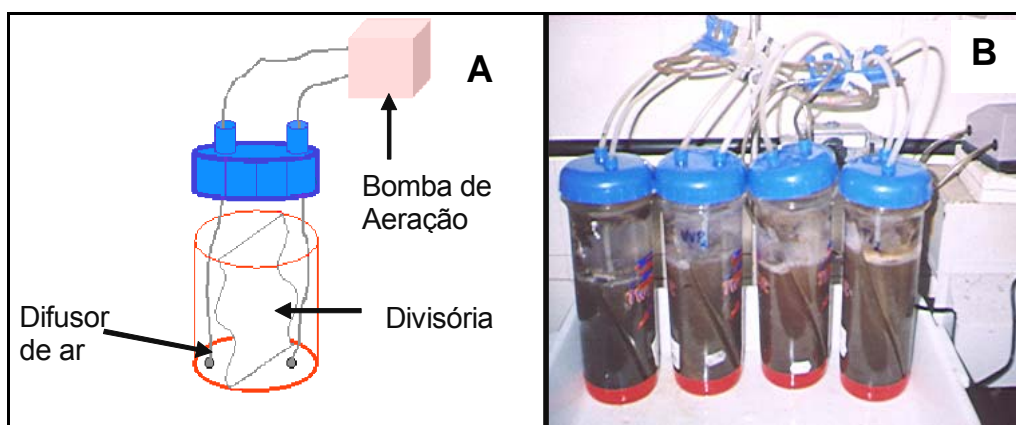


Figura 20. (A) Esquema e (B) fotografia do sistema utilizado nos testes de Biodegradabilidade Inerente. A aeração e a turbulência são proporcionadas por difusores de pedra porosa ligados a uma bomba de aquário de forma a manter o Oxigênio Dissolvido (OD) entre 2 e 6 mg L⁻¹.

Tabela 13. Condições gerais de avaliação da biodegradabilidade inerente dos efluentes.

CONDIÇÕES GERAIS (BIODEGRADABILIDADE INERENTE)	MÉTODO OECD 302B (1996)	ADOTADAS NESTE TRABALHO
COD(carbono orgânico dissolvido)	De 100 a 400 mg .L ⁻¹	225 a 320 mg.L ⁻¹
Incubação	20-25°C	25 +/- 5°C
Duração do ensaio		
Biodegradabilidade Total	28 dias	28 dias
Biodegradabilidade Primária	< 28 dias	20 – 24 dias
Forma de homogeneização	agitação magnética ou mecânica	aeração (com difusores)
Aeração mínima	OD = 2 mg.L ⁻¹ de O ₂	OD entre 2 e 6 mg.L ⁻¹
Inoculo	0,2 a 1 g.L ⁻¹ em SSV	2,0 – 3,0 g L ⁻¹ * em SSV
Recipiente de teste	volume útil de 1 a 4 L	volume útil de 0, 5 L
Volume de amostragem	10mL	5 MI
Freqüência de amostragem	Diária	Cada dois dias
Controle de viabilidade da biomassa (lodo)	Dietilenoglicol + nutrientes	Dietilenoglicol + nutrientes

Preparo da biomassa (lodo): o lodo ativado coletado na ETE foi aerado por período de 24 h; o sobrenadante foi retirado e o lodo é alimentado com fonte de carbono (glucose) e com nutrientes. A aeração era retomada por mais 24 h. O lodo era decantado, retirado a maior parte do sobrenadante e determinada o valor dos sólidos suspensos.

O planejamento do experimento foi realizado com base nas equações 39 e 40, considerando determinações de COD (carbono orgânico dissolvido) das amostras a serem testadas. Os reatores receberam a biomassa de lodo as quais foram aeradas por 10 min e, em seguida, foi adicionado o efluente a ser tratado juntamente com nutrientes e micronutrientes (nas proporções da Tabela 13).

Foram realizados dois tipos de controle. Para o controle de capacidade de degradação imediata (aproximadamente 24 h) do inóculo foram preparados testes de forma similar onde o efluente foi substituído por glucose (como fonte de carbono). Para o controle de degradação ao longo de 8 a 12 dias o efluente foi substituído pelo dietilenoglicol. De acordo com a metodologia, para o teste ser considerado válido, a concentração de dietilenoglicol (determinada em COD ou DQO) deve sofrer redução acima de 90% de seu em 10 dias de teste.

A cada 24 h a aeração era interrompida por 30 min para verificação das condições dos difusores e para coleta das amostras. O restante do tempo a aeração era mantida. As alíquotas coletadas foram filtradas em membranas Millipore® 45 µm, acidificadas e mantidas em refrigeração até serem submetidas a análises de carbono orgânico dissolvido (COD).

4.7.22. Avaliação de Toxicidade Empregando Lodo Ativado

O princípio do método está relacionado com a inibição do crescimento da biomassa de lodo ativado sem aclimatação prévia (determinada em termos de sólidos suspensos totais), durante 24 h de tratamento. Os cálculos foram realizados com base nas equações 39 e 40 para que as relações A/M igual a 0,8; 0,4 e 0,2 ($\text{kg DQO kg}^{-1} \text{SSV d}^{-1}$). Essas relações representaram, para o chorume sem tratamento prévio (DQO igual a 550 mg L^{-1}) uma diluição de 40%, 20% e 10%, respectivamente. Para as amostras, de chorume pré-tratadas, foram empregados os mesmos valores de diluição.

Para a realização dos testes de toxicidade, a biomassa de lodo recebeu nutrientes (fonte de nitrogênio e de fósforo), e a aeração foi mantida durante o período de teste proporcionando um OD maior que 2 mg L^{-1} . Durante o período de teste as amostras foram mantidas sob luz difusa.

Para o mesmo conjunto de testes, foram realizadas duas análises microscópicas do lodo ativado, sendo a primeira antes da colocação do efluente (tempo zero) e a última após aproximadamente 3 h de teste.

4.7.23. Análises Microscópicas de Lodo Ativado

Foram utilizados Microscópio ótico STUDAL Lab e Microscópio Olympus com câmera fotográfica acoplada, lâminas, e lamínulas de preparo simples.

O procedimento consistiu em adicionar sob a lâmina 1 a 2 gotas de amostra de lodo homogeneizado e sobrepor a lamínula. A visualização da amostra foi realizada em cinco pontos bem distribuídos ao longo da lâmina, com aumento 100X e de 400X. Com essas observações eram identificados e registrados os aspectos representados nas Planilhas I e II (Tabelas 14 e 15), preparadas para otimizar o registro e análise das informações obtidas.

Tabela 14. Planilha I: Características dos flocos observados.

DATA:		HORÁRIO:				REATOR:				
Observações:										
FLOCOS (100x)										
Tamanho	PP		P		M		G		GG	
Forma	IR		AR		CO		LD		DI	
Abundância	0		1		2		3		4	
FILAMENTOSOS (100x)										
Como estão	FP		LF		DF		MI			
Abundância	A		B		C		D		E	

Os critérios adotados para avaliação dos flocos foram: (1) Quanto ao tamanho dos flocos: PP (pontual também denominado floco *pin point*) e os demais símbolos referem-se ao espaço ocupado em relação a área de visualização obtido com aumento de 100X. P: ocupa menos que 1/3; M: 1/3 a 2/3. G: mais que 2/3 e GG pode ser visto apenas uma parte do floco; (2) Quanto a forma dos flocos: IR: Irregular; AR: arredondado; CO: compacto; LD: levemente difuso; DI: difuso; (3) Quanto à abundância dos flocos: (0) Nenhum; (1) Poucos; (2) Intermediário; (3) Vários; (4) Abundantes.

Para os filamentosos: (1) Quanto à forma dos filamentosos em relação aos flocos: FP: fazendo parte do floco; LF: ligando os flocos; DF: dispersos no floco; MI: das três formas formando um misto; (2) Quanto à quantidade de filamentos: avaliada de acordo com classificação proposta por Jenkins e colaboradores (1993), onde A: nenhum; B: poucos; C: intermediário; D: vários; E: abundantes; F: excessivo.

Tabela 15. Planilha II: Protozoários e metazoários encontrados nos pontos de observação da lâmina contendo lodo ativado.

DATA:		HORÁRIO:		REATOR:	
Filo Protozoa:					
Classe ciliata (Ciliados livres)			Classe Ciliata (Ciliados fixos)		
<i>Paramecium sp.</i> (70 – 300 µm)*			<i>Epistylis sp.</i> (70 – 190 µm)		
<i>Aspidisca sp.</i> (35 – 40 µm)			<i>Vorticella sp.</i> (60 – 80 µm)		
<i>Uronema sp.</i> (25 – 50 µm)			<i>Opercularia sp.</i> (70 – 120 µm)		
<i>Coleps sp.</i> (40 – 70 µm)					
<i>Euplotes sp.</i> (50 – 70 µm)			Classe Sarcodina (Rizópodes) amebas e tecamebas		
<i>Colpidium sp.</i> (35 – 150 µm)			<i>Arcella sp.</i> (50 – 270 µm)		
			<i>Euglypha sp.</i> (30 – 100 µm)		
Classe Mastigophora (Flagelados)					
<i>Euglena sp.</i> (35 – 400 µm)					
Filo Metazoa					
Classe Rotífera (Rotíferos)			Classe Anelídea		
<i>Philodina sp.</i> (120 – 540 µm)			<i>Aeolosoma sp.</i> (1,5 – 4 mm)		
<i>Rotária sp.</i> (230 – 1600µm)			<i>Bartierchen sp.</i> (Tardígrades) (350 – 1200 µm)		
<i>Cephalodella sp.</i> (90 – 600 µm)					
			Classe Nematoda (Nematóide)		
			Nematóides (diversos)		

Os valores para tamanho (*) estão citados em BAYERISCHES (1999).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. COLETA E ESTUDOS PRÉVIOS DE CARACTERIZAÇÃO DE CHORUME

Com o objetivo de desenvolver as diversas metodologias analíticas utilizadas para caracterização da matriz em estudo e realizar testes preliminares de degradação, amostras de chorume começaram a ser coletadas em abril de 2002, no Aterro Sanitário da Caximba.

Nesta época, dois pontos de coleta foram estabelecidos. Um, para coleta de chorume proveniente das células mais antigas do aterro (Fase I) e outro, na descarga da lagoa facultativa, para coleta de chorume tratado (T). No final de julho de 2002, foram realizadas diversas alterações no gerenciamento do aterro, o que implicou, inclusive, na criação de uma ampliação denominada Fase II (descrita em 2.1.4). Neste ponto foram coletadas novas amostras de chorume, essas amostras apresentavam pH ácido e em princípio classificadas como chorume novo. A Tabela 16 apresenta a caracterização dessas amostras.

Tal como esperado, os resultados obtidos com os estudos de caracterização confirmaram as hipóteses que deram origem à presente proposta de trabalho. Dentre as mais importantes contam-se:

1. O elevado teor de matéria orgânica apresentado pelas amostras de chorume tratado, principalmente em termos de DQO, demonstra a baixa eficiência de remediação apresentada pela seqüência convencional de tratamento.

2. As amostras de chorume provenientes das células (do aterro sanitário) mais antigas apresentaram pH básico, menores valores de DQO, quando comparados com chorume de células mais novas, e razão de biodegradabilidade inferior a 0,22. Estes resultados confirmam as informações apresentadas na literatura especializada (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen *et al.*, 2002; Rivas *et al.*, 2004) que correlacionam estas características com chorume estabilizado (ou maduro), de reduzida biodegradabilidade.

3. Adicionalmente, a forte coloração marrom apresentada por estas amostras é um forte indicativo da presença de substâncias húmicas, o que representa mais um argumento de estabilização e reduzida biodegradabilidade.

4. As amostras coletadas na Fase II apresentaram pH ácido, elevados valores de DQO e razões de biodegradabilidade superiores a 0,3, características que se ajustam à definição de chorume novo, de maior biodegradabilidade.

Tabela 16. Caracterização preliminar das amostras de chorume coletadas no Aterro Sanitário da Caximba. Os valores de DQO e DBO₅ foram determinados em amostras diluídas 10 a 100 vezes e filtradas em membrana de 0,45 µm. (ND = não determinado).

LOCAL DE COLETA	COLETAS	pH	DQO (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO
Células Fase I (antigas) 1989 – 2002	16/04/02	8,3±0,1	5800±462	1320±158	0,22±0,05
	26/04/02	8,1±0,1	5451±265	960±102	0,18±0,06
	17/07/02	7,9±0,2	8600±469	1260±180	0,14±0,04
	25/09/02	8,1±0,1	5842±387	632±112	0,10±0,04
	08/10/02	8,3±0,1	5500±496	<20	0,00
Células Fase II Início: 23/07/02	25/09/02	5,9±0,1	18600±786	ND	ND
	08/10/02	6,5±0,1	23500±675	7280±130	0,31±0,05
Após lagoas de tratamento	16/04/02	7,5±0,1	5448±298	ND	ND
	26/04/02	7,3±0,1	3260±312	312±89	0,10±0,04
	17/07/02	7,9±0,2	4778±348	560±194	0,12±0,05

Considerando que o objetivo principal do trabalho consistiu em aplicar processos de tratamento que visam aumentar a biodegradabilidade da matriz em estudo, a escolha do tipo de chorume a ser empregado recaiu sobre o chorume proveniente das células mais antigas do aterro. Embora esta matriz pudesse sofrer alterações durante o período da realização dos estudos, estas alterações seriam menos intensas que as sofridas pelo chorume proveniente de células em operação.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CHORUME EMPREGADAS NOS TRATAMENTOS

Para os estudos de tratabilidade de chorume por processos isolados e integrados, foram empregadas amostras de chorume provenientes de coletas realizadas em 2002, 2003 e 2005, coletas estas realizadas sempre no mesmo ponto de amostragem.

Para facilitar a referência a cada tipo de amostra, elas receberam a denominação chorume I (fase I), sendo então I1 (coletado em 25/09/2002), I2 (coletado em 06/03/2003) e I3 (coletado em 28/04/04). Os resultados da caracterização destas amostras são apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17. Características das amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004. Os desvios apresentados correspondem a realização das determinações empregando duplicatas, exceto determinações de DQO que sempre foram realizadas em triplicata.

PARÂMETRO	I1 (2002)	I2 (2003)	I3 (2004)
pH	8,2±0,1	8,2±0,2	8,3±0,2
DQO (mg L ⁻¹)	5842,0±387	5300±312	5100±265
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	632,0±112	< 20	560±78
COD (mg L ⁻¹)	Não determinado	1183±12	1058±14,2
CT (mg L ⁻¹)	Não determinado	3065±35	2145±43,8
DBO ₅ /DQO	0,10±0,04	0,00	0,11
NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	716±42	836±21	734±16
NKT (mg L ⁻¹)	870,0±19	1342±54	1123±39
Fósforo (mg L ⁻¹)	3,56±0,04	5,42±0,06	6,56±0,07
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	3130,0±180	5710±180	5960±125
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	1180,0±112	895±60	1212±107
Cloretos (mg L ⁻¹)	2430,0±92	2760±63	2590±40
Turbidez (NTU)	392±20	430±10	536±16

As amostras, mesmo tendo sido coletadas com intervalos de 6 ou 12 meses, apresentaram similaridade nos valores determinados para pH, DQO e cloretos. Os valores de DBO_5 foram pequenos, proporcionando para as amostras I1 e I3 razões de biodegradabilidade em torno de 0,1, característico de chorume de adiantada fase de degradação. Embora tenham sido realizadas diversas tentativas para determinação da DBO_5 da amostra I2, o consumo de oxigênio dissolvido sempre esteve abaixo do limite de sensibilidade da técnica, sendo considerado DBO_5 menor que 20 mg L^{-1} .

Na análise dos resultados de DBO_5 , deve-se levar em conta que esse parâmetro nem sempre representa adequadamente a porção de material biodegradável, podendo em alguns casos representar valores subestimados, devido à alta toxicidade da matriz em estudo. Hufschmid e colaboradores (2003), por exemplo, consideram a existência de duas características fundamentais que podem alterar a avaliação de DBO em efluentes complexos:

(a) os casos em que a toxicidade inicial afeta de forma definitiva os microorganismos degradadores e,

(b) a situação onde inicialmente ocorre oxidação biológica de moléculas orgânicas, com geração de substâncias tóxicas que provocam inativação dos microorganismos e inibição do processo de degradação.

Em qualquer uma dessas hipóteses, um teste que avalia o consumo de oxigênio ou a produção de CO_2 dará como resposta um valor subestimado de biodegradabilidade. Embora as dificuldades para determinação de DBO_5 tenham sido importantes, outros antecedentes podem ser empregados para complementar à interpretação dos resultados. As amostras de chorume são provenientes de um grande conjunto de células do aterro sanitário que receberam resíduos sólidos durante 14 anos. Estudos realizados por diversos grupos de pesquisa, que acompanharam por anos o processo de degradação de resíduos sólidos em ambiente anaeróbio, esclarecem que as substâncias voláteis têm apresentado decréscimo ao longo do tempo, devido à volatilização e à formação de gases (Christensen *et al.*, 1998; Kjeldsen *et al.*, 2002).

As células do aterro funcionam como um grande reator biológico dentro do qual ocorrem processos de conversão da matéria orgânica. Como consequência, a porção biodegradável da matéria orgânica presente na mistura formada dentro do aterro necessariamente apresentará redução ao longo do tempo. A permanência de compostos de alta massa molar (MM) e outras substâncias refratárias tem sido relatada em todos os estudos de caracterização de chorume estabilizado (Milotti, *et al.*, 1987; Kang *et al.*, 2002).Dentre os parâmetros empregados para avaliação de efluentes líquidos grande destaque costuma ser dado para a determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Embora a DQO seja um parâmetro importante, suas limitações para caracterização de matéria orgânica em um efluente complexo (chorume, por exemplo) devem ser reconhecidas. A questão principal é que a DQO não mede apenas matéria orgânica passível de oxidação, englobando também uma grande variedade de inorgânicos, por exemplo, Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} .

A medida de carbono orgânico pode ser empregada como mais uma alternativa para caracterização do conteúdo orgânico de um efluente. No entanto, caso o objetivo seja o estabelecimento de relação entre as variáveis COD, DQO e DBO_5 estas relações só podem ser consideradas aceitáveis quando estabelecidas para cada tipo de efluente. Neste trabalho para as amostras I2 e I3 (Tabela 17), o conteúdo de carbono total (CT) correspondeu a 39 e 49% do valor da DQO, e o valor de carbono orgânico total (COT) correspondeu a 22 e 25% da DQO, resultados obtidos com o emprego das amostras conservadas (por até 07 dias) em 4°C.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura nos estudos realizados por Rivas e colaboradores (2004) os quais relatam a caracterização do chorume proveniente do aterro sanitário de Badajoz (Espanha) com 12 anos. Nesses estudos, as razões CT/DQO variaram entre 0,34 a 0,53 (34 a 53%) para um conjunto de 10 amostras (monitoradas de janeiro de 2001 a abril de 2003). Outros autores Cho e colaboradores (2002) caracterizaram chorume estabilizado, tendo encontrado valores de 269 a 428 mg L^{-1} de CT e DQO entre 1260 e 1673 mg L^{-1} , portanto, o CT representava em média 26% do valor encontrado para DQO.

Todas as amostras apresentaram valores elevados de Nitrogênio Kjeldhal e de nitrogênio amoniacal (Tabela 17). Os valores de nitrogênio amoniacal, determinados para as três amostras, estão condizentes com os citados na literatura, para chorume estabilizado (Christensen *et al.*, 2001; El Fadel *et al.*, 2002; Kjeldsen *et al.*, 2002). Quando o processo de degradação no aterro é mais prolongado, normalmente ocorre aumento da razão NKT/DQO, isto ocorre pela liberação de nitrogênio associado à matéria orgânica e pela degradação de matéria carbonácea (Im *et al.*, 2001).

O nitrogênio é considerado um poluente importante do chorume, principalmente em função dos diferentes estados de oxidação que pode assumir. Segundo Clement e Merlin (1995), um efluente que apresenta nitrogênio amoniacal em concentrações de 500 a 1000 mg L⁻¹, juntamente com valores de DQO acima de 2000 mg L⁻¹ e alta alcalinidade, é considerado como de difícil tratamento por processo biológico, principalmente devido a alta toxicidade do nitrogênio.

As amostras caracterizadas também apresentaram elevado teor de sólidos totais, concentração de cloretos na faixa de 2800 mg L⁻¹, alcalinidade (3000 a 60000 mg L⁻¹), valores considerados altos e indicativos de recalcitrância (Tabela 17). A presença de substâncias recalcitrantes em chorume proveniente de aterros velhos tem sido freqüentemente relatada na literatura (Silva, 2002; Rivas *et al.*, 2004). A alcalinidade de um efluente é atribuída à presença de sais de ácidos fracos (Smith, 1997). Em geral, chorume proveniente de células antigas de aterros apresentam altos valores de alcalinidade (Kjeldsen *et al.*, 2002; Tatsi *et al.*, 2002; Lopez *et al.*, 2004), tal como observado nas amostras pesquisadas.

Para avaliar a composição em termos de massa molar aparente, as amostras foram caracterizadas por cromatografia de exclusão molar (Figura 21).

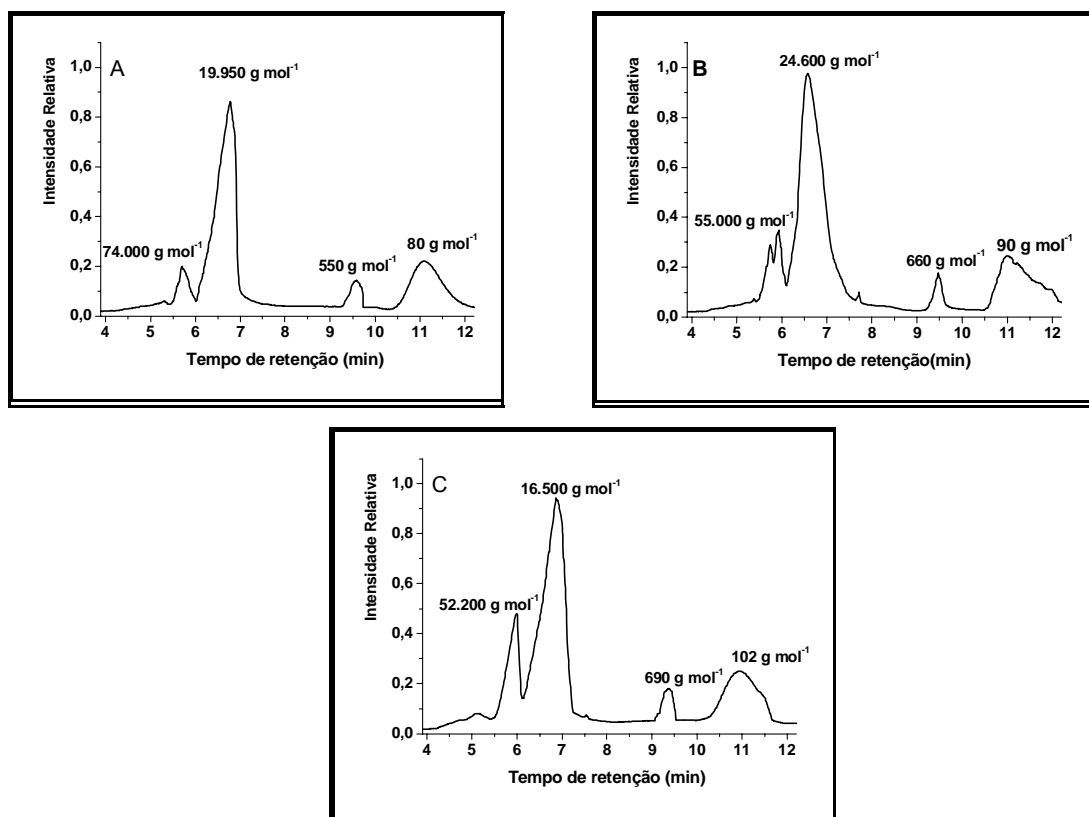


Figura 21. Distribuição de massa molar aparente das amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004: (A) amostra I1, (B) amostra I2, (C) amostra I3. Os valores de massa molar apresentados foram calculados para os principais picos dos cromatogramas.

A distribuição de massa molar dos compostos do efluente mostrou a presença de mais de 50% da área total do cromatograma em substâncias com massa molar aparente acima 10.000 g mol⁻¹. Estes resultados são concordantes com a literatura, que relaciona estes altos valores de massa molar com a contribuição de substâncias macromoleculares como lignina e ácidos húmicos (Milotti *et al.*, 1987; Kang *et al.*, 2002).

Vários investigadores (Christensen *et al.*, 1998; Kang *et al.*, 2002) indicam que as substâncias húmicas são um constituinte importante da matéria orgânica do chorume estabilizado. Substâncias Húmicas (SH) são macromoléculas de massa molecular intermediária (1000 g mol^{-1} , ácidos fúlvicos) ou elevada ($10.000 \text{ g mol}^{-1}$, ácidos húmicos). As substâncias húmicas contêm componentes alifáticos e aromáticos, sendo que grupamentos carboxílicos e fenólicos representam aproximadamente 60 a 90% dos grupos funcionais (Christensen *et al.*, 2001).

As amostras de chorume também foram caracterizadas com relação à presença dos metais cromo, cobre, cádmio, chumbo, alumínio, níquel, zinco, ferro e magnésio (Tabela 18), e de inorgânicos (Tabela 19).

Chorume proveniente de aterros sanitários de resíduos domésticos normalmente apresentam baixas concentrações de metais (Christensen *et al.*, 2001; Silva, 2002). Para as amostras caracterizadas, o pH básico implica que parte dos metais pode ter sido precipitada sob a forma de hidróxidos, permanecendo no aterro ou na parte inferior das canaletas, na forma de sedimentos.

Segundo Christensen e colaboradores (2001), amostras de chorume com pH básico apresentam concentrações elevadas de cálcio, ferro, magnésio, sódio e potássio. A alta concentração de cátions (Ca, Na, K, Mg) pode estar associada, por exemplo, com a dissolução de sais presentes no solo usado no recobrimento dos resíduos sólidos. No entanto, uma avaliação comparativa da concentração de inorgânicos (Tabelas 18 e 19) com os resultados apresentados em outros estudos é difícil de ser realizada, devido a diversos fatores relacionados, por exemplo, com o tipo de solo e o regime de chuvas.

Tabela 18. Resultados das análises de inorgânicos (metais) presentes nas amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004 (valores médios), determinados por espectrometria de absorção atômica.

PARÂMETRO (mg L⁻¹)	I1 (2002)	I2 (2003)	I3 (2004)
Cromo	0,43±0,02	0,28±0,02	0,45±0,02
Cobre	< 0,100	0,21±0,01	0,36±0,02
Cádmio	< 0,100	0,10±0,01	Não determinado
Chumbo	0,18±0,01	0,20±0,01	0,28±0,01
Alumínio	0,34±0,01	0,12±0,01	Não determinado
Níquel	< 0,100	0,87±0,02	1,43±0,04
Zinco	2,02±0,09	0,77±0,03	1,06±0,02
Ferro	5,99±0,11	6,42±0,08	13,12±0,07
Magnésio	8,27±0,18	11,48±0,21	9,37±0,15

Tabela 19. Resultados das análises de inorgânicos presentes nas amostras de chorume presentes nas amostras de chorume coletadas em 2002, 2003 e 2004, determinados por espectrometria de emissão.

PARÂMETRO (mg L⁻¹)	I2 (2003)	I3 (2004)
Cálcio	53,20	10,61
Sódio	1675,05	1512,01
Potássio	175,02	1480,32
Manganês	0,07	0,08
Estrôncio	0,75	0,19
Bário	0,24	3,59
Boro	1,84	2,05

5.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

5.3.1. Processos Fundamentados em Ozônio

5.3.1.1. Geração e medida de ozônio

Uma série de fatores influencia a quantidade e a concentração de ozônio gerada pelo ozonizador (Efeito Corona), entre outros: variação de temperatura, voltagem aplicada ao aparelho e fluxo de gás. Sendo o fluxo de oxigênio uma variável determinante para controle da produção de ozônio, foram realizados experimentos visando relacionar valores de vazão de gás oxigênio (permitidos pelo sistema em escala de bancada) com a quantidade de ozônio injetada na coluna de contato, em determinados intervalos de tempo.

Os valores de dose de ozônio foram determinados pelo método iodométrico APHA (2350, 1995). Para cada experimento um volume de 200 mL de solução aquosa de Iodeto de Potássio (KI 2%) foi ozonizado por tempos determinados. A vazão de entrada do gás (O_2) foi ajustada em dois níveis ($6 \pm 0,5$ e $8 \pm 0,5$ L h^{-1}), obtendo-se taxa de produção de O_3 de $0,10 (\pm 0,01)$ e $0,13 (\pm 0,01)$ g h^{-1} , respectivamente.

Para cada alteração da vazão de oxigênio foi observado um tempo de 15 minutos para que o equipamento estabilizasse e a coluna de contato pudesse ser adaptada. Os experimentos foram realizados em triplicata. Durante a realização dos experimentos a temperatura ambiente esteve entre 22 e 27°C. Para os dois níveis de vazão de oxigênio empregados foi observada uma reprodutibilidade entre 88 e 95% na produção de ozônio, ao longo de 60 min.

5.3.1. 2. Estudos de otimização do sistema O_3

A vazão de O_2 foi diretamente relacionada com a taxa de produção de ozônio pela descarga Corona. Então, foi estudado o efeito que o pH e a vazão de entrada de gás (O_2) teriam sobre a degradação do chorume. Foi empregado como ferramenta de análise de tendência um planejamento fatorial 2^2 .

Os níveis da variável pH foram escolhidos visando obter informações sobre a degradação quando a amostra estava com pH fracamente ácido (pH 6,1) com pH básico (pH 9,5), valores esses em torno do pH natural da amostra (pH 8,1). Os dois valores de vazão de O₂ (6 e 8 L h⁻¹) foram escolhidos levando-se em conta as limitações do equipamento. O parâmetro monitorado foi o perfil espectroscópico e os resultados são apresentados em termos da razão Abs/Abs₀ em 410 nm.

Através da realização de experimentos (Figura 22 A) foi verificada a tendência do sistema (quando as variáveis foram mudadas do limite inferior para o superior, a redução do parâmetro tornava-se mais significativa). Desta forma a melhor condição de trabalho, determinada pela maior redução de absorbância, está representada pela condição pH 9,5 e vazão de oxigênio de 8 L h⁻¹.

Um segundo planejamento foi desenvolvido com amostras com pH ajustados para valores de 9,5, 10,5 e 11,5 (Figura 22 B).

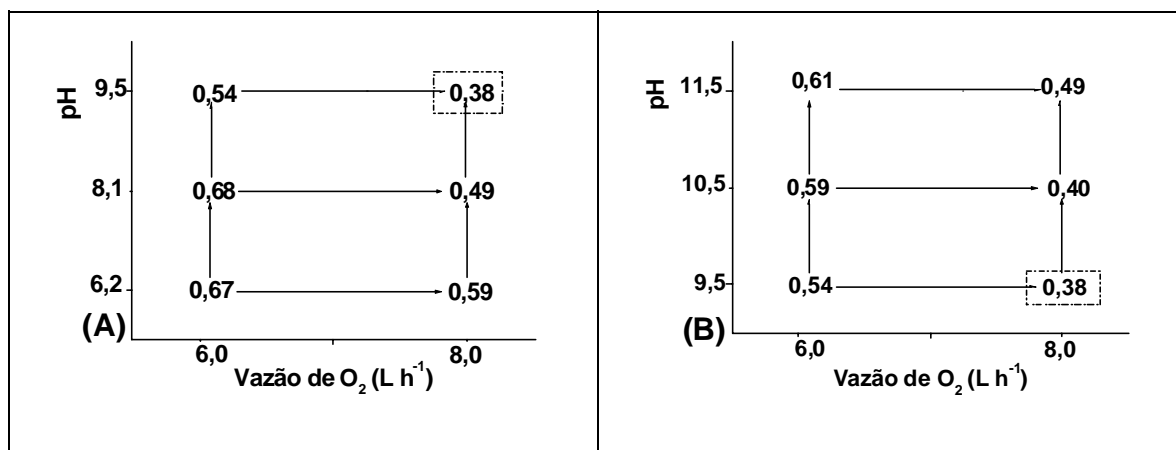


Figura 22. Interpretação geométrica da seqüência de planejamentos fatoriais 2² utilizados na otimização do sistema O₃. Variáveis otimizadas: pH, vazão de O₂. Volume da amostra: 200 mL, tempo de contato ozônio/chorume: 30 minutos. Resposta em Abs/Abs₀. Valores médios obtidos com duas determinações. (A) Amostras com pH ajustados para valores de 6,2, 8,1 e 9,5. (B) Amostras com pH ajustados para valores de 9,5, 10,5 e 11,5.

Embora o planejamento continuasse indicando maior redução do perfil espectroscópico para maiores valores de vazão de oxigênio (Figura 22 B), o aumento dos valores de pH não melhorou a redução de cor das amostras de chorume. A justificativa pode estar relacionada com a precipitação de alguns componentes do chorume em valores de pH superiores a 9,5, e esses sólidos acabavam se depositando sobre a membrana difusora de gás da coluna de contato, dificultando a transferência de massa.

As melhores condições para o processo empregando ozônio foram determinadas como sendo pH 9,5 e vazão de oxigênio de 8 L h⁻¹ (vazão máxima permitida pelo reator de ozônio em escala de bancada).

5.3.1. 3. Estudos de otimização do sistema O₃/UV

Dentre os processos fundamentados em ozônio, o processo combinado O₃/UV tem sido bastante explorado, principalmente em função do significativo aumento da capacidade de mineralização do efluente. A fotólise do ozônio em meio aquoso produz, dentre outros intermediários reativos, o H₂O₂, que por sua vez pode reagir com a radiação UV, ou com O₃, para formar quantidades adicionais de radical hidroxila (*OH).

As melhores condições para este processo foram estudadas através do emprego de um sistema univariado (Figura 23). A vazão de oxigênio foi mantida em 8 g L⁻¹ e o pH do chorume foi corrigido para 6,1, 8,1 e 9,5.

Diferente do esperado, o sistema estudado apresentou redução do parâmetro Abs/Abso (410 nm) semelhante ao obtido com tratamento da amostra apenas por ozônio. Além disso, os parâmetros avaliados foram pouco diferenciados para os três valores de pH testados.

Esse resultado pode ser justificado porque o tipo de coluna de contato ozônio-efluente empregada só possibilitava a adaptação da lâmpada na parte superior da coluna. Desta forma a eficiência quântica do processo UV ficava baixa, na ordem de 4,5.10⁻⁵ Einstein L⁻¹ s⁻¹, enquanto que o reator fotoquímico empregado nos demais processos (Figura 16) apresentava eficiência quântica de 2,16.10⁻³ Einstein L⁻¹ s⁻¹. As determinações de eficiência quântica foram realizadas com base em metodologia descrita em Rodrigues-Barreto (2001).

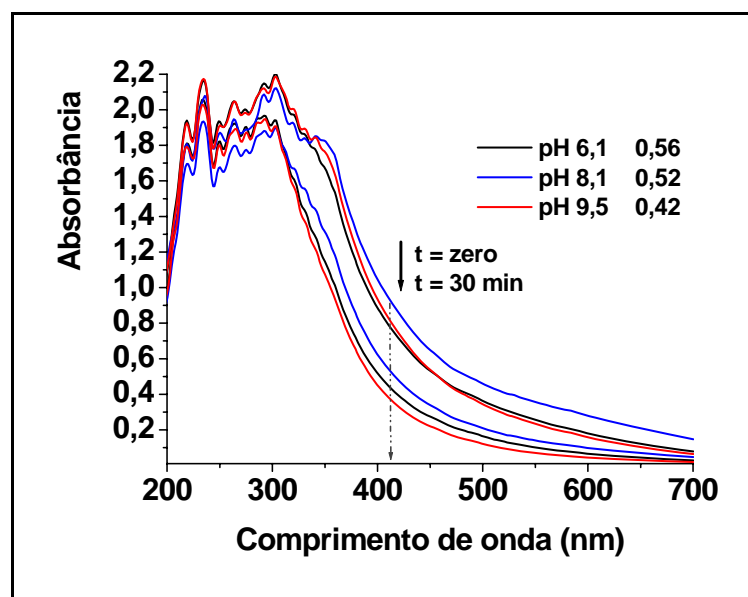


Figura 23. Espectro UV-Visível durante antes e após tratamento de 30 min por sistema O_3/UV . As razões Abs/Abs_0 (a 410 nm) obtidas foram 0,56; 0,58 e 0,42, para pH 6,1, 8,1 e 9,5, respectivamente.

5.3.1.4. Estudos de otimização do sistema $O_3/UV/H_2O_2$

Quando se trabalha com o processo combinado ($O_3/UV/H_2O_2$) a possibilidade que sua eficiência seja maior é justificada pela maior quantidade de radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) gerados no processo.

Para o sistema $O_3/UV/H_2O_2$ foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central (Figura 24). As variáveis ensaiadas foram pH da amostra e concentração de peróxido de hidrogênio adicionado, uma vez que o sistema proporcionava apenas uma possibilidade de adaptação da lâmpada de UV no topo da coluna.

Os resultados do primeiro planejamento fatorial (Figura 24 A) demonstraram que o sistema utilizado indicou diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração de peróxido e com a redução do pH. Um segundo planejamento 2^2 (Figura 24 B) foi realizado e, foi confirmado a concentração de 400 mg L^{-1} de H_2O_2 e o pH de 9,5, como sendo as variáveis que proporcionaram maior redução do parâmetro avaliado.

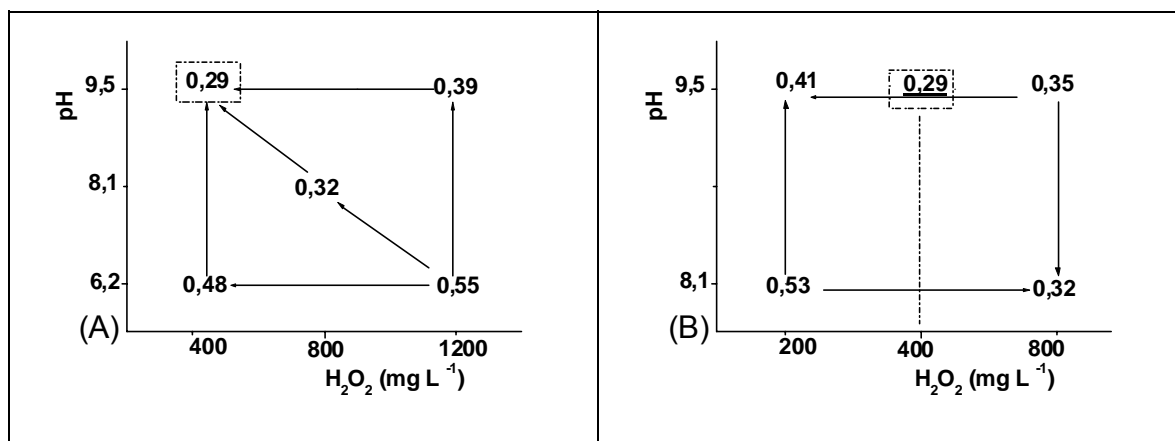


Figura 24. Interpretação geométrica da seqüência do planejamento fatorial empregado na otimização do sistema O₃/UV/H₂O₂. Volume de chorume: 200 mL, tempo de contato ozônio/chorume: 30 minutos. Resposta em Abs/Abs₀ (a 410 nm). (A) Planejamento Inicial 2² (com ponto central) (B) Ampliação do planejamento (2²) para valores de pH mais altos e para concentração de H₂O₂ entre 200 e 800 mg L⁻¹.

De acordo com a literatura, meio alcalino, adição de peróxido de hidrogênio e incidência de radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente de aumentar a degradação de um efluente (Wu *et al.*, 2004). No entanto, mesmo com a adição de peróxido de hidrogênio, os resultados demonstraram pequena melhoria do parâmetro avaliado (redução de Absorbância em 410 nm). Além disso, quando da adição de peróxido de hidrogênio havia a formação de grande quantidade de espuma na coluna de reação. De forma que foi considerado mais viável empregar o sistema apenas com ozônio para os estudos de degradação.

5.3.1.5. Estudos de degradação em condições otimizadas

O fato dos melhores resultados terem sido obtidos sempre em pH básico demonstra que a degradação ocorre preferencialmente por mecanismo indireto, mediado por radical hidroxila (Kunz, 1999). O radical hidroxila possui propriedades adequadas para atacar virtualmente todos os compostos orgânicos em uma reação 10⁶ a 10¹² vezes mais rápida que os oxidantes alternativos como O₃ (Domènech *et al.*, 2001).

Foram realizados estudos de degradação em tempos de até 180 minutos empregando amostras de chorume (I2 e I3) nas condições otimizadas, ou seja, pH 9,5 e vazão de oxigênio igual a 8 L h⁻¹ (Figura 25). Os parâmetros avaliados foram espectroscopia UV-Visível, DQO e COD.

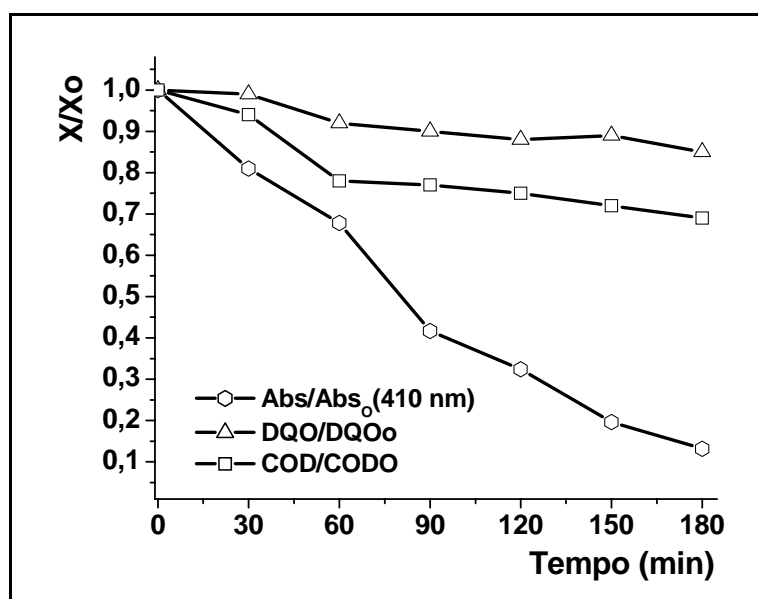


Figura 25. Evolução da degradação do chorume durante o processo de ozonização (pH 9,5; vazão de O₂: 8 L h⁻¹). X/X_0 representa as razões Abs/Abs₀(410 nm), DQO/DQO₀, COD/COD₀.

Embora a ozonização apresente uma boa descoloração das amostras testadas ao longo do tempo, os valores de remoção de matéria orgânica, expressos em DQO e COD, são baixos. As reduções de DQO obtidas foram 8 e 15%, para tratamentos de 60 e de 180 min, respectivamente. Enquanto que, a redução de COT atingiu 22 % em 60 min e 31% em 180 min.

Os resultados de redução de DQO e de COD foram semelhantes aos apresentados na literatura, onde diversos efluentes tratados por processos fundamentados em ozônio não tiveram eficiente remoção de DQO e de carbono orgânico (Kunz, 1999; Wu *et al.*, 2004; Bila *et al.*, 2005).

O tratamento com ozônio, mesmo em 180 min, proporcionou pequena redução (20 a 30%) da fração de massa molar acima de 10000 g mol^{-1} , o que implica em “pequena” modificação na matriz.

Determinações de DBO_5 foram realizadas para os tempos de tratamento 60, 90, 120 e 180 min, resultando nos valores 325 ± 60 , 230 ± 40 , 416 ± 73 e $512 \pm 102 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Devido à baixa redução do parâmetro DQO, o cálculo das razões de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) ficaram na faixa de 0,10 em todos os casos.

Os processos fundamentados em ozônio não foram escolhidos para a segunda etapa de tratamento por apresentarem pequena redução de DQO e razões DBO_5/DQO entre 0,05 e 0,13. De acordo com estudos realizados por Scott e Ollis (1995), Marco e colaboradores (1997), Parra e colaboradores (2002), um efluente para apresentar um limiar de biodegradabilidade, deve apresentar razões de biodegradabilidade maior ou igual a 0,3.

5.3.2. Fotocatálise Heterogênea

5.3.2.1. Estudos de Otimizações para o sistema UV/ZnO

Estudos de otimização objetivando a determinação de parâmetros operacionais de importância foram conduzidos, *via* sistema de planejamento fatorial de experimentos. As variáveis (concentração de semicondutor e pH da amostra) foram estudadas em dois níveis (2^2) com um ponto central (Tabela 20).

No planejamento correspondente ao semicondutor ZnO, os efeitos calculados para pH e concentração correspondem a $10,6 \pm 1,3$ e a $14,1 \pm 1,3$, respectivamente. Esses efeitos indicam que quando estas variáveis são mudadas do limite inferior para o limite superior, a eficiência da degradação é ampliada. O efeito combinado pH x [ZnO] indicou baixa correlação entre as variáveis, o que permitiu a continuidade do processo de otimização com alteração de apenas uma das variáveis.

Tabela 20. Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central, Sistema (UV/ZnO).
Aeração (45 mL min^{-1}). Respostas: Redução da DQO solúvel (%)

Variável			Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
pH			$6,1 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$
Concentração: ZnO (g L^{-1})			0,10	0,30	0,50
Ensaio	pH	Conc.	Redução da DQO solúvel (%)		
01	-	-	$14,1 \pm 1,1$		
02	+	-	$22,8 \pm 1,9$		
03	-	+	$26,2 \pm 2,3$		
04	+	+	$38,8 \pm 2,9$		
05 A	•	•	$36,2 \pm 3,4$		
05 B	•	•	$34,9 \pm 3,0$		

Efeitos principais: pH: $10,6 \pm 1,3$; [ZnO]: $14,1 \pm 1,3$

Efeito de segunda ordem: pH x [ZnO]: $2,0 \pm 1,3$

Devido a dificuldade no ajuste do pH e principalmente a pequena diferença de resultados obtidos para o pH 8,1 e o pH 9,5. A continuidade da otimização foi realizada apenas com relação à concentração de semicondutor empregado, enquanto que o pH foi mantido de acordo com o valor original da amostra (pH 8,1). Foram realizados experimentos (em duplicata) para concentrações de semicondutor de 0,50, 0,70 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ tendo sido obtido reduções de DQO (%) (valores médios) de $37,9 \pm 2,9$; $34,6 \pm 3,9$ e $23,2 \pm 2,4$, respectivamente.

Com o emprego de maior concentração do semicondutor a disponibilidade de sítios ativos aumenta, mas não garante melhores resultados de degradação uma vez que a difusão da radiação no meio fica prejudicada devido ao aumento de turbidez (Gomes, 1999; Cho *et al.*, 2002; Gogate e Pandit, 2004a).

A melhor performance do ZnO em meio básico está descrita na literatura, para diversos tipos de efluentes (Peralta-Zamora *et al.*, 1998; Gomes, 1999; Vaz, 2004). Isto ocorre porque em meio ácido o ZnO é parcialmente solúvel e em pH alcalino torna-se estável e gera oxigênio como produto da captura das lacunas pelos íons OH⁻, de acordo com a equação 41 (Parra, 2001).



Uma vez escolhidos os parâmetros pH natural da amostra e concentração de fotocatalisador igual a 0,50 g L⁻¹, foram realizados estudos de volatilização e de adsorção (Figura 26). Os resultados em termos de redução de DQO não foram conclusivos, pois ficaram na faixa de 10%.

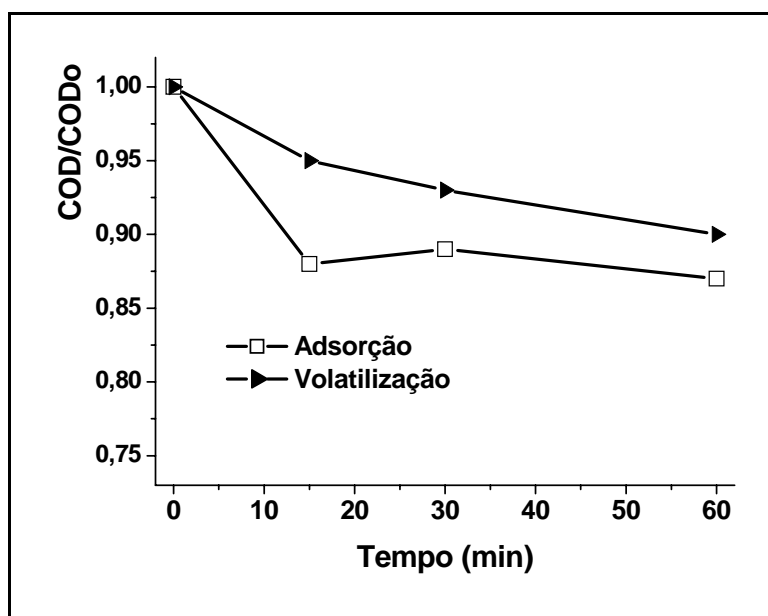


Figura 26. Contribuição dos processos isolados (adsorção e volatilização) na degradação do chorume para o sistema UV/ZnO.

Quando estes processos foram monitorados através da determinação de COD, os resultados demonstraram que as perdas de substrato por adsorção, na superfície do semicondutor, e por volatilização, assistida pela oxigenação, são pouco significativas. Essas perdas contribuíram com remoções inferiores a 15% de carbono orgânico dissolvido, em tratamentos de 60 min. Pode ser observado também que o equilíbrio de adsorção é alcançado nos primeiros 15 minutos do processo.

5.3.2.2. Estudos de Otimizações para o sistema UV/TiO₂

Os estudos de otimização para o semicondutor dióxido de titânio foram feitos *via* sistema de planejamento fatorial de experimentos. As variáveis (concentração de semicondutor e pH da amostra) foram estudadas em dois níveis, mais um ponto central (Tabela 21).

Tabela 21. Planejamento Fatorial 2² com ponto central para os sistemas de Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO₂). Aeração (45 mL min⁻¹). Respostas: Redução da DQO solúvel (%).

Variável			Nível (-)	Nível (•)	Nível (+)
pH			6,1±0,1	8,1±0,1	9,5±0,1
Concentração de TiO ₂ (g L ⁻¹)			0,20	0,40	0,80
Ensaio	pH	Conc.	Redução da DQO solúvel (%)		
01	-	-	27,3±2,3		
02	+	-	24,9±2,1		
03	-	+	21,9±1,9		
04	+	+	18,8±1,7		
05A	•	•	39,2±3,4		
05B	•	•	39,7±3,1		

Efeitos principais (TiO₂): pH:-2,8 +/- 0,25; [TiO₂]: -5,8 +/- 0,25

Efeito de segunda ordem: pH x [TiO₂] : -0,4 +/- 0,25

Os resultados da otimização indicaram uma discreta influência dos parâmetros estudados, com favorecimento nas condições do ponto central, isto é, concentração do semicondutor de 0,4 g L⁻¹ e pH natural da matriz de chorume (8,1). O efeito combinado pH x [TiO₂] indicou correlação desprezível entre as variáveis, nas condições estudadas.

A influência da concentração de TiO_2 no processo fotocatalítico tem sido amplamente estudada, sendo que a consideração mais importante é que cada tipo de molécula orgânica tem sua própria concentração ótima de TiO_2 para ser degradada através de processo assistido por radiação (Wiszniewski *et al.*, 2002; Parra *et al.*, 2002).

A literatura prevê faixas de concentrações de TiO_2 para outros substratos (ácidos húmicos, por exemplo). No entanto, para a matriz de chorume, que além de ter alta carga orgânica e inorgânica, apresentar turbidez, nenhuma previsão teórica pode substituir a avaliação do conjunto efluente-semicondutor-sistema de reação-temperatura-pH.

Com base nos experimentos realizados (Tabela 21) a concentração de intermediária de TiO_2 que apresentou melhores resultados de degradação, medidos por redução de DQO, foi a de $0,40 \text{ g L}^{-1}$.

Nos dois estudos realizados por Wiszniewski e colaboradores (2002 e 2004), empregando soluções aquosas de ácidos húmicos adicionadas de inorgânicos em concentrações variadas, os autores constataram a influência do pH e da força iônica. Foi verificado, também, que uma melhor adsorção estava diretamente relacionada com a obtenção de melhores valores de redução de matéria orgânica.

Nos estudos realizados por Bekbolet e colaboradores (1996) e Cho e colaboradores (2002), os melhores resultados de degradação foram nos casos em que ocorreram maiores adsorções. Embora esses trabalhos tenham sido realizados com chorume, Bekbolet e colaboradores (1996) empregaram chorume pré-tratado e diluído cinco vezes e Cho e colaboradores (2002) realizaram processos de degradação com chorume pré-tratado (processo biológico) com DQO inicial na faixa de 1500 mg L^{-1} .

Devido a importância do fenômeno da adsorção na degradação fotocatalítica, foi realizado um estudo mais detalhado da adsorção do substrato com valores de pH otimizado (pH 8,1) e em pH fracamente ácido (pH 6,0), a concentração de TiO_2 empregada foi de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 27).

O acompanhamento foi realizado através de determinações de COD e carbono inorgânico dissolvido (CID), para amostras filtradas em milipore®0,45 μm . As determinações de carbono orgânico e de carbono inorgânico dissolvido foram realizadas logo após os processos, isso foi necessário para evitar a inconveniência de acidificação (que removeria alguns dos inorgânicos presentes na amostra).

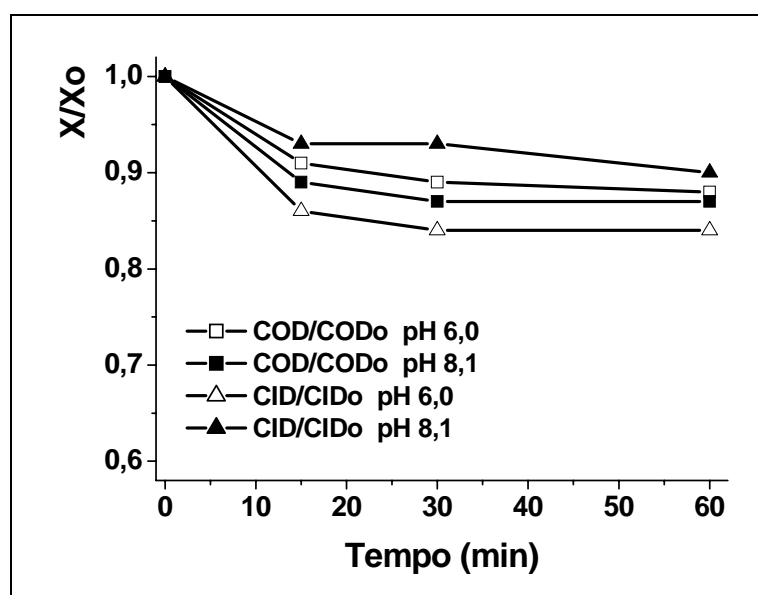


Figura 27. Investigação da contribuição da adsorção para reduções de COD e CID de amostras de chorume com pH de 6,1 e de 8,1. TiO_2 foi de $0,4 \text{ g L}^{-1}$.

Na Figura 27, é possível observar que em 30 minutos a adsorção já está completa, para os dois valores de pH estudados. A adsorção em termos de carbono orgânico dissolvido foi semelhante (12 a 13%), para os dois valores de pH testados. Quanto ao carbono inorgânico, ocorreu redução de 7% para pH 8,1 e 14% para pH 6,1.

Uma maior redução de carbono inorgânico (para pH 6,1) pode indicar que sua adsorção foi privilegiada em relação a adsorção de carbono orgânico. No entanto, é apenas um indicativo porque os relativos a adsorção em uma matriz como alto conteúdo orgânico e inorgânico, certamente são governados por diversos fatores onde a preponderância de um sobre o outro é bastante difícil de ser determinada.

Quanto à adsorção em matrizes complexas, diversos efeitos já foram descritos. Dentre outros aspectos, contam-se:

(a) Interações eletrostáticas (coulombianas) de substâncias húmicas em seus locais neutros com locais positivados do TiO_2 , essa situação pode ocorrer em pH superior ao pH de carga zero (pHPZC), que no caso do TiO_2 (Degusa P-25) corresponde a pH 6,0 (Parra, 2001; Gogate e Pandit, 2005a).

(b) Interação de forças não eletrostáticas, ou seja, interações hidrofóbicas entre grupos salicilatos presentes em substâncias húmicas reduzindo a repulsão entre grupos carregados (Wizniowski *et al.*, 2002).

(c) Competição do polieletrólito com íons salinos pela formação de espécies complexas como " $\text{TiOH}_2^+ - \text{Cl}^-$ " (Wizniowski *et al.*, 2004).

(d) Efeito de ânions inorgânicos (como carbonato, fosfato, cloreto de sulfato, e nitrito) na adsorção inicial e sua correlação com a eficiência do sistema fotocatalítico (Wizniowski *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005).

(e) Não deve ser excluída a associação de adsorção com espécies que estão presentes a granel na solução, íons Ca^{2+} , metais (Wang *et al.*, 2005).

O chorume contém uma mistura de alta quantidade de espécies inorgânicas (Calace *et al.*, 2001; Christensen *et al.*, 2001), as quais poderiam competir pelo local ativo sobre a superfície de TiO_2 e uma menor adsorção de matéria orgânica é uma das justificas para uma baixa taxa de mineralização de um efluente.

5.3.2.3. Estudos de degradação de chorume

Determinadas as condições experimentais de resposta máxima para os sistemas UV/ZnO (pH 8,1, concentração de ZnO igual a $0,50 \text{ g L}^{-1}$) e UV/ TiO_2 (pH 8, concentração de TiO_2 igual a $0,40 \text{ g L}^{-1}$), estudos de degradação foram realizados em tempos de até 180 minutos, para as amostras de chorume I2 e I3. O reator empregado foi o mesmo utilizado nas otimizações e a aeração foi obtida com o emprego de uma vazão ampliada para de 60 mL min^{-1} , o que demonstrou uma melhoria nos resultados de degradação obtidos.

O acompanhamento destes processos foi realizado empregando espectroscopia UV-Visível (Abs/Abs em 410 nm), determinações de DQO solúvel, e da redução de fenóis totais. Para o chorume I3 também foi realizado um acompanhamento da redução de carbono orgânico.

Para o sistema empregando óxido de zinco (Figura 28), os resultados demonstram redução de cor (observação centrada em 410 nm) de aproximadamente 30% nos primeiros 30 minutos de reação, para as duas amostras estudadas. No entanto, após esse período o comportamento das amostras passa a ser distinto. O chorume I2 apresenta melhores resultados de descoloração (68%) contra 52% para o chorume I3, em 180 min.

De acordo com experimentos realizados (Figura 27), a adsorção ocorre nos primeiros 30 minutos de processo e os valores de redução de DQO após esse período são atribuídos a degradação fotocatalítica. O aumento do tempo de irradiação proporcionou melhores resultados de degradação para as duas amostras de chorume ensaiada. No entanto, como o objetivo é apenas uma redução de DQO que permita uma melhoria na biodegradabilidade, foram escolhidos os tempos 60 e 90 minutos para a realização de um comparativo entre as amostras. Em 60 minutos o desempenho da amostra I2 foi superior, mas em 90 minutos as amostras tiveram comportamento similar quanto à redução de DQO.

As determinações de carbono orgânico para a amostra I3 mostrou que a redução deste parâmetro é superior a redução de DQO, sendo 50% em 60 minutos e 73% 180 minutos. Esse resultado é coerente uma vez que a DQO do chorume não exclui alguns inorgânicos presentes (Fe^{3+} , Mn^{2+} , entre outros) que respondem ao processo químico de determinação.

Já as reduções de Fenóis Totais, para os dois tipos de chorume empregado, foram mais evidentes nos primeiros 30 min de tratamento (redução de 40%).

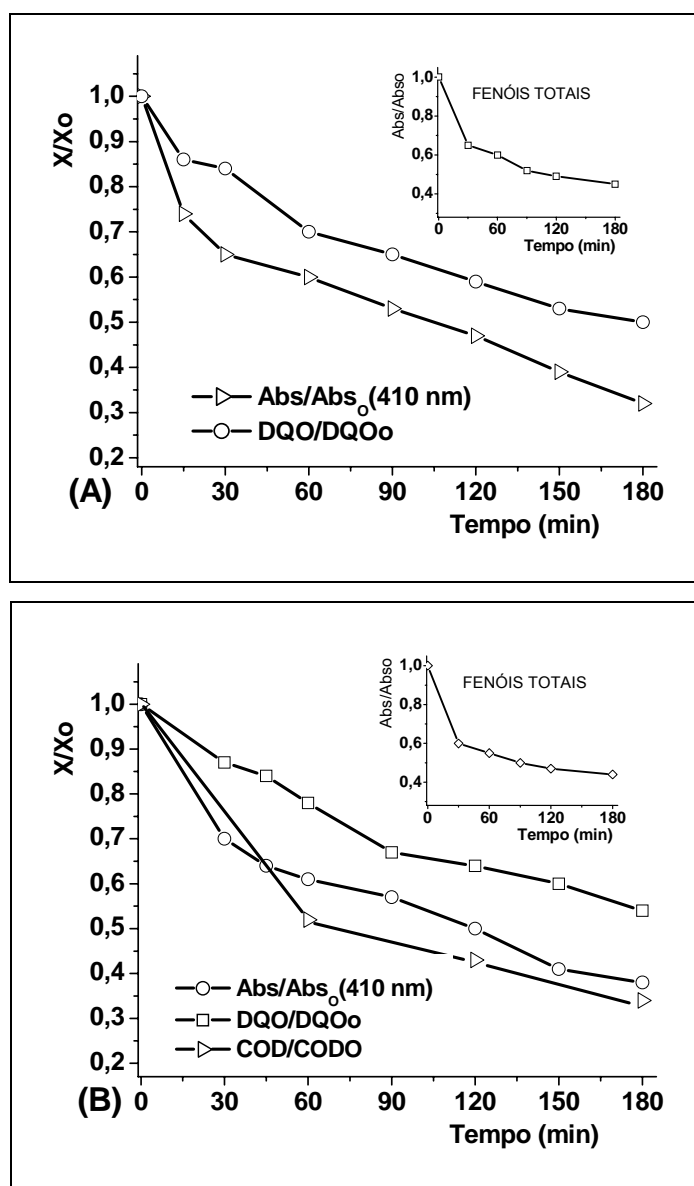


Figura 28. Evolução da razão Abs/Abs_0 410 nm, DQO, COD e Fenóis Totais durante o processo de degradação empregando o sistema UV /ZnO para as amostras I2 (A) e I3 (B).

Para os estudos de degradação empregando TiO_2 estão apresentados na Figura 29.

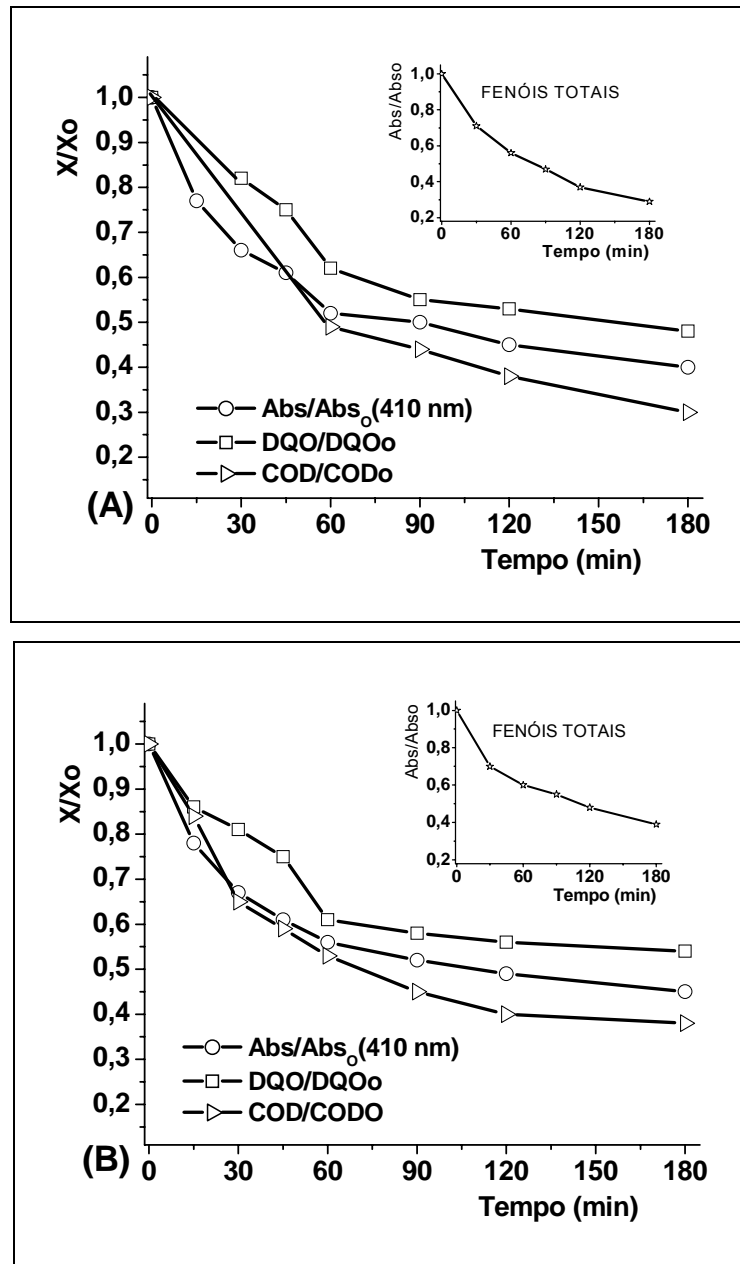


Figura 29. Evolução da razão Abs/Abs_0 410 nm, DQO, COD e Fenóis Totais durante o processo de degradação empregando o sistema UV/TiO_2 para as amostras I2 (A) e I3 (B).

A aplicação do tratamento fotocatalítico proporcionou importantes modificações na matriz de chorume, as quais se traduziram em redução de cor (observação centrada em 410 nm), DQO e COD. Para tratamentos de 60 min, os parâmetros citados anteriormente foram reduzidos em 40-50%, 34-40%, 45-50%, respectivamente. Em 90 minutos de tratamento a redução de DQO das amostras foi aumentada, passando a 48% para I2 e 42% para I3.

O comportamento das amostras (em relação à redução de DQO) permite identificar duas fases distintas de degradação. Para a amostra I2 a degradação ocorreu até 90 minutos, para a amostra I3 essa degradação foi mais intensa até 60 minutos. Após 60 minutos (amostra I3) e 90 minutos (para amostra I2) a taxa de redução de DQO passou a ser mínima. Para o acompanhamento do tratamento do chorume I3, realizado através de determinações de COD, entre 120 e 180 minutos a redução desse parâmetro foi desprezível (2%). Nos estudos realizados por Cho e colaboradores (2002 e 2004), foram investigadas possíveis causas para a incompleta mineralização do chorume mesmo em tratamento fotocatalítico prolongado. Os autores atribuíram tal efeito à formação de residuais não susceptíveis a fotodegradação, siloxanas por exemplo.

De acordo com o descrito na literatura, a matriz de chorume estabilizado apresenta grande parte de sua composição com substâncias de massa molar alta (entre 10000 e 50000 g mol⁻¹), principalmente graças a presença de substâncias macromoleculares “semelhantes a” lignina e ácidos húmicos (Millot *et al.*, 1987; Silva, 2002). Uma vez que estas substâncias são associadas à baixa biodegradabilidade do chorume, torna-se bastante interessante verificar o efeito do tratamento proposto na distribuição de massas molar da matriz em estudo.

Com a realização do acompanhamento do processo de degradação por cromatografia de permeação em gel (Figura 30) foi possível verificar que espécies de elevada massa molar (MM maior que 10000 g mol⁻¹), consideradas como refratárias a tratamentos biológicos, foram eficientemente fragmentadas, o que possivelmente seja bastante benéfico para o tratamento biológico posterior.

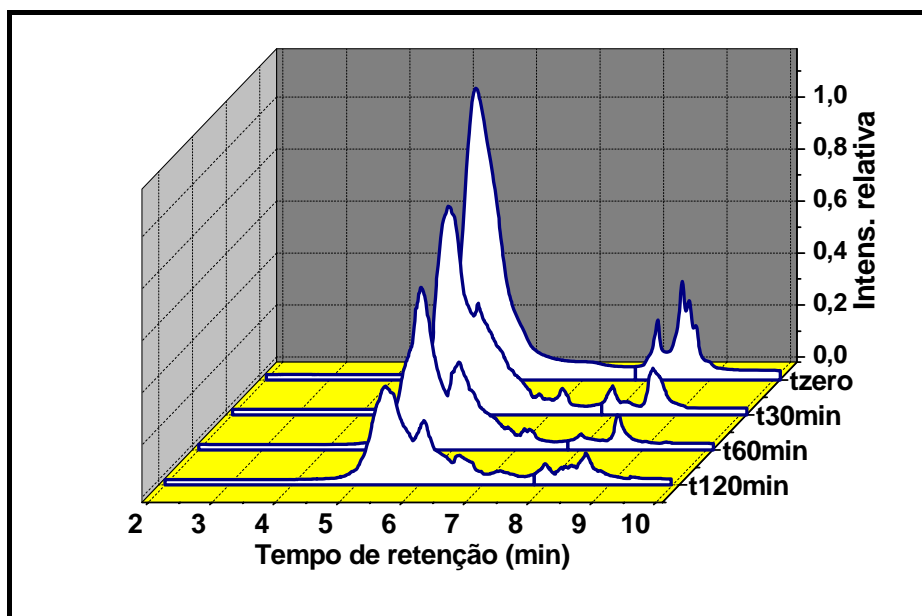


Figura 30. Perfil cromatográfico em uma coluna de permeação em gel. Evolução da distribuição de massas molar nas amostras de choro submetida a tratamento fotocatalítico. Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 ml min^{-1} . Temperatura 30°C .

Na Figura 30 pode ser observado que a distribuição de massa molar, sofreu alteração gradativa com a realização do tratamento. Ocorreram crescentes reduções dos fenóis totais, sendo que o parâmetro fenóis totais engloba ligninas, taninos e aromáticos com grupamentos OH.

5.3.2.4. Avaliação de biodegradabilidade (razão DBO_5/DQO)

Para a realização dos testes de DBO foram empregadas amostras do processo TiO_2/UV tratadas por 60 e 90 minutos (Figura 31). A escolha desses tempos foi levando em consideração a redução de DQO e a quase estabilização dessa redução após esses períodos de tempo. As amostras coletadas nos tempos selecionados foram submetidas a determinações de DBO sem passar por processo de filtração. O procedimento foi realizado dessa forma porque na etapa biológica, a proposta do trabalho era levar o efluente tratado contendo o semicondutor particulado.

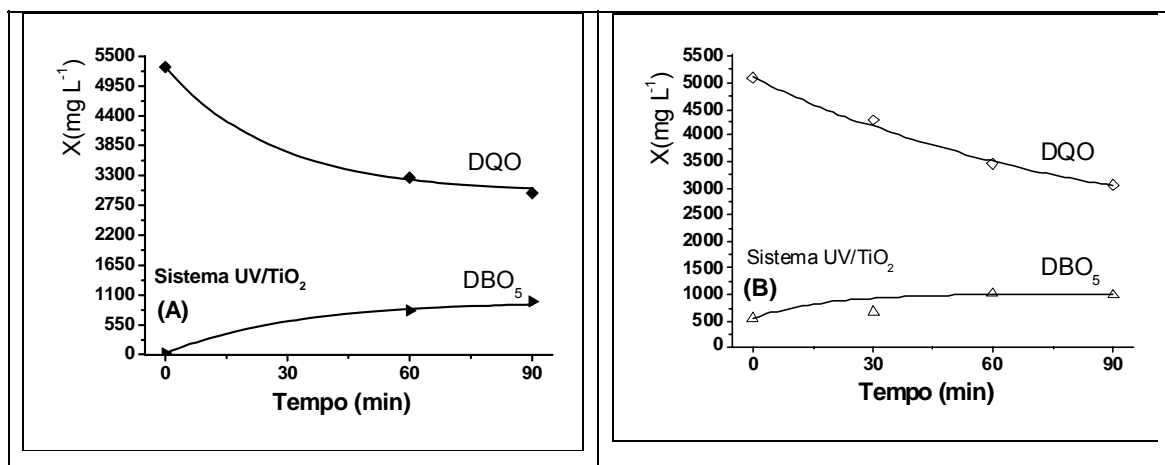


Figura 31. Valores determinados para DQO e de DBO₅ durante e após a realização do tratamento fotoquímico, empregando o sistema UV/TiO₂, para amostras de chorume I2 (A) e I3 (B). X corresponde a DQO ou a DBO₅.

Estes resultados demonstram que o tratamento fotoquímico em 60 min, embora tenha reduzido a DQO em apenas 34 a 40% promoveu alterações no chorume possibilitando sua maior assimilação pelos microorganismos empregados para a determinação de DBO. Outro fato interessante é que um tempo maior de tratamento (90 min) não promoveu melhorias significativas nos valores de DBO₅.

No entanto, quando analisado a relação DBO₅/DQO a diferença entre os tempos de tratamento, a razão torna-se mais interessante para tratamento de 90 minutos.

Considerando que um resíduo pode ser potencialmente biodegradável quando a razão DBO₅/DQO alcança valores em torno de 0,3, pode-se supor que, tal como esperado, um tratamento fotoquímico de 60 min ou de 90 min viabilize o tratamento biológico posterior.

Importante ressaltar que foram realizadas determinações de DBO com e sem a remoção do TiO₂, não sendo encontradas diferenças importantes nos valores obtidos. Isso demonstrou a não toxicidade do dióxido de titânio o que, em princípio, torna desnecessária a aplicação de processos de separação, demorados e onerosos, para integrar a matriz tratada com processos biológicos.

Em função dos resultados apresentados, o processo de fotocatalise heterogênea foi considerado com potencial para a integração com sistemas biológicos subseqüentes. O fotocatalisador foi levado para a etapa biológica, o que representou uma inovação, uma vez que no presente momento não há relatos de sistemas integrados com o uso de fotocatalisadores em suspensão, que sejam levados até a etapa biológica. Em geral, para se evitar a separação do catalisador antes da aplicação da etapa biológica prefere-se o uso de sistemas que operam com fotocatalisadores imobilizados. Atualmente novos sistemas imobilizados (suportados) estão em franco desenvolvimento (Parra, 2001; Sarria *et al.*, 2003), mas ainda tornam o processo fotocatalítico muito caro e com eficiência reduzida.

5.3.3. Sistema Fenton

As variáveis consideradas mais importantes para o estudo do sistema Fenton são pH, dosagem de ferro e de peróxido de hidrogênio, presença ou ausência de oxigênio. Ferro e peróxido de hidrogênio são as duas substâncias químicas principais que determinam as condições de operação do processo e também sua eficiência (Domènech *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005).

A reação de Fenton é totalmente dependente da forma química do ferro presente, por isso, sofre forte influência do pH do meio. Valores de pH próximo a 4,0 são considerados como ideais para as reações do tipo Fenton, uma vez que valores de pH mais alto podem diminuir a eficiência de oxidação do reagente de Fenton, devido à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O hidróxido férrico tem baixa atividade e praticamente não reagirá com peróxido de hidrogênio (Neyens e Baeyens, 2003).

O estágio inicial do processo de tratamento Fenton, foi o ajuste de pH, realizado por adição lenta de ácido sulfúrico até pH $2,8 \pm 0,1$ e $3,8 \pm 0,1$. O ajuste de pH gerou a formação de um precipitado amarronzado (provavelmente substâncias húmicas e ligninas), acompanhado de redução de cor e DQO solúvel (Figura 32). No entanto, a redução de cor foi mais evidente durante a redução de pH (Figura 33).

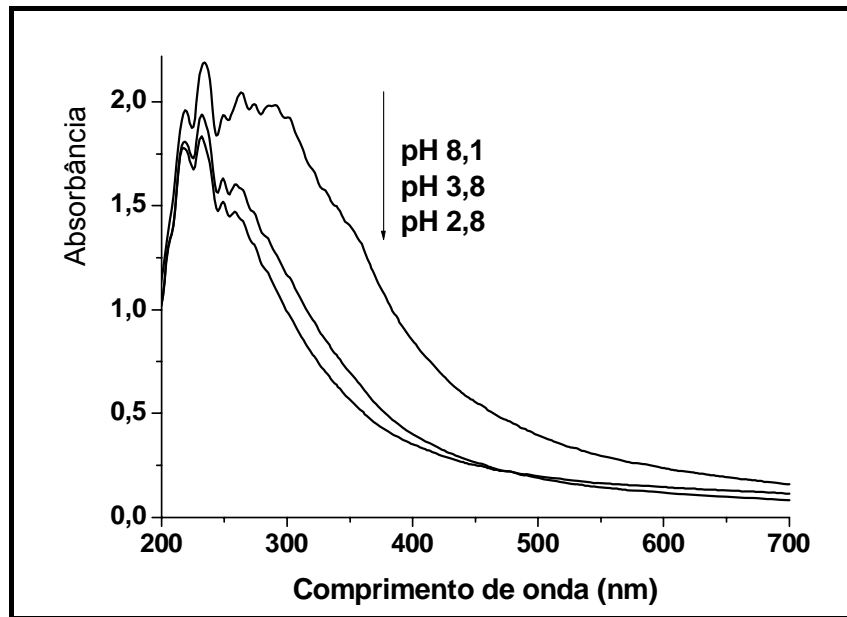


Figura 32. Espectro de absorvância do chorume em pH 8,1, pH 3,8 e pH 2,8. Amostras filtradas em milipore® e diluídas quatro vezes.

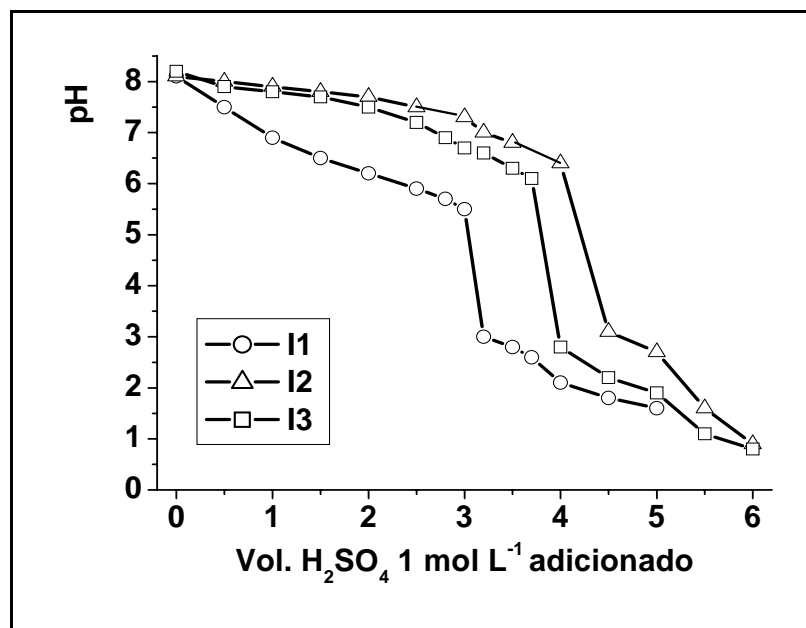


Figura 33. Curva de titulação obtida para as três amostras de chorume, obtida com a adição de H_2SO_4 , 1 mol L^{-1} .

O processo de oxidação pelo Reagente de Fenton proporcionou resultados de remoção de DQO na faixa de 10% (faixa de incerteza do método). Mesmo tendo sido eliminado o efeito da concentração residual do peróxido de hidrogênio (com catalase) e, tendo sido determinados valores iniciais de DQO no chorume adicionado de FeSO_4 , a redução deste parâmetro ficou na faixa de imprecisão do método. A redução da área espectral não pode ser avaliada comparativamente para os diversos experimentos realizados, devido à interferência variável da adição de ferro.

Buscando resultados melhores, o experimento com pH igual a 2,8 e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 1000 mg L^{-1} , com concentração de ferro de 10 mg L^{-1} , foi repetido. A escolha desses parâmetros foi baseada em uma tendência discreta de melhores resultados para pH menor e também devido ao nosso interesse em trabalhar com baixas concentrações de ferro que permitissem que o efluente fosse empregado, na seqüência, em um processo biológico.

Neste estudo o processo foi mantido por 240 min, sob contínua agitação. A cada 15 ou 30 min, o pH era monitorado e amostras eram coletadas para determinação da concentração de peróxido e DQO (Figura 34).

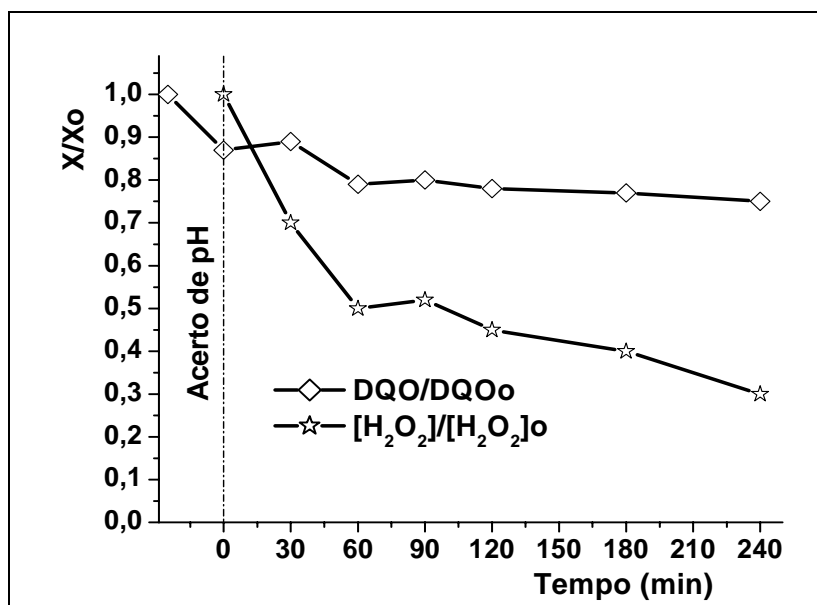


Figura 34. Evolução dos parâmetros de degradação do chorume no processo Fenton: razão DQO/DQO_o e razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_o$.

Os resultados de degradação para o processo não foram significativamente melhores que os obtidos para o tempo de 60 min, tendo permanecido na ordem de 12% (em relação a DQO do chorume com pH ajustado). A redução de DQO não demonstrou alteração superior a 10%, o consumo de peróxido foi monitorado tendo sido constatado que, inicialmente houve consumo de parte do peróxido, mas com o passar do tempo este consumo tornou-se mais lento e no final do processo (240 min) ainda havia um residual de peróxido de 20-22% do valor inicial.

Para este processo podemos considerar que (a) a remoção de parte dos poluentes durante os estágios de coagulação/precipitação proporcionados pelo ajuste de pH e (b) a adição de peróxido de hidrogênio não trouxe grande benefício ao processo, o que está de acordo com afirmação de Zhang e colaboradores (2005), de que para chorume de aterro sanitário, o processo de formação de complexos de ferro na precipitação é mais efetivo do que àquela referente à oxidação através da reação com o peróxido de hidrogênio.

Processo com maior concentração de ferro não foi estudado devido ao compromisso de não produzir lodos ou outros resíduos que necessitassem ser retirados do processo. Outra questão relevante é que o emprego de altas dosagens de ferro acarretaria uma concentração de ferro solúvel no sobrenadante, que poderia inviabilizar seu emprego em uma etapa posterior de tratamento biológico.

Devido a pequenas reduções de DQO e à manutenção de peróxido residual, mesmo em tempos prolongados, o processo Fenton não foi considerado para a etapa de pré-tratamento.

5.3.4. Sistema Foto-Fenton

5.3.4.1. Estudos de Otimizações

Na otimização foram consideradas as variáveis pH, concentração de peróxido e de Fe^{2+} . Foi empregado planejamento fatorial 2^3 (chorume sem diluição), empregando o reator fotoquímico de 120 mL. A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos nesta etapa de otimização da amostra de chorume (I1).

Tabela 22. Planejamento fatorial 2^3 para otimização do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Tempo de reação: 60 min. Vazão de O_2 : 45 mL min^{-1} . Os valores de remoção de DQO solúvel correspondem à redução durante o ajuste de pH e o durante o tratamento fotoquímico.

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)	
pH	2,8	3,3	3,8	
H_2O_2 (mgL^{-1})	1000	1500	2000	
Fe^{2+} (mgL^{-1})	10	15	20	
Experimento	Variável			Remoção DQO solúvel , %
	Fe^{2+}	H_2O_2	pH	
01	-	-	-	$27,1 \pm 1,9$
02	-	-	+	$22,9 \pm 1,8$
03	-	+	-	$47,1 \pm 2,2$
04	-	+	+	$35,0 \pm 2,8$
05	+	-	-	$32,0 \pm 2,5$
06	+	-	+	$26,1 \pm 1,9$
07	+	+	-	$49,0 \pm 3,2$
08	+	+	+	$39,3 \pm 3,1$
09 A	•	•	•	$38,6 \pm 3,1$
09 B	•	•	•	$43,6 \pm 3,5$

Efeitos Principais: $[\text{Fe}^{2+}]$: $3,5 \pm 2,6$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $15,6 \pm 2,6$; pH: $-8,0 \pm 2,6$

Dentro da faixa estudada, o maior efeito foi representado pelo aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Uma vez que a concentração de ferro II não mostrou diferenciações maiores, optou-se em trabalhar com a menor concentração testada. Os limites avaliados para pH foram muito limitados devido às recomendações da literatura e, principalmente, pelas dificuldades práticas do ajuste do pH. Os melhores resultados foram apresentados pelos ensaios 03 e 07 mostrados na Tabela 22.

Pode ser observado que a concentração de Fe^{2+} não foi determinante sendo escolhido a adição de menor concentração de ferro II, ou seja, 10 mg L^{-1} . Já quanto ao peróxido de hidrogênio, o planejamento mostrou claramente que maiores valores de concentração de H_2O_2 estão relacionados com maior eficiência de remoção de DQO das amostras. Concentrações na faixa de 2000 mg L^{-1} foram selecionadas para cada uma das amostras empregadas. As maiores eficiências de remoção de DQO foram para menores valores de pH (2,8).

5.3.4.2. Estudos de degradação em condições otimizadas

Com o objetivo de avaliar a potencialidade deste sistema de tratamento foram realizados estudos com irradiação UV de até 180 minutos. Inicialmente, as amostras com pH ajustado (pH 2,8 – 3,0), receberam adição de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} , agitada e, em seguida recebeu 2000 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio. O monitoramento foi realizado por espectroscopia UV-Visível (Figura 35), determinações de DQO, concentração de peróxido residual e determinações de Fenóis Totais (Figura 36).

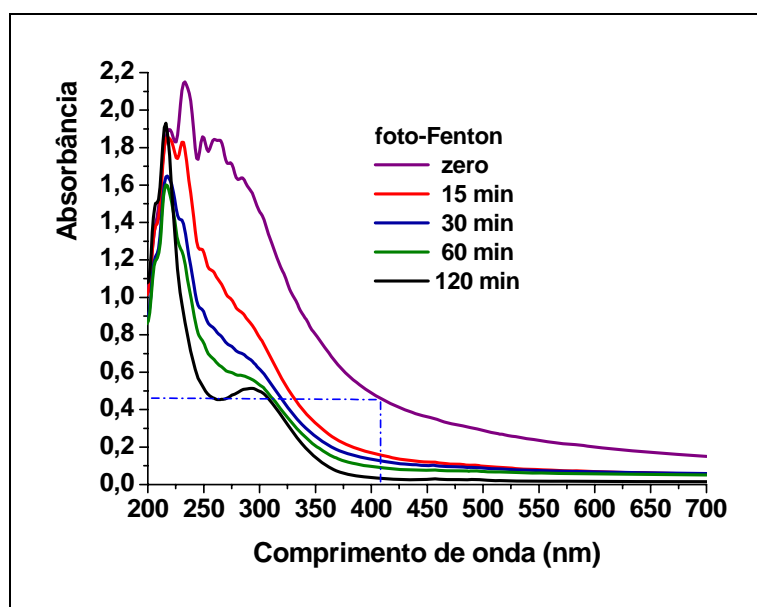


Figura 35. Perfil espectroscópico da evolução da degradação do corante. Condições: dosagem de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} ; 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 em corante com pH igual a 2,8.

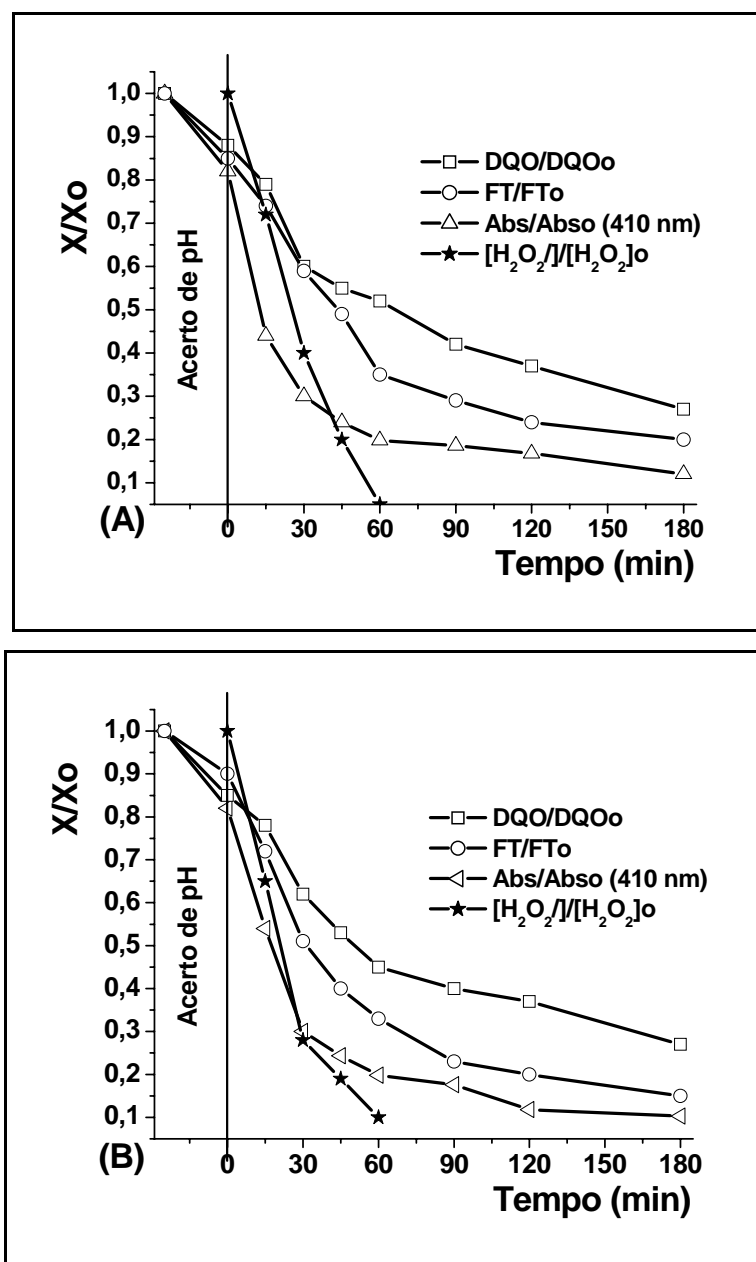


Figura 36. Valores das razões Abs/Abso 410 nm , DQO/DQO_o, COD/COD_o, [H₂O₂]/[H₂O₂]_o e FT/FT_o durante o processo de degradação empregando o sistema foto-Fenton. Onde X/X_o representa as razões citadas. Amostras de chorume I2 (A) e I3 (B).

As reduções dos valores dos parâmetros (Figura 36) apresentados demonstraram alterações no chorume tratado pelo processo, proporcionando reduções da DQO, de cor e de substâncias com absorvância característica nas regiões de 280 nm.

Na tabela 23 podem ser observados valores de carbono orgânico dissolvido, para as amostras I2 e I3, após ajuste de pH e após tratamento pelo processo foto-Fenton.

Tabela 23. Valores de remoção de carbono orgânico dissolvido total (COD) para o sistema foto-Fenton em 30, 60 e 90 min de tratamento.

Amostras	REMOÇÃO DE COD (%)			
	Ajuste pH	Tempo de fototratamento (min)		
		30	60	90
I2	22,3	76,8	88,6	-
I3	29,7	80,7	97,2	98,1

A porcentagem de remoção de carbono orgânico após ajuste de pH para o valor otimizado (2,8) foi superior à obtida para o parâmetro DQO (12 a 15%). Também durante o processo de fototratamento a redução de COD ocorreu a uma taxa muito superior que a da redução de DQO.

Acompanhando-se o processo por cromatografia de permeação em gel, foi possível verificar que espécies de massa molar acima de 10000 g mol^{-1} foram reduzidas de 20 a 33% com o ajuste de pH e em até 80% com a realização do tratamento fotoquímico por 60 minutos (Figura não apresentada).

O processo foto-Fenton apresentou como característica importante a descoloração, que foi superior a 90% para 30 minutos de tratamento. Os tratamentos biológicos não apresentam redução significativa de coloração dos efluentes, então o processo foto-Fenton, passa a ser considerado interessante como etapa de pré-tratamento.

5.3.4.3. Avaliação de biodegradabilidade (razão DBO_5/DQO)

Para a realização de estudos de tratabilidade biológica, foram preparadas amostras de chorume tratadas pelo processo foto-Fenton por 60 min. Embora em O tempo de tratamento de 30 min havia proporcionado boa redução de DQO (de 35 a 40%) e de cor (aproximadamente 70%), o residual de peróxido de hidrogênio impedia sua utilização em tratamentos biológicos.

Quando foi empregada a opção de realizar o tratamento com 50% da concentração otimizada de peróxido de hidrogênio, os resultados de degradação foram menores (30% para DQO) e, em 30 minutos ainda havia um importante residual de peróxido (aproximadamente 20%). O tempo de 30 min de tratamento deixou de ser considerado como compensador.

Para o tempo de 60 min foi realizado ajuste de pH para a faixa de neutralidade, de maneira a permitir a determinação da DBO₅ bem como seu emprego nos sistemas biológicos. Os valores apresentados na Tabela 24 mostram a existência de um potencial de biodegradabilidade para as amostras preparadas pelo processo foto-Fenton (60 min).

Tabela 24. Valores determinados para o chorume sem pré-tratamento e para o chorume tratado pelo processo foto-Fenton preparado para ser empregado na etapa biológica do tratamento.

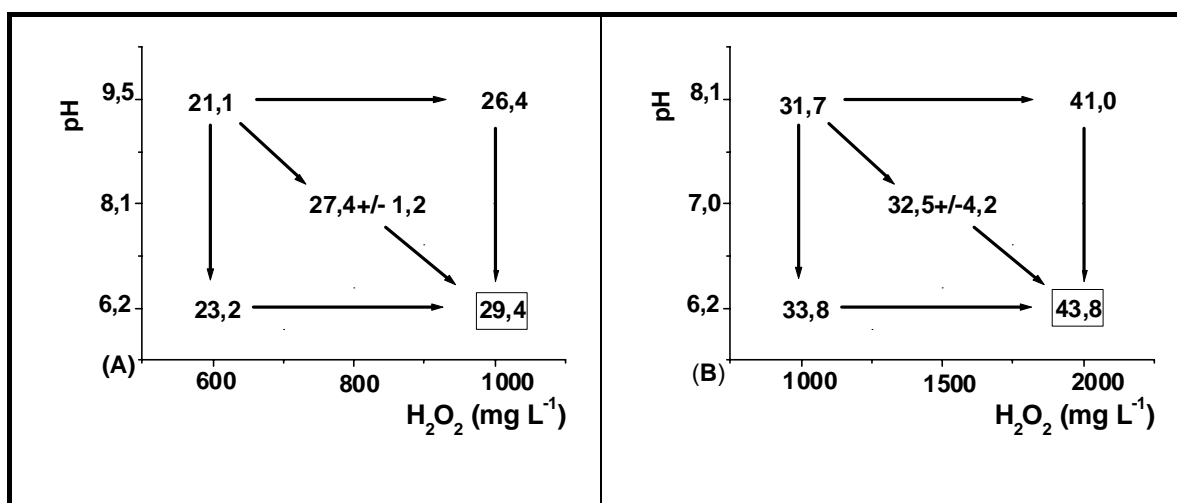
PARÂMETROS	I2		I3	
	tempo zero	tempo 60 min	tempo zero	tempo 60 min
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	< 20	920±150	560±78	799±67
DQO (mg L ⁻¹)	5500±312	2860±50	5100±265	2292±97
(DBO ₅ /DQO)	0,00	0,32±0,03	0,11±0,02	0,35±0,03

5.3.5. Peroxidação Assistida por Radiação Ultravioleta (UV/H₂O₂)

5.3.5.1. Estudos de Otimizações

Foram realizados planejamentos fatoriais (2² com ponto central em duplicata), nos quais foi avaliada a influência dos parâmetros concentração de peróxido de hidrogênio e pH (Figura 37).

O controle da degradação foi realizado em termos da porcentagem de redução da DQO, em 60 min de tratamento. Para determinações de DQO as amostras foram adicionadas de catalase, de maneira a destruir o peróxido residual, cessar imediatamente a reação e, principalmente, evitar a interferência deste reagente nas determinações de DQO.



Efeitos Principais: [H₂O₂]: 5,8; pH: -2,6 Efeitos Principais: [H₂O₂]:9,7; pH: -2,4

Figura 37. Planejamento Fatorial 2² (com ponto central); Sistema de tratamento UV/H₂O₂. Chorume I1, Reator de 120 mL; Parâmetro monitorado: % Redução de DQO em 60 min de tratamento fotoquímico.

O cálculo dos efeitos para as variáveis do primeiro planejamento (Figura 37A), mostraram que a redução de pH e o aumento de concentração de peróxido de hidrogênio levaram a efeitos mais acentuados de degradação.

No entanto, os efeitos de primeira ordem indicaram uma pequena influência do pH com tendência a resultados mais promissores para pH (-). A amostra que estava sendo empregada para este processo de otimização precipitava quando o pH era reduzido para valores inferiores a 5,5, como pode ser visto na curva de ajuste de pH, apresentada anteriormente (Figura 33). Por este motivo, o pH 6,1 foi mantido como ponto inferior e, em busca de melhores resultados de degradação foi preparado um segundo estudo (Figura 37B). Neste conjunto de experimentos os valores de concentração de peróxido foram incrementados e o estudo da influência do pH foi localizado em torno da neutralidade.

Os efeitos obtidos neste planejamento foram semelhantes para o pH, indicando pH 6,1 e pH 8,1 como melhores valores de redução de DQO, quando a concentração de peróxido de hidrogênio era na faixa de 2000 mg L⁻¹.

O indicativo dos planejamentos realizados era que, para maiores valores de concentração de H_2O_2 , maior a redução de DQO. No entanto, valores de concentração de peróxido superiores a 2000 mg L^{-1} , para as amostras I1 e I2, não puderam ser empregadas, devido a grande formação de espuma. A explicação para este limite operacional está relacionada com a presença, no chorume, de grande número de tensoativos, por exemplo, substâncias húmicas. Essas substâncias quando acima de uma concentração micelar crítica manifestam seu forte caráter tensoativo (Rauem *et al.*, 2002).

5.3.5.2. Estudos de degradação empregando dois valores de pH

Foram realizados estudos de degradação empregando pH 6,1 e pH 8,1. O único parâmetro acompanhado foi redução de peróxido de hidrogênio durante o processo de tratamento.

Os resultados indicaram que o processo conduzido em pH 8 proporcionou maior consumo de peróxido de hidrogênio no tempo estudado. Nos experimentos conduzidos em pH 6 a concentração de peróxido residual foi menor que 5%, 10% e 25% para as concentrações de H_2O_2 inicialmente adicionadas de 1000, 1250 e 1500 mg L^{-1} , respectivamente. Quando do emprego de chorume com pH 8,1, o residual de peróxido foi de 8% (para concentração inicial de 1500 mg L^{-1}) e para as concentrações iniciais menores, não apresentou residual (detectável pela metodologia empregada).

Considerando a dificuldade de alterar o pH natural das amostras (entre 8 e 8,4), a necessidade de baixos valores de peróxido residual no tratamento e a pequena diferença em redução de DQO entre os planejamentos com pH 6,1 e com pH 8,1, optou-se por empregar o pH natural da amostra.

O limite de adição de H_2O_2 foi determinado, através da verificação de concentração de peróxido residual, para cada tipo de amostra de chorume empregada, sendo para amostra I1 (1500 mg L^{-1}), amostra I2 (2000 mg L^{-1}) e para a amostra I3 (2200 mg L^{-1}).

5.3.5.3. Estudos de degradação em condições otimizadas

Foram realizados estudos de degradação com o objetivo de avaliar o potencial do sistema de tratamento fundamentado em UV/H₂O₂ em tempos de até 180 min.

Os estudos prolongados foram realizados para a amostra I2 e I3 em pH natural e 2000 e 2200 mg L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente (Figuras 38 e 39). O monitoramento foi realizado por espectroscopia UV-Visível, determinações de DQO e determinações de Fenóis Totais (FT). Durante todo o processo também foi determinada a concentração de peróxido residual.

Com o monitoramento de Fenóis Totais não foi observado indício de formação de grupamentos fenólicos, apenas de sua diminuição durante a degradação fotoquímica. O chorume possui grande quantidade de grupamentos fenólicos (concentração inicial variando entre 90 e 200 mg L⁻¹ em equivalentes de fenol). Nos estudos de degradação prolongados por 180 min essas substâncias chegaram a apresentar remoções na ordem de 70%, para as amostras I2 e I3. Este resultado confirma a excelente capacidade atribuída aos sistemas que empregam peroxidação para a degradação de formas fenólicas, tal como salientado por Rodrigues-Barreto (2001)

Também pode ser observado que a razão DQO/DQO₀ decresceu com o tempo de tratamento, com cinética diferenciada para cada amostra. Para o chorume I3 o processo de redução de DQO é muito mais evidente, sendo que em 30 e 60 min apresenta redução de 31 e 53%, respectivamente. A redução de DQO para a amostra I2, tratada 30 min e 60 min corresponde a 23 e 43%. Já a redução da razão de absorvância (410 nm) foi semelhante para as duas amostras, sendo aproximadamente 45% nos primeiros 60 min de tratamento. As determinações de carbono orgânico dissolvido (COD), realizadas somente para o chorume I3, demonstraram reduções desse parâmetro entre 60 e 77% para 30 minutos e entre 80,7 e 89,2 % para 60 minutos de tratamento.

A formação de um ‘plateau’ entre 60 e 120 minutos ocorreu com as duas amostras estudadas e, pode ser associado com a redução de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Para os processos avaliados a maior taxa de redução do peróxido ocorreu sempre nos primeiros 30 minutos.

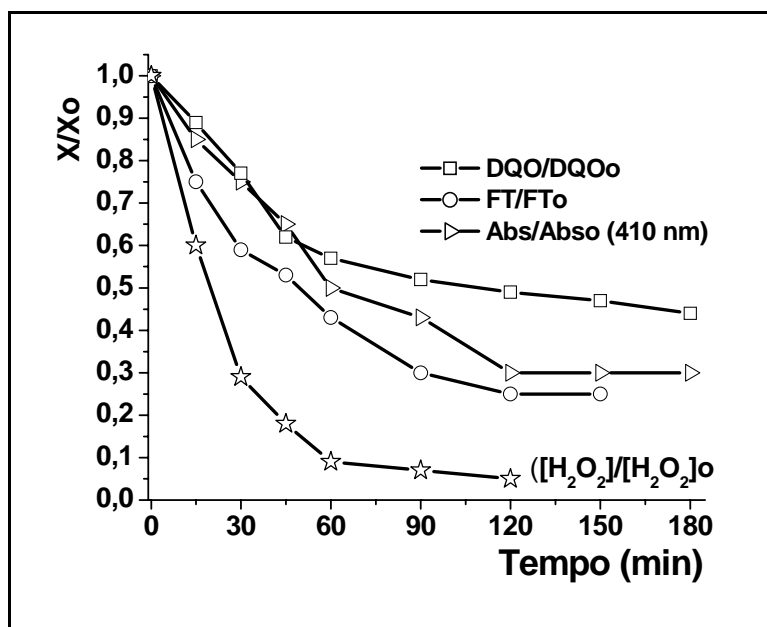


Figura 38. Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Sistema H_2O_2/UV , amostra I2 (pH 8,1; volume amostra: 100 mL; 2000 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio adicionado).

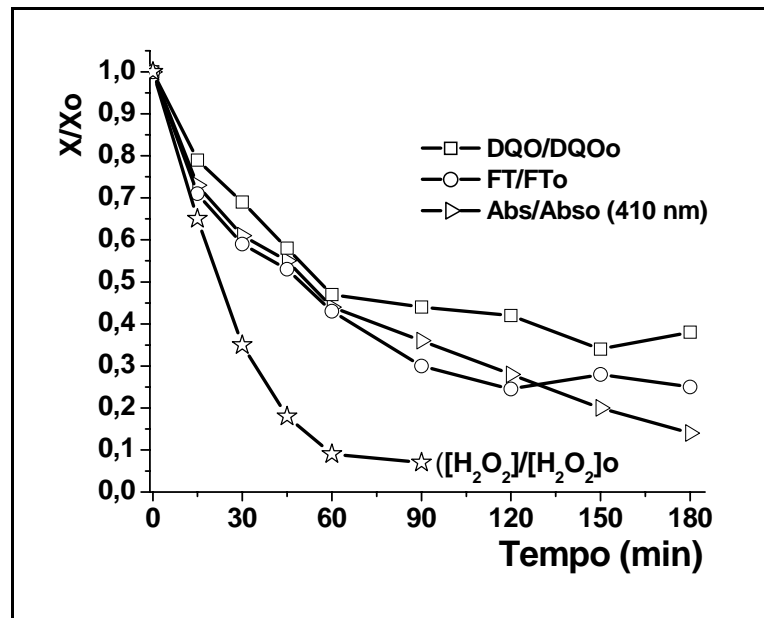


Figura 39. Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Sistema H_2O_2/UV , amostra I3 (pH 8,2; volume amostra: 100 mL; 2200 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio adicionado).

Uma alternativa que conduz a melhores resultados de degradação de chorume pelo processo UV/H₂O₂ é adição de peróxido a medida que o processo vai ocorrendo, tal como descrito por Pacheco (2004). Tal processo não foi empregado porque o objetivo deste trabalho não era a degradação completa da matéria orgânica e sim a alteração de estruturas presentes no efluente no sentido de um aumento de sua biodegradabilidade.

Outra condição importante para integração de processo é a ausência de peróxido de hidrogênio no final do processo fotoquímico.

O efeito do processo fotoquímico UV/H₂O₂ pode ser observado também com relação aos compostos de maior massa molecular (Figura 40).

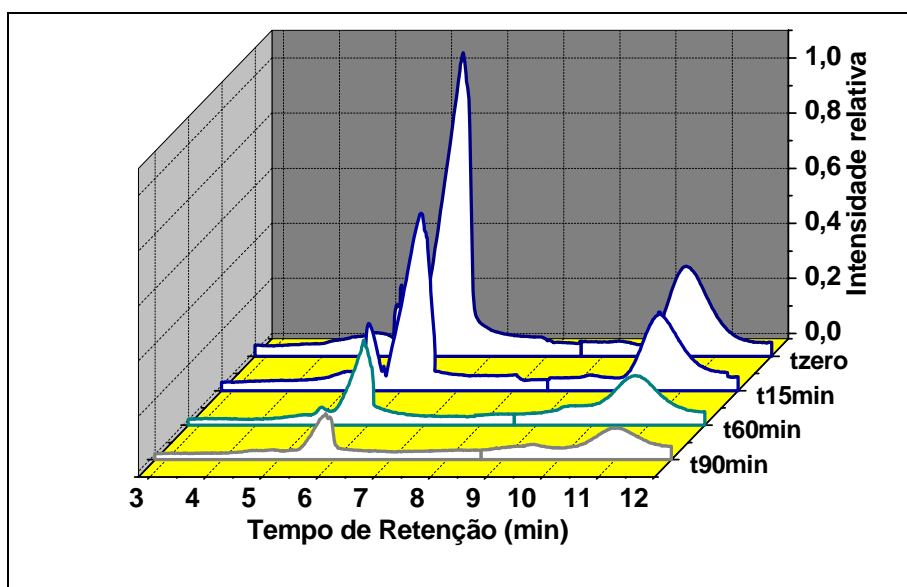


Figura 40. Perfil cromatográfico em uma coluna de permeação em gel. Massa molar nas amostras de chorume submetida a tratamento fotocatalítico (processo UV/H₂O₂). Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 ml min⁻¹. Temperatura 30°C.

O processo fotoquímico empregado proporcionou fragmentações de grande número de compostos orgânicos presentes. Uma vez que este tipo de substância costuma ser associada à baixa biodegradabilidade (Lopez *et al.*, 2004), sua fragmentação representa um indício de aumento de biodegradabilidade das amostras fototratadas.

5.3.5.4. Avaliação da biodegradabilidade (razão DBO₅/DQO)

Foi escolhido tempo de tratamento de 60 min para preparar amostras para a etapa biológica. A escolha dessa condição foi em função da pequena diferença da redução de DQO após esse período de tempo e também buscando redução de tempo para tratamento fotoquímico. Os valores de razão de biodegradabilidade para o sistema UV/H₂O₂ (60 min) está sendo apresentado na Tabela 25.

Tabela 25. Evolução da razão de biodegradabilidade durante o tratamento fotoquímico (sistema H₂O₂/UV) de amostras de chorume.

PARÂMETROS	I2		I3	
	tempo zero	tempo 60 min	tempo zero	tempo 60 min
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	< 20	890±97	560±78	839±76
DQO (mg L ⁻¹)	5500±312	3140±207	5100±265	2569±131
(DBO ₅ /DQO)	0,00	0,28±0,03	0,11±0,02	0,33±0,03

Para o chorume I3 foi determinado também a DBO₅ em tempo de 120 min (Figura 41) e os resultados encontrados demonstraram que a continuidade do tratamento não trouxe melhores resultados.

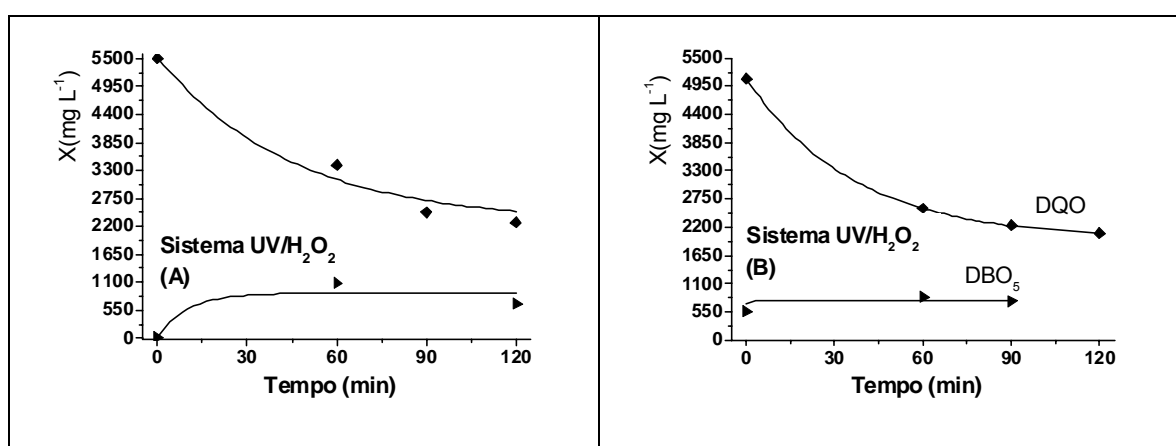


Figura 41. Evolução dos valores de DQO e de DBO₅ durante a realização do tratamento fotoquímico, empregando o sistema UV/H₂O₂, para amostras de chorume I3.

Uma vez que com o tratamento realizado em 60 min já foi possível obter uma melhoria nos valores da relação DBO_5/DQO , o UV/ H_2O_2 tenha sido considerado com potencial para fazer parte de um sistema integrado para tratamento de chorume. Os valores apresentados na Tabela 24 e Figura 41, mostram a existência de um potencial de biodegradabilidade para as amostras preparadas pelo processo foto-Fenton (60 min).

5.4. AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE AMOSTRAS DE CHORUME PRÉ-TRATADAS E AMOSTRAS SEM TRATAMENTO EM ESTUDOS DE BIODEGRADABILIDADE E DE TOXICIDADE

Em função dos resultados apresentados anteriormente, os processos foto-Fenton (60 min), UV/ H_2O_2 (60 min) e fotocatalise heterogênea (60 e 90 min) foram pré-selecionados para serem levados para a etapa de tratamento biológico. Entretanto, para uma avaliação mais segura, diversos estudos de biodegradabilidade e de toxicidade foram realizados nas amostras pré-tratadas com os processos citados. Com a finalidade de realizar comparativos entre chorume pré-tratado e chorume sem pré-tratamento também foram realizados, em paralelo, estudos das amostras de chorume sem pré-tratamento. Para os estudos de biodegradabilidade e de toxicidade, lodo ativado, sem aclimação prévia, foi empregado como inóculo.

A capacidade de degradação biológica de cada inóculo (lodo ativado) foi atestada empregando padrão de glucose, mistura de glucose-ácido glutâmico, para testes curtos (de até quatro dias) e dietilenoglicol (para teste prolongado). O lodo era coletado na ETE Belém e submetido a um período de aeração de 24 h. Os testes empregando lodo ativado foram sempre realizados em duplicata.

5.4.1. Determinação da Razão de Biodegradabilidade DBO_5/DQO

As amostras preparadas pelos processos peroxidação assistida por radiação UV (sistema UV/ H_2O_2), processo foto-Fenton e sistema TiO_2/UV e as amostras de chorume correspondentes (não tratadas) foram submetidas a análises de DQO e de DBO . Os valores médios das determinações realizadas estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Faixa de valores e valores médios obtidos para a razão de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) antes e após tratamento por Processos Oxidativos Avançados.

AMOSTRAS DE CHORUME	TEMPO DE TRATAMENTO	FAIXA (DBO_5/DQO)	MÉDIA (DBO_5/DQO)
Sem tratamento	-	0,00 - 0,11	0,05
Tratado (UV/H ₂ O ₂)	60 min	0,30 – 0,44	0,36
Tratado (foto-Fentón)	60 min	0,29 – 0,35	0,32
Tratado (TiO ₂ /UV)	60 min	0,28 - 0,32	0,30
	90 min	0,32 - 0,41	0,35

Em comparação com as amostras não tratadas, os processos de tratamento proporcionaram aumentos, em relação aos valores médios, de 3,0 a 3,6 vezes na razão DBO_5/DQO .

5.4.2. Avaliação de Biodegradabilidade Imediata

A avaliação da biodegradabilidade imediata foi realizada, com inóculo de lodo ativado, empregando o teste de Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO). Este método considera as variações na taxa de respiração do lodo como principal consequência do tipo de substrato acrescentado (Andreotolla *et al.*, 2005). Considera-se que a redução do oxigênio no meio ocorre devido ao seu consumo, pelos microrganismos, durante degradação do substrato e/ou durante a manutenção da respiração endógena.

A Figura 42 apresenta os resultados de um conjunto de ensaios, empregando chorume sem tratamento e chorume tratado pelos três processos descritos anteriormente (UV/H₂O₂, foto-Fenton e sistema UV/TiO₂). O controle corresponde a não adição do substrato. Nos experimentos realizados, o tempo zero corresponde ao instante em que foi desligada a aeração, o que ocorreu imediatamente após a adição do substrato. Os experimentos para controle foram realizados em paralelo e o tempo zero foi o instante em que foi desligada a aeração. Para os ensaios realizados (controle) foi considerado que a redução de oxigênio do meio reacional foi devido exclusivamente a respiração endógena.

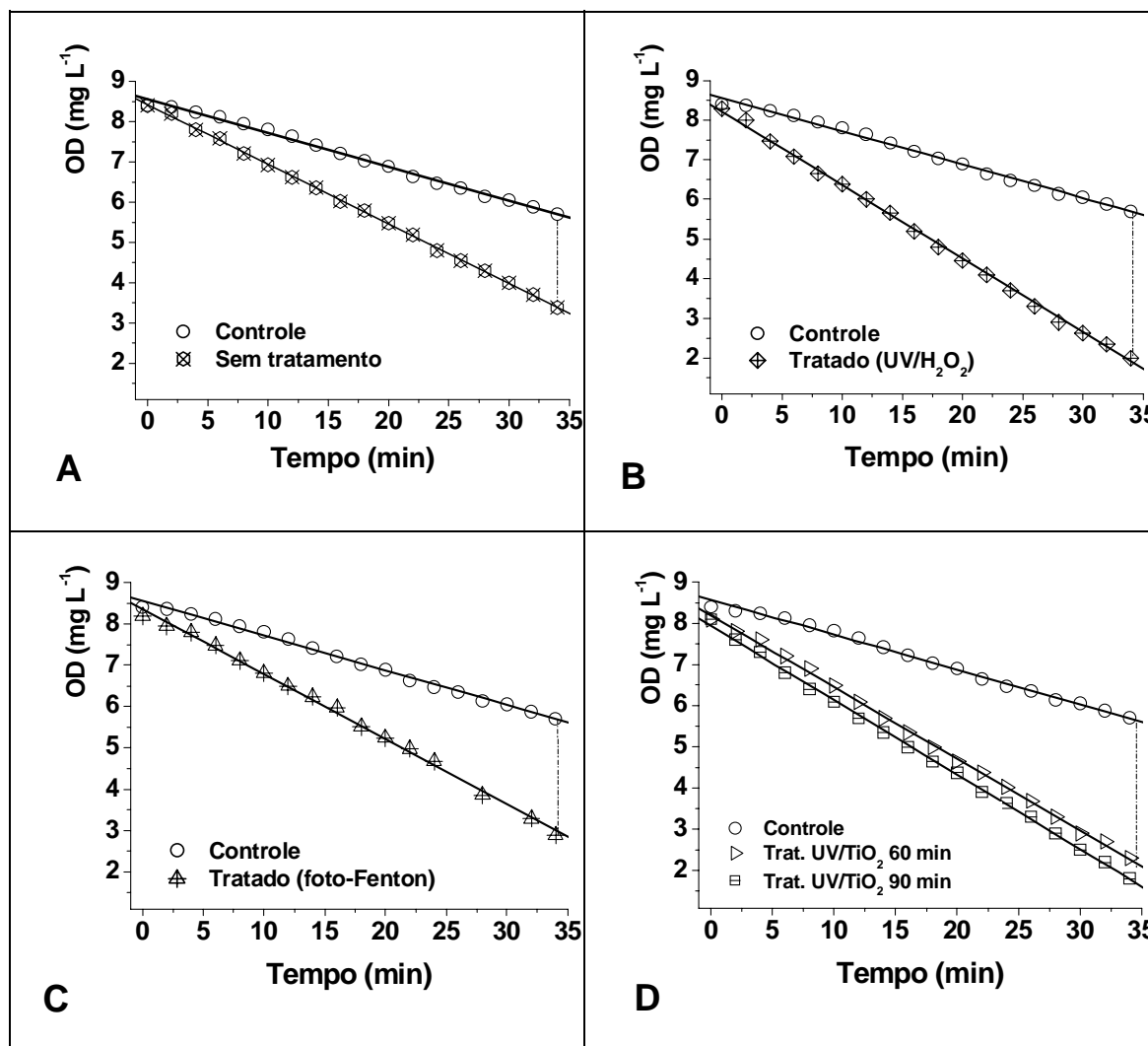


Figura 42. Perfil da depleção de oxigênio dissolvido (OD) após adição de uma carga de chorume em inóculo de lodo ativado (sem aclimação). (A) Amostra sem pré-tratamento, (B) chorume pré-tratado por sistema UV/H₂O₂, (C) chorume pré-tratado por processo foto-Fenton e (D) chorume pré-tratado por sistema UV/TiO₂.

O valor da Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) foi determinado pelo coeficiente angular da reta, obtido por regressão linear dos dados de OD em função do tempo (Tabela 27). Para expressar o resultado em taxa de consumo de oxigênio específica, o valor TCO foi dividido pela concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST), sendo a Taxa de Consumo de Oxigênio Específico (TCO_E) expressa em mg O₂ g SST⁻¹ h⁻¹.

Tabela 27. Valores para Taxa de Consumo de Oxigênio Específica (TCO_E), valores médios.

SUBSTRATOS EMPREGADOS	TEMPO	FAIXA DE TCO_E $mgO_2 \text{ gSST}^{-1} \text{ h}^{-1}$	MÉDIA DE TCO_E $mgO_2 \text{ gSST}^{-1} \text{ h}^{-1}$
Chorume sem tratamento	-	5,8 – 6,4	6,1
Ausência de substrato	-	3,0 – 3,8	3,4
Chorume tratado (sistema UV/ H_2O_2)	60 min	8,4 – 9,0	8,7
Chorume tratado (foto-Fenton)	60 min	7,4 – 7,6	7,5
Chorume tratado (sistema TiO_2 /UV)	60 min	7,6 - 7,7	7,7
	90 min	7,9 – 8,1	8,0

A energia requerida para manter as funções das células durante a fase endógena corresponde à taxa de consumo de oxigênio específica para o lodo sem adição de substrato, valor que se manteve entre 3,0 e 3,8 $mgO_2 \text{ gSST}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Quando da adição dos substratos, houve um acréscimo no consumo de OD, para todas as amostras, sendo a diferença entre o valor consumido e o valor necessário para a etapa endógena, entendido como oxigênio consumido (no intervalo de tempo do teste) pelos microrganismos com conseqüente degradação dos substratos fornecidos.

Tanto a avaliação direta do perfil de diminuição do teor de OD, assim como do valor das constantes calculadas a partir deles, permite observar que as amostras preparadas pelo sistema UV/ H_2O_2 foram as mais rapidamente consumidas pelos microrganismos o que pode ser relacionado com maior biodegradabilidade no período de realização do teste. Segundo Andreottola e colaboradores (2005) os substratos rapidamente biodegradáveis, apresentam uma elevada velocidade de consumo de oxigênio, enquanto que os substratos lentamente biodegradáveis têm uma velocidade utilização do oxigênio inferior àquela precedente, porém, superior à endógena.

De acordo os experimentos realizados, as amostras de chorume pré-tratadas apresentaram consumo de OD de 2,2 a 2,6 vezes maior que o consumo obtido pelo controle, enquanto que, para o chorume sem tratamento, o consumo de OD foi de 1,8 vezes o obtido para o controle.

5.4.3. Avaliação de Biodegradabilidade Inerente

O emprego deste método permite a avaliação do potencial de biodegradação das amostras em estudo, utilizando-se biomassa não aclimatada e com determinações de carbono orgânico dissolvido (COD). A evolução da degradação da matéria orgânica (em termos de COD) pode ser observada nas Figura 43.

O dietilenoglicol foi empregado para testar a atividade microbiana do lodo. Segundo o protocolo do teste, quando uma solução $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de dietlenoglicol é degradada em até 98% num período de 10 a 12 dias, a atividade microbiana do lodo é considerada adequada. O padrão de glucose (substância facilmente biodegradável) foi empregado para atestar a atividade do inóculo (lodo ativado não aclimatado) nos primeiro três dias de teste. Essa verificação de atividade inicial foi decisiva para a manutenção do experimento por tempo mais prolongado.

Para as amostras de chorume pré-tratadas, em 26 ou 28 dias de teste, a porcentagem de biodegradação, denominada biodegradabilidade de Zahn Wellens, foi de $82,7 \pm 2\%$, $75,8 \pm 3,9\%$, $79,1 \pm 2,4\%$ e $83,5 \pm 3,2\%$, para amostras tratadas por UV/H₂O₂ (60 min), foto-Fenton (60 min), fotocatalise heterogênea (60 min) e fotocatalise heterogênea (90 min), respectivamente.

Com relação ao chorume sem tratamento, o comportamento foi bastante diferenciado. Entre o oitavo e o vigésimo dia de teste o valor de carbono orgânico para o chorume sem tratamento esteve praticamente sem redução. A biodegradabilidade do chorume bruto foi então calculada em 22 dias de teste, resultando em $26 \pm 6\%$. No vigésimo terceiro dia, o teste com amostras de chorume sem tratamento foi interrompido, a biomassa foi decantada, recebeu nutrientes e glucose e foi novamente submetida à aeração. Mesmo após esses procedimentos de revitalização da biomassa, praticamente não houve redução de matéria orgânica (presente na glucose) nos dias subseqüentes. Tal fato foi considerado como uma demonstração da perda de atividade do inóculo que havia sido submetido, por 22 dias, ao chorume sem tratamento (Figura 43 A).

Além de determinações da razão DBO_5/DQO , o teste de Zahn Wellens tem sido muito empregado para avaliação preliminar de processos integrados (Pulgarin *et al.*, 1999; Parra *et al.*, 2002; Rodrigues-Barreto, 2005). A sua vantagem é que por ser prolongado, possibilita que a biomassa produza enzimas para degradar o resíduo. Uma vez que o método é fundamentado na avaliação da remoção de COD ou DQO, algumas dificuldades de interpretação podem ocorrer, principalmente em razão de não poder ser diferenciada a degradação microbiana da remoção físico química associada à elevada capacidade de adsorção da biomassa.

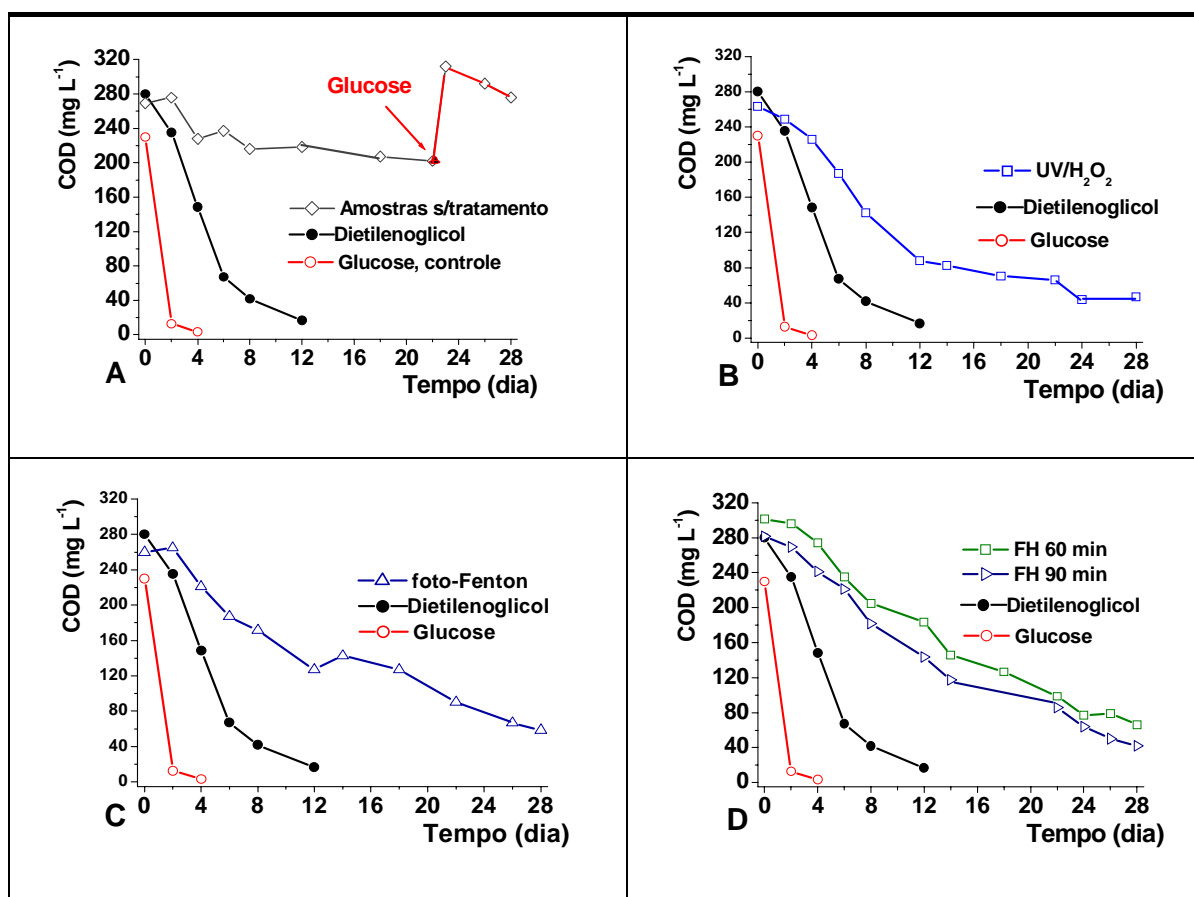


Figura 43. Evolução da degradação biológica de COD das amostras ao longo de até 28 dias. (A) Amostras de churume sem tratamento; (B) Amostras de churume pré-tratadas (UV/H₂O₂, 60 min); (C) Amostras de churume pré-tratadas (foto-Fenton, 60 min) e (D) Amostras de churume pré-tratadas (fotocatálise heterogênea 60 e 90 min).

5.4.4. Avaliação de Toxicidade Frente ao Lodo Ativado

O fornecimento de substrato e de oxigênio a uma biomassa de lodos ativados proporciona um crescimento, que pode ser medido em termos de sólidos suspensos totais (SST). Assim como aumentos na biomassa podem ser associados com consumo de substratos de boa biodegradabilidade, a sua redução pode ser entendida como falta de biodegradabilidade ou toxicidade do substrato. A falta de alimento pode levar os organismos a consumirem suas reservas (fase endógena) e isso pode provocar pequenas reduções de biomassa. No entanto, quando as reduções de biomassa são altas estas são mais facilmente atribuídas a efeitos tóxicos do substrato. Observações microscópicas dos flocos durante o período do teste também podem ser empregadas como um parâmetro de avaliação comparativo.

Com base nessas considerações, um procedimento para avaliação da toxicidade do substrato em estudo foi realizado, utilizando-se o teor de SST, medido após 24 h de aeração, como parâmetro de controle, complementado com a realização de observações microscópicas.

Os resíduos, tratados ou não, foram utilizados em 3 valores de concentração (10%, 20% e 40%), efluente sintético (item 4.5.1.7) foi empregado como controle, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 44.

Na avaliação das amostras de chorume sem tratamento, grandes reduções de Sólidos Suspensos Totais (SST) foram observadas, principalmente nas concentrações de 20 e 40%. Valores de SST foram reduzidos em 15%, 25% e 60%, para concentrações desse efluente de 10%, 20% e 40%, respectivamente. Para as amostras de chorume sem tratamento, no final do teste, era possível de ser visualizada, a olho nu, turbidez significativa do sobrenadante.

Quando foram empregadas amostras de chorume pré-tratadas pelo sistema UV/H₂O₂ os valores de SST foram reduzidos em 14% e 23%, para concentrações de 20% e 40%, respectivamente. A concentração de 10% proporcionou aumento de SST de 17%, ou seja, valor próximo ao aumento proporcionado pelo efluente glucose, empregado como controle de atividade do inóculo (lodo ativado).

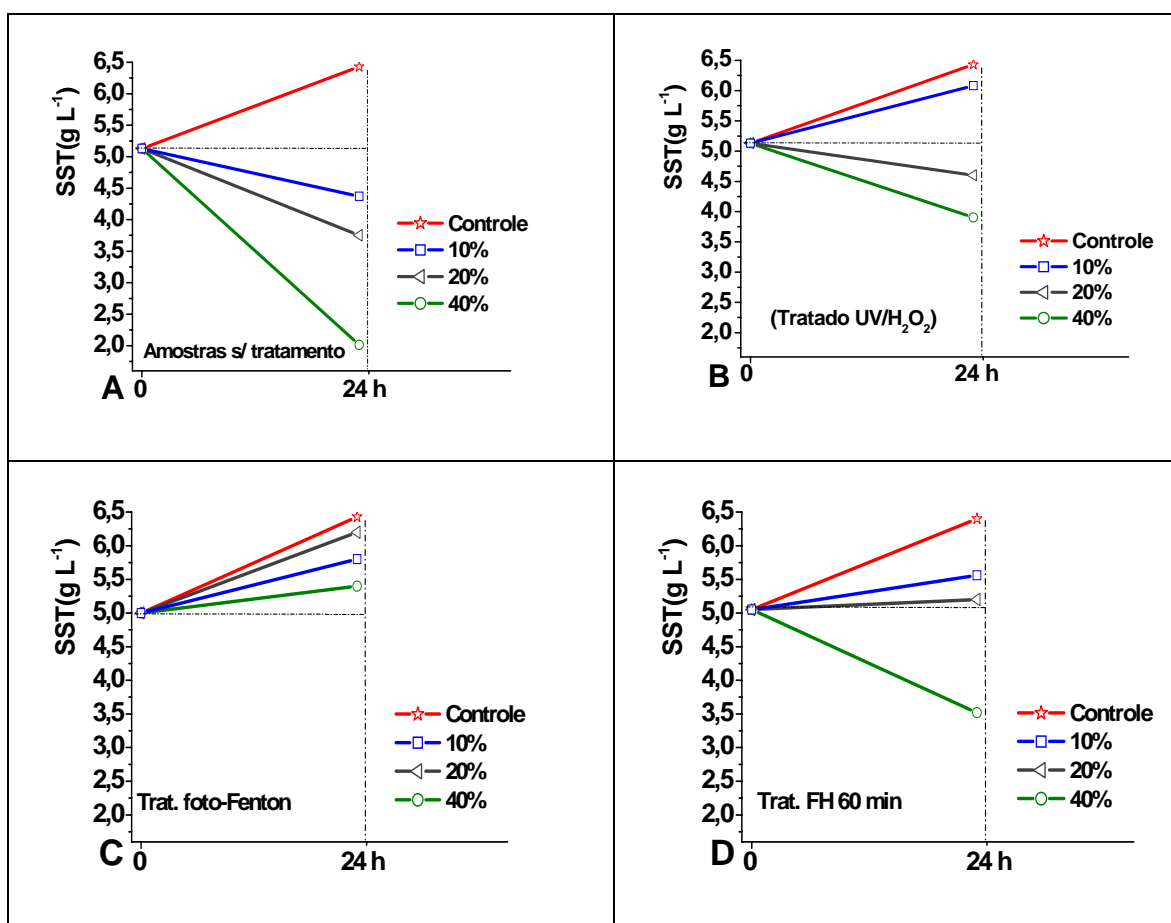


Figura 44. Valores de biomassa (determinados como sólidos suspensos totais, SST) no início do teste e após 24 horas para: (A) Amostras de chorume sem tratamento; (B) Amostras de chorume pré-tratadas (UV/H₂O₂, 60 min); (C) Amostras de chorume pré-tratadas (foto-Fenton, 60 min) e (D) Amostras de chorume pré-tratadas (Fotocatálise Heterogênea, sistema UV/TiO₂, 60 minutos).

Para as amostras de chorume pré-tratadas pelo sistema UV/TiO₂ os valores de SST foram reduzidos em 70% para concentração de 40%. As concentrações de 10 e 20% proporcionaram aumento dos valores de SST entre 5 e 14%.

As amostras que foram pré-tratadas pelo processo foto-Fenton proporcionaram aumento dos valores de SST para todas as concentrações. Os valores de SST, em 24 horas, foram aumentados em 9%, 16% e 24% para as concentrações de 40%, 20% e 10%. A glucose empregada como controle, nesse conjunto de testes, teve um aumento (em SST) de 28%.

De forma geral este conjunto de testes demonstrou que dentre os processos oxidativos utilizados, o processo foto-Fenton foi o que produziu um efluente que poderia ser empregado em maior concentração em um sistema de tratamento biológico. As amostras de chorume tratadas pelos processos UV/H₂O₂ e Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO₂) poderiam ser empregados em sistemas de tratamento biológico, porém, devido a algum grau de inibição de crescimento apresentado, com mais restrições em termos de carga do sistema de lodo ativado.

As avaliações microbiológicas foram realizadas com base nas observações das condições dos flocos (visualizadas em microscópio ótico, aumento de 100 X) do inóculo de lodo ativado e, registradas em planilha de acordo com considerações realizadas no item 4.7.23 (Tabela 14). As avaliações foram realizadas para os inóculos permanentemente sob aeração (OD entre 2 e 6 mg L⁻¹), instantes antes de serem empregados nos testes e após 3 h da adição do efluente. Dentre os parâmetros avaliados os que demonstraram maiores diferenças, nas amostras estudadas, foram o tamanho e a abundância dos flocos.

Os resultados demonstraram que, quanto ao parâmetro abundância, o inóculo que apresentava inicialmente uma quantidade de flocos classificada como nível 3 passou a apresentar abundância classificada como zero e 1, para os inóculos que receberam chorume sem tratamento prévio na concentração de 10%. O tamanho (médio) dos flocos foi reduzido do nível M para o nível PP (*pin point*) freqüentes e raros no nível P.

Para as amostras de chorume pré-tratadas pelos (UV/H₂O₂, foto-Fenton e UV/TiO₂) foi observado que, para a concentração de 10% de chorume, houve pouco efeito com relação à abundância do número de flocos. A abundância do número de flocos foi reduzida de nível 3 freqüentes e nível 2 raros para nível 3 raros e nível 2 freqüentes. De forma geral, ocorreram reduções no tamanho dos flocos, sendo que para as amostras tratadas pelo sistema UV/TiO₂ foram as que ocasionaram maiores reduções. Para este tipo de amostra pré-tratada o tamanho dos flocos classificados como nível M freqüente passou a ser considerado como nível raro e nível P freqüente.

A Figura 45 mostra fotografias de lâminas, sob microscópio ótico com aumento de 100 X.

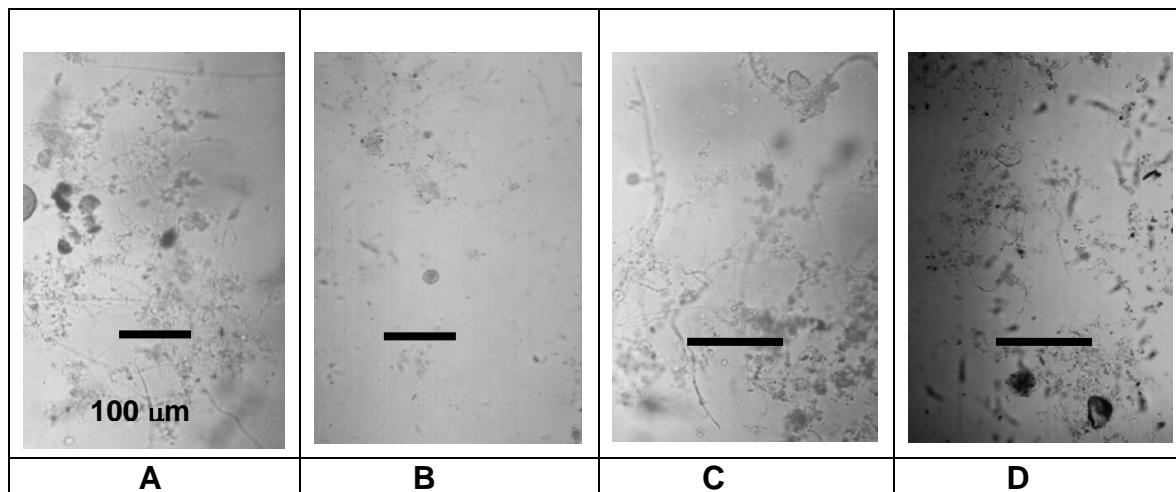


Figura 45. Exemplos de microscopia ótica, realizada após 4 h de contato entre o inóculo (lodo ativado sem aclimatação) e os efluentes empregados na proporção de 10% em volume. Para todos os casos o aumento foi de 100 X e o parâmetro abundância de flocos pode ser observado, sendo: (A) Controle onde o efluente adicionado foi glucose; (B) Chorume s/ tratamento; (C) Chorume pré-tratado (foto-Fenton) e (D) Chorume pré-tratado (UV/TiO₂). Barra de 100 µm.

Para os inóculos que receberam chorume sem tratamento nas com 20% e 40% de chorume sem tratamento, foi constatado significativo processo de cisalhamento dos flocos. Os poucos flocos restantes pontuais, nível PP e difíceis de serem visualizados, tendo sido avaliados como abundância nível zero. As reduções da abundância do número de flocos e o cisalhamento destes foi considerado como um indício de alta toxicidade das amostras de chorume sem tratamento prévio. Segundo Shen e colaboradores (2004) a presença de substâncias tóxicas leva ao cisalhamento de flocos, morte da microfauna (ciliados e rotíferos) e a incapacidade das bactérias de se agregarem em flocos. Estes efeitos são causados pela redução das taxas de respiração e crescimento microbiano.

De acordo com outros autores (Von Sperling, 1997; Metcalf e Eddy, 2003; Costa e colaboradores, 2003), as formas de detecção dos efeitos tóxicos podem ser identificados quando da redução significativa do tamanho dos flocos para presença de *pin point* e turbidez do efluente.

Para a concentração de 20% dos efluentes pré-tratados ocorreu redução do tamanho e abundância dos flocos para os processos UV/TiO₂ e UV/H₂O₂. Já para o chorume pré-tratado pelo processo foto-Fenton, mantiveram abundância do número de flocos em nível 3 raros e nível 2 freqüentes, semelhante ao descrito para concentrações de efluente de 10%.

As concentrações de 40%, das amostras de chorume pré-tratado pelos sistemas UV/TiO₂ e UV/H₂O₂ provocaram maiores reduções de dois parâmetros, tamanho e abundância. Os flocos passaram a apresentar aspecto mais difuso e irregular. A abundância foi avaliada como sendo nível 1 freqüente e nível 0 rara. O tamanho dos flocos foram considerados em nível P poucos e PP freqüentes. Os inóculos contendo as amostras de chorume pré-tratadas pelo processo foto-Fenton, em concentração de 40%, foram classificados com tendo abundância de flocos nível 1 freqüentes e nível 0 raros e o tamanho dos flocos observados, de acordo com os critérios empregado, a predominância foi para flocos P e flocos M eram encontrados raramente.

Apenas as amostras pré-tratadas pelo sistema UV/TiO₂ apresentaram nas concentrações de 20 e 40% turbidez no sobrenadante. De acordo com Jenkins e colaboradores (1993), flocos difusos, pequenos e pontuais (*pin point*), não sedimentam adequadamente.

Com este conjunto de testes, foi possível verificar grandes diferenças entre o lodo que recebeu como substrato chorume pré-tratado e o que recebeu chorume estabilizado. Embora tenha sido um teste relativo e ainda não esteja disponível uma metodologia padronizada para sua execução, este tipo de teste apresenta grande potencial para ser empregado em rotinas de processos fotoquímicos integrados a processos biológicos.

5.5. TRATAMENTO BIOLÓGICO

Inicialmente foram realizadas coletas de lodo na ETE Belém e estudos visando a aclimação dos inóculos aos efluentes. Os controles empregados durante a realização desses estudos envolveram parâmetros físico-químicos e avaliações microbiológicas dos lodos ativados.

Com o objetivo de realizar vários estudos de tratabilidade envolvendo chorume com e sem pré-tratamento, foram montados diversos experimentos para aclimação do inóculo e em seguida, para tratamento dos diversos tipos de chorume, o que gerou uma grande demanda de avaliações microbiológicas.

Para a realização dessas análises, com a frequência desejada (a cada 24 h, no mínimo), foi empregado o procedimento simplificado de visualização em 5 pontos de cada lâmina com aumento 100 X e anotações dos resultados em planilhas conforme descrito no item 4.7.23.

A literatura embora possua grande número de informações sobre microscopia de lodos ativados, essas informações são principalmente a respeito de tratamento de efluentes sanitários e não podem ser aplicadas diretamente ao tratamento de outro tipo de efluente. Foi necessária então a realização de diversas coletas de lodo, bem como sua manutenção em condições de laboratório, para a realização de avaliações físico-químicas e microbiológicas e estabelecimento de correlações entre essas análises.

5.5.1. Estabelecimento de Critérios de Qualidade de Lodos Ativados

Cada inóculo coletado era submetido a um período de aclimação aos efluentes. A avaliação microscópica tinha como finalidade monitorar a qualidade desse inóculo durante o período em que ele estava sendo submetido a pequenas cargas de efluentes. Era necessário que ao final do período de aclimação o lodo apresentasse características de compatibilidade com o efluente a tratar, garantindo assim, maior capacidade para biodegradar compostos complexos presente no chorume.

Como o volume de informações obtidas com esses estudos eram muito grande foi necessário organizar a forma de registro e de análise desses dados. A partir do registro obtido com a avaliação de mais de 180 lâminas preparadas em uma seqüência de sete estudos de aclimatação, foram estabelecidos critérios de qualidade para o inóculo.

Para o estabelecimento desses critérios foram considerados de maior relevância os parâmetros Qualidade de Sedimentabilidade do Lodo (Tabela 28). Qualidade de Depuração da Microfauna (Tabela 29).

A Qualidade de Sedimentabilidade do Lodo foi determinada pelos critérios de análise de flocos e filamentosos. A observação dos flocos quanto a sua abundância e forma é um indicativo da ação das bactérias. Flocos compactos, robustos e, de tamanho médio são preferíveis, uma vez que, sedimentam rapidamente proporcionando melhor qualidade ao efluente tratado.

A observação dos filamentosos quanto a sua abundância e, principalmente quanto a forma que estão em relação aos flocos também foi fator decisivo no estabelecimento dos critérios de Qualidade de Sedimentabilidade.

Tabela 28. Critérios de caracterização da Qualidade de Sedimentabilidade do Lodo. Avaliado para lodos ativados (em batelada) com biomassa suspensa (baseado em Jenkins *et al.*, 1993; Mendonça, 2002).

QUALIDADE DE SEDIMENTABILIDADE DO LODO			
CRITÉRIO	BOA	MODERADA	RUIM
Tamanho dos flocos	Grande (G)	Intermediário e Médio (M)	Pequeno (P) e <i>pin point</i> (PP)
Forma dos flocos	Levemente difuso (LD)	Compacto (CO)	Difuso (DI)
Abundância dos Filamentosos	Intermediária (nível C)	Vários (nível D)	Poucos (nível A e B) Excessivo (nível E)
Filamentosos	Fazendo parte do floco (FP)	Misto (MI)	Ligando os flocos (LF)

Tabela 29. Critérios para caracterização da Qualidade de Depuração da Microfauna (Lodo ativado). O número de espécies era a média calculada após observação de cinco pontos (aleatórios) das lâminas (em duplicata) observadas.

QUALIDADE DE DEPURAÇÃO DA MICROFAUNA			
Critério	Boa	Moderada	Ruim
Ciliados livres (natantes)	Acima de 4	2 ou 3	Menor que 2
Ciliados pedunculados (fixos)	Presença	Presença	Ausência
Micrometazoários	2	3 ou 4	Maior que 5 Menor que 2
Variedade de espécies de microrganismos (aumento 400 X)*	Maior que 5	2 a 4 espécies	Inferior a 2 espécies

A literatura disponível sobre microorganismos indicadores de qualidade de depuração, principalmente em tratamento de efluentes sanitários, não representou um critério seguro para avaliar o lodo ativado recebendo carga de chorume e efluente sintético. Isto pode ser constatado pela alteração principalmente no sentido de redução da variedade de microorganismos, quando comparado com lodo ativado tratado com efluente sanitário.

O que pode ser observado e que está de acordo com o afirmado por Mendonça (2002) é que a predominância de um grupo de microorganismos em detrimento de outro é um indicativo importante.

A presença de microorganismos do Filo Protozoa, especialmente os ciliados natantes, foi considerado um fator positivo para a depuração. De acordo com Jenkins e colaboradores (1993) o aumento do número de ciliados ocorre quando aumenta a disponibilidade de alimento para esses microrganismos, ou seja, quando o crescimento do número de bactérias está ocorrendo. Sendo as bactérias as mais importantes depuradoras da matéria orgânica os ciliados consumindo essas bactérias promovem, conseqüentemente, a renovação das bactérias e dão continuidade ao clareamento do efluente. Quanto maior o número de ciliados melhor seria a qualidade de depuração.

Para as observações microscópicas realizadas, com aumento de 100X, ficou estabelecido que a para cada campo de visão a observação de mais de quatro ciliados era um evento muito raro, mesmo quando o lodo estava em boas condições gerais. Para cada campo de visão, foi considerado que 2 a 4 microorganismos estava relacionado com condições de uma boa qualidade de depuração.

De acordo com Jenkins e colaboradores, a presença de ciliados pedunculados (fixos) são bons depuradores de matéria orgânica. Nos estudos realizados pode ser observada a presença de colônias de ciliados pedunculados em diversas situações de tratamento. No entanto, a variedade das colônias estabelecidas dificultava a realização de quantitativos porque algumas colônias se estendiam além de cada um dos pontos focalizado para observação. Foi considerada, de acordo com Tabela 29, a presença e a ausência como indicativos de depuração.

As Figuras 46 e 47 apresentam alguns exemplos de Protozoários observados durante a realização das avaliações microbiológicas.

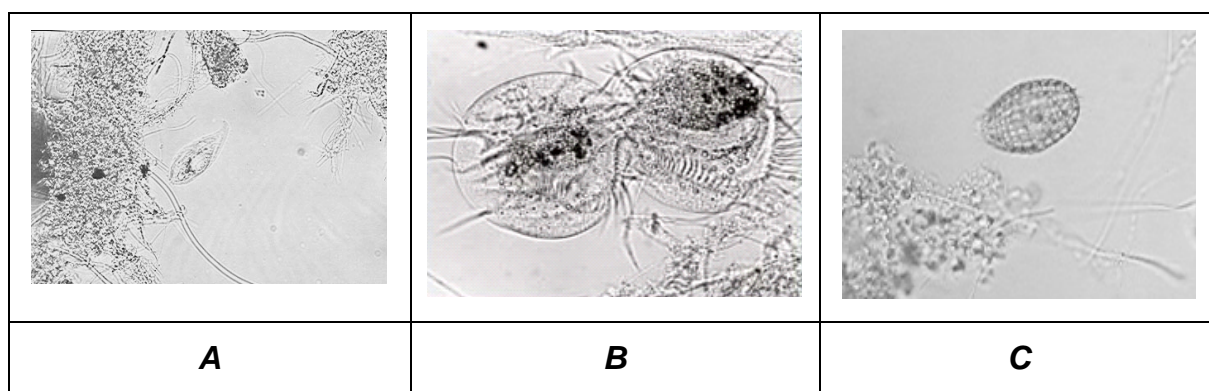


Figura 46. Protozoários observados sob luz comum: (A) ciliado natante (aumento 100X); (B) ciliado natante semelhante a *Euplotes* sp. (400X); (C) ciliado natante semelhante a *Coleps* sp. (400X).

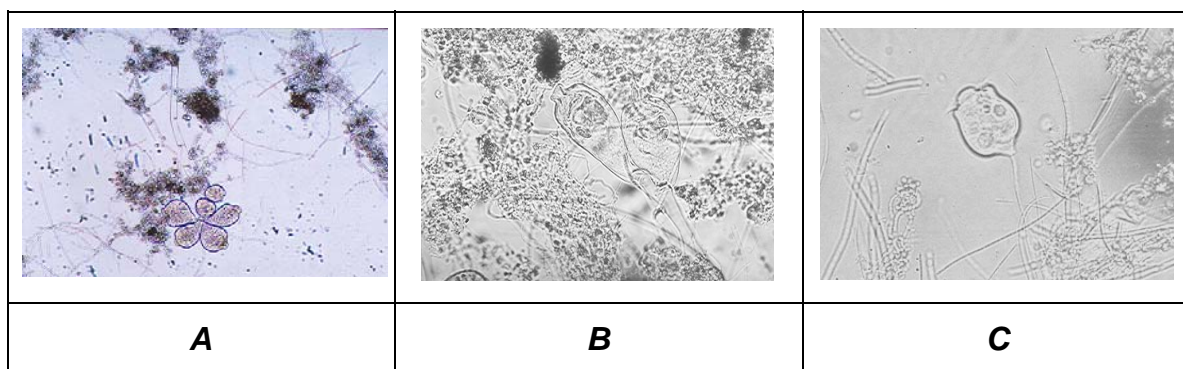


Figura 47. Protozoários observados sob luz comum: (A) colônia de ciliados fixos (100X); (B) ciliado fixo semelhante a *epistylis* (C) ciliado fixo semelhante a *vorticella*.

Segundo Madoni (1994), Bayerisches (1999) e Mendonça (2002) a presença de micrometazoários indica oxigenação adequada. Mas a presença de grande número desses microorganismos, que possuem grande capacidade de locomoção, pode causar quebra dos flocos. Por este motivo, foi estabelecido como lodo em boa qualidade aquele que apresentava uma quantidade intermediária (3 ou 4 organismos por ponto de focalização da lâmina) e má qualidade, o lodo com excesso (acima de 4) ou poucos (zero ou um) micrometazoários. Na Figura 48 podem ser observados alguns metazoários.

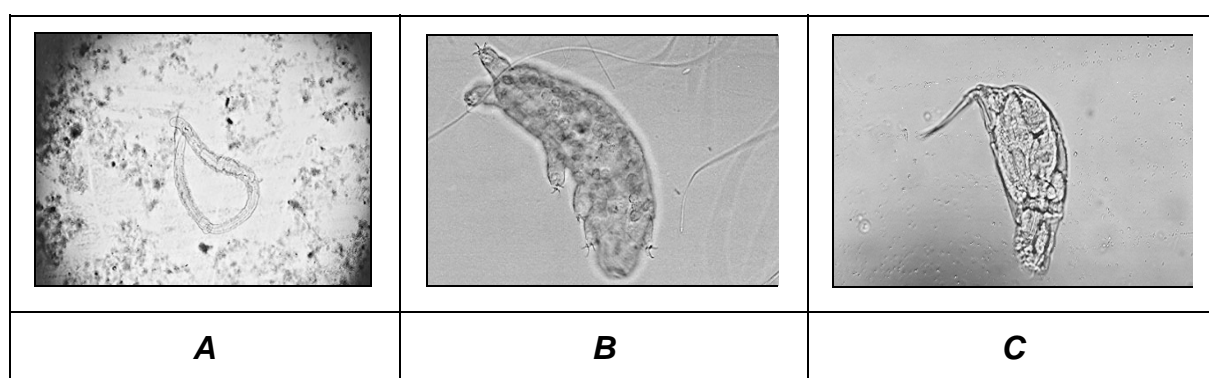


Figura 48. Metazoários observados sob luz comum: (A) metazoário semelhante a *Aeolosoma sp.* (100X); (B) metazoário semelhante a *Tardigrades* (400X); (C) metazoário semelhante a *Cephalodella sp.* (400X).

De acordo com Jenkins e colaboradores (1993) os flagelados são microrganismos característicos de lodo jovem e segundo BAYERISCHES (1999) a abundância de flagelados e de amebas está relacionado com alta carga e regiões de baixa aeração. Nas microscopias realizadas era freqüente a observação de flagelados, especialmente semelhante à *Euglena sp.* e, por esse motivo não foi empregado nos critérios de qualidade.

Embora *Vorticella microstoma*, um ciliado fixo, seja considerado por Vazoler (1989) e por BAYERISCHES (1999) como sendo um indicador de má depuração este tipo de ciliado fixo só passou a ser encontrado nos dois últimos experimentos realizados.

5.5.2. Aclimação de Inóculos

Os inóculos foram preparados para a realização de seis conjuntos de experimentos com o objetivo de avaliar a tratabilidade biológica de duas amostras de chorume (I2 e I3) pré-tratadas por três processos (UV/TiO₂, foto-Fenton e UV/H₂O₂). Para tanto, os inóculos foram preparados de forma independente e de acordo com metodologia descrita no item 4.5.2.1.

A mistura de chorume, denominado MIX, foi preparada de forma que apresentasse DQO igual a 2000 mg L⁻¹, sendo utilizada de acordo com o esquema geral de substituição do sobrenadante (Tabela 12). Para cada experimento foi coletado lodo da ETE Belém, aerado por 24 h, caracterizado e submetido ao processo de aclimação.

Os processos de aclimação foram realizados em reatores de batelada, com biomassa suspensa, onde ocorria a incorporação de todas as unidades, em um único tanque. O reator era carregado e seu conteúdo era misturado completamente, garantindo que todos os componentes da mistura ficassem expostos ao tratamento por um tempo igual ao da permanência do substrato no reator (24 h). A composição dos reatores para a aclimação foi determinada de acordo com as equações 39 e 40, de forma que o substrato fornecido estivesse na razão A/M de 0,10 kg_{DQO}kg⁻¹ SST d⁻¹.

Além dos controles físico-químicos, o acompanhamento de cada processo de aclimação através da realização regular de avaliações microscópicas mostrou algumas diferenças e exigiu pequenas mudanças de procedimento para que no final do processo de aclimação os inóculos apresentassem, segundo os critérios estabelecidos em (5.5.1) a qualidade de, no mínimo, Moderada.

De forma geral foi possível observar que, no início da aclimação, ocorria redução do tamanho e da abundância dos flocos. Quanto ao aspecto, os flocos compactos passavam a ser mais raramente observado dando lugar a maior número de flocos classificados como irregulares.

A forma com que os filamentosos estavam em relação aos flocos apresentou variação com os tipos de efluentes empregados. O efluente MIX formado com chorume proveniente do processo foto-Fenton foi o que proporcionou piores condições em termos de filamentosos. Na mistura preparada, com chorume I2, desde o primeiro dia de aclimação houve uma redução no número de filamentosos e, além disso, estes passaram a ser observado principalmente ligando os flocos (LF), o que juntamente com a classificação de poucos (nível B) levou a qualidade de sedimentabilidade de moderada a ruim (Figura 49).

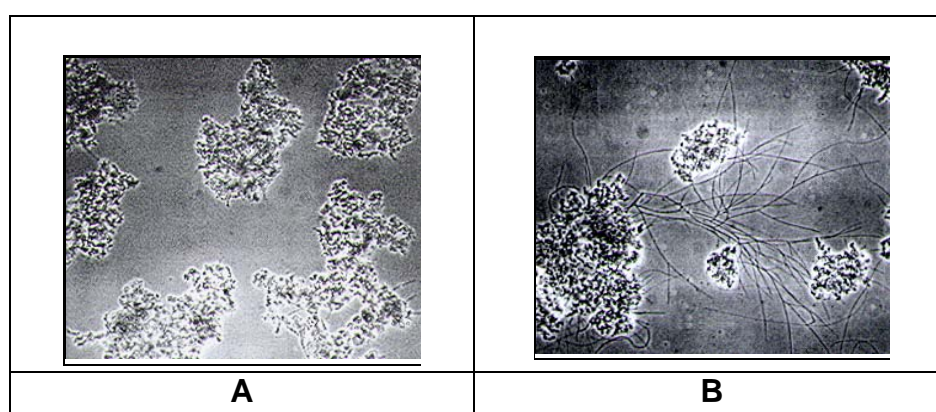


Figura 49. Filamentosos: (A) fazendo parte dos flocos e (B) interligando os flocos. (FONTE: Jenkins *et al.*, 1993).

O índice volumétrico de lodo manteve-se, no primeiro e no segundo dia, na faixa considerada boa, entre 50 e 100 ml g⁻¹. No terceiro dia, a aclimação foi interrompida, o lodo foi alimentado com efluente sanitário e aerado por 24 horas. Tendo melhorado as condições gerais dos flocos e filamentosos a aclimação foi recomeçada e conduzida no tempo programado.

No final deste período embora o número de filamentosos ainda estivesse baixo (entre B e C), uma parte destes estava agregada aos flocos, de forma que a qualidade de sedimentabilidade foi considerada Moderada e o inóculo, que apresentava a qualidade de depuração também considerada como Moderada foi empregado no tratamento. Com a amostra I3 não ocorreu o problema de redução de filamentosos, no entanto, devido à redução de número de espécies de microrganismo avaliada foi inoculado no segundo e no terceiro dia 10% de inóculo (cada dia) em boas condições. Com esta alteração o processo pode ser mantido de acordo com a programação básica.

As aclimações com mistura de chorume proveniente do tratamento pelo sistema UV/H₂O₂ não apresentaram maiores dificuldades. A qualidade do do inóculo, no final do processo, foi considerada Moderada (para chorume I2) e Boa (para chorume I3).

Dentre os três tipos de mistura, as misturas de chorume preparadas com chorume pré-tratado pelo processo de fotocatalise heterogênea foi o que apresentou melhores condições durante o período de aclimação. Enquanto que os outros efluentes proporcionaram crescimento de sólidos inferior a 12%, este tipo de efluente proporcionou crescimento nos sólidos de até 20% no dois últimos dias de aclimação. Como a razão A/M de 0,10 kg_{DQO}kg⁻¹ SST d⁻¹ foi empregada para todas as mistura empregadas, essa melhor condição de resposta (crescimento de sólidos, SST) da biomassa pode estar relacionada com: (a) remoção, pelo processo fotocatalítico, de intermediários de reação tóxicos ao lodo ativado e (b) maior grau de remoção de amônia durante o processo de fotocatalise heterogênea. Para esses processos de aclimação também pode ser observado que os flocos mantiveram-se mais compactos que para as outras mistura estudadas.

Para a mistura formada com o chorume pré-tratado pelo processo UV/H₂O₂ as observações dos flocos e das estruturas filamentosas indicaram que o lodo apresentava pequenas variações relacionadas, principalmente, com a redução do tamanho dos flocos. Mesmo assim foi possível manter a classificação quanto a qualidade de sedimentabilidade em Moderada. Os ciliados natantes sempre estiveram presentes no lodo o que foi um indicativo desenvolvimento de bactérias depuradoras. Não foi constatada a presença de *vorticela microstoma*. Foi comum o aparecimento de flagelados, porém em pequeno número. Com esses requisitos a que a qualidade de depuração desse lodo, no final do período de aclimação, foi considerada de Moderada a Boa.

Para todos os processos de aclimação realizado o número de espécies de microorganismos eram reduzidos no início da aclimação, vindo a aumentar sua frequência a partir do terceiro e quarto dia, mesmo quando o crescimento da biomassa (representado pelas determinações de SST) não ultrapassava a 10%. A recuperação de variedade de espécies, especialmente após o terceiro dia de aclimação, elevou a Qualidade de Depuração do Lodo e permitiu a manutenção dessa metodologia de aclimação. No final de cada processo de aclimação estiveram presentes ciliados livres natantes, suficientes para que a Qualidade de Depuração da Microfauna fosse Boa para os inóculos preparados.

Em experimento o inóculo foi considerado aclimatado quando, no final do período de aclimação, apresentava qualidade de sedimentabilidade Moderada ou Boa e qualidade de depuração Moderada ou Boa.

Com os resultados obtidos, foi considerado que a metodologia empregada para a realização dos processos de aclimação realizada em batelada, com controle dos parâmetros e com fornecimento de substratos de acordo com a programação mencionada selecionou uma variedade de microorganismos. Segundo Ellis e colaboradores (1996) os sistemas em batelada favorecem o processo de desenvolvimento de novas enzimas, devido à pressão gradual exercida sobre o inóculo.

O emprego de substrato para aclimação na forma de mistura, alternativa empregada com a finalidade de obter um comparativo entre os diversos tipos de adaptação de inóculo, foi descrita em trabalho realizado por Moreno e colaboradores (2004), como sendo uma boa opção para processo de aclimação de substratos com algum nível de toxicidade.

5.5.3. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Por Fotocatálise Heterogênea (UV/TiO₂)

Os testes de tratabilidade foram realizados com amostras do chorume pré-tratado pelo processo de fotocatálise heterogênea 60 e 90 min e, em paralelo com amostras de chorume sem pré-tratamento. Foram realizados dois conjuntos de experimentos. Cada conjunto foi formado por duplicatas de reatores contendo Efluente sintético (Controle), Chorume pré-tratado (UV/TiO₂, 60 min), Chorume pré-tratado (UV/TiO₂, 90 min), Chorume sem tratamento. As amostras de chorume pré-tratadas (UV/TiO₂) foram empregadas sem a retirada do semicondutor.

Os reatores receberam inóculo aclimatado anteriormente (lodo ativado com SST de 3,5 a 4,5 g L⁻¹), nutrientes e a carga de efluente. Os cálculos para preparação dos reatores foram realizados com base nas equações 30 e 40, sendo empregadas relações A/M de 0,1 kg_{DQO}kg⁻¹ SST d⁻¹. Essa baixa relação A/M foi escolhida, por ser um sistema funcionando com aeração prolongada e também devido a toxicidade apresentada pelo chorume, especialmente o chorume sem tratamento (avaliações de toxicidade, item 5.4.4.).

Os perfis de evolução da DQO durante os dois experimentos de tratabilidade biológica estão apresentados, sendo para a amostra I2 (Figura 50) e para a amostra I3 (Figura 51).

Para o chorume sem pré-tratamento a redução de DQO foi 20% para a amostra de chorume (I2) e 24% e para a amostra (I3).

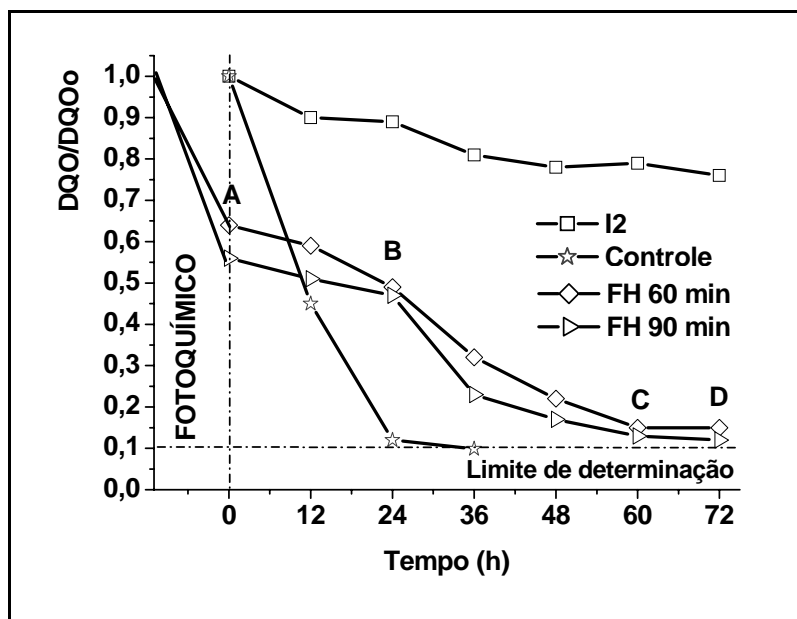


Figura 50. Razão DQO/DQOo para chorume pré-tratado por (fotocatálise heterogênea, FH 60 e 90 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento (I2).

Resultados similares foram observados no segundo experimento, realizado com amostra I3 (Figura 51).

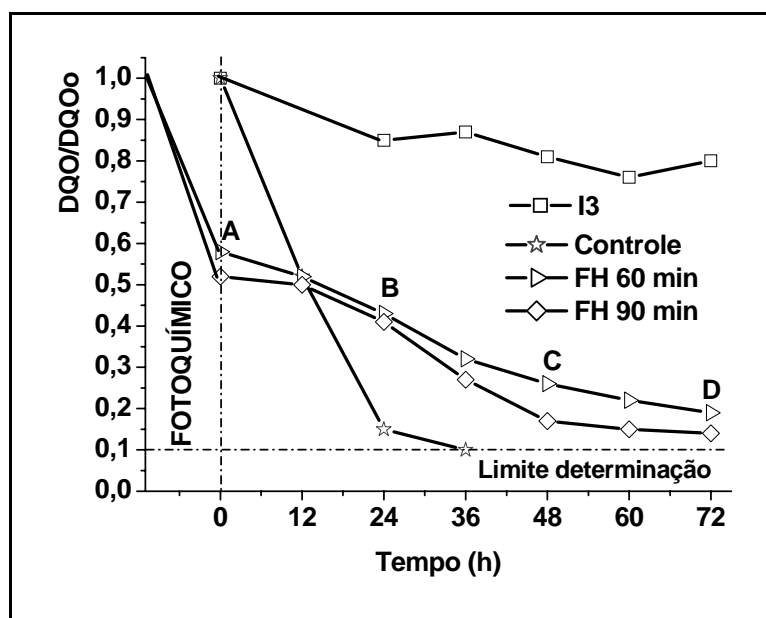


Figura 51. Razão DQO/DQOo para chorume pré-tratado por (fotocatálise heterogênea, FH 60 e 90 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento (I3).

O perfil de degradação (em DQO), para o chorume tratado, mostra que o processo de degradação pode ser avaliado em três fases diferentes. No segmento AB, pode ser observada uma pequena redução de DQO, o que indica que o inóculo ainda não estava perfeitamente aclimatado a nenhum dos dois substratos empregados. Entre 24 e 60 h (BC) ocorreu uma degradação que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com velocidade semelhante para os dois tempos de tratamento. Após o ponto C a redução não é significativa, indicando que o teste poderia ter sido encerrado em 60 h de tratamento.

Após a etapa de tratamento biológico dos dois experimentos realizados, o lodo ativado apresentou uma coloração escura, sugerindo adsorção de componentes amarronzados presentes no chorume. O fenômeno de adsorção de parte da matéria orgânica pode ser de extrema relevância, podendo ser responsabilizado por uma importante parcela da DQO removida (Pery *et al.*, 2002). Trata-se de um fato relevante, porém pouco discutido na literatura especializada, onde toda redução de carga orgânica é atribuída a processos de biodegradação.

O desempenho dos sistemas isolados e integrados (POas seguido de tratamento biológico), para as duas amostras de chorume estudadas, foi também avaliado em relação à remoção de nitrogênio amoniacal, fósforo total e cor (Figura 52).

A remoção de fósforo total foi bastante reduzida, em todos os processos ensaiados. De acordo com a literatura (Im *et al.*, 2001; Uygur e Kargi, 2004), o tratamento biológico de matrizes complexas, especialmente com alta carga orgânica, resulta em baixa remoção de nutrientes, particularmente de fósforo. Uma melhora pode ser conseguida através do desenvolvimento de regiões anóxicas no interior do reator.

A remoção de nitrogênio amoniacal foi eficiente no processo de fotocatalise heterogênea integrado ao sistema biológico (remoção total de 81%). Mesmo assim, o efluente final, em termos de nitrogênio amoniacal, não atende o padrão de lançamento estabelecido pela Resolução CONAMA 357 (5 mg L⁻¹).

A redução de cor (medida como absorbância em 410 nm) ocorreu principalmente na etapa fotoquímica, o que está de acordo com a literatura. Normalmente, processos biológicos pouco contribuem com a remoção de cor. Quando alguma descoloração ocorre, é devida principalmente ao fenômeno de adsorção no lodo.

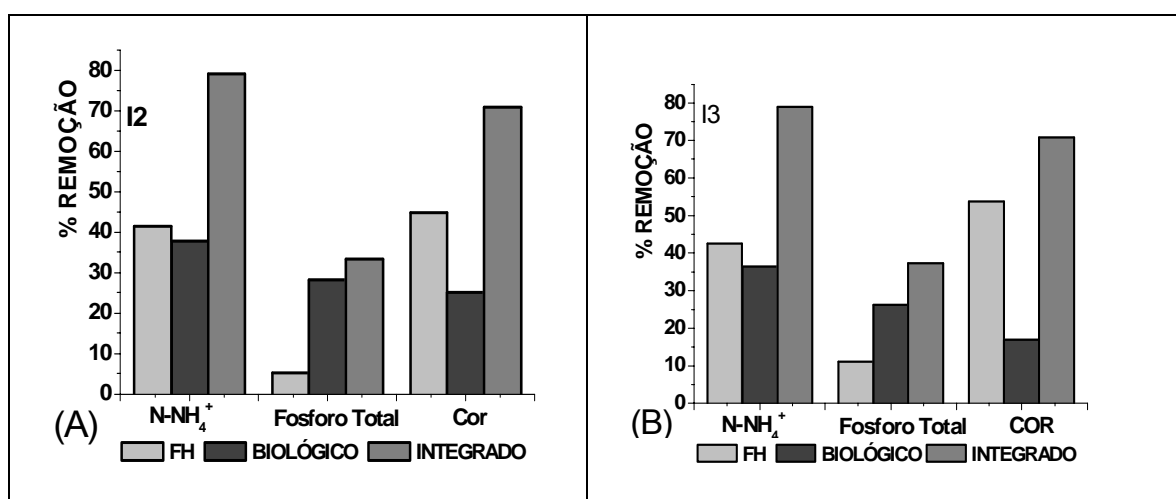


Figura 52. Remoção de nitrogênio amoniacal, fósforo total e cor nas amostras de chorume por POAs e por processos integrados. (A) Chorume I2 e (B) Chorume I3.

5.5.4. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Por Processo Foto-Fenton.

Os testes de tratabilidade foram realizados com amostras do chorume pré-tratado pelo processo foto-Fenton 60 min e, em paralelo com amostras de chorume sem pré-tratamento. Foram realizados dois conjuntos de experimentos. Cada conjunto foi formado por duplicatas de reatores contendo Efluente sintético (Controle), Chorume pré-tratado e Chorume sem tratamento. Foi necessário um grande ajuste de pH (de 3,0 para 7,0) das amostras de chorume pré-tratadas.

Os reatores receberam inóculo aclimatado anteriormente, lodo ativado com SST de 3,5 g L⁻¹ e 4,2 g L⁻¹ para amostras I2 e I3, respectivamente. As relações A/M empregadas para compor a cada de cada reator foram de 0,1 a 0,11 kg_{DQO}kg⁻¹ SST d⁻¹.

As amostras de chorume sem tratamento apresentaram uma pequena redução de DQO no tratamento biológico, tal qual nos sistema de fotocatalise heterogênea descrito anteriormente. A melhor redução de DQO foi obtida com o chorume I3 (aproximadamente 30%) para 72 horas de tratamento biológico (Figura 53).

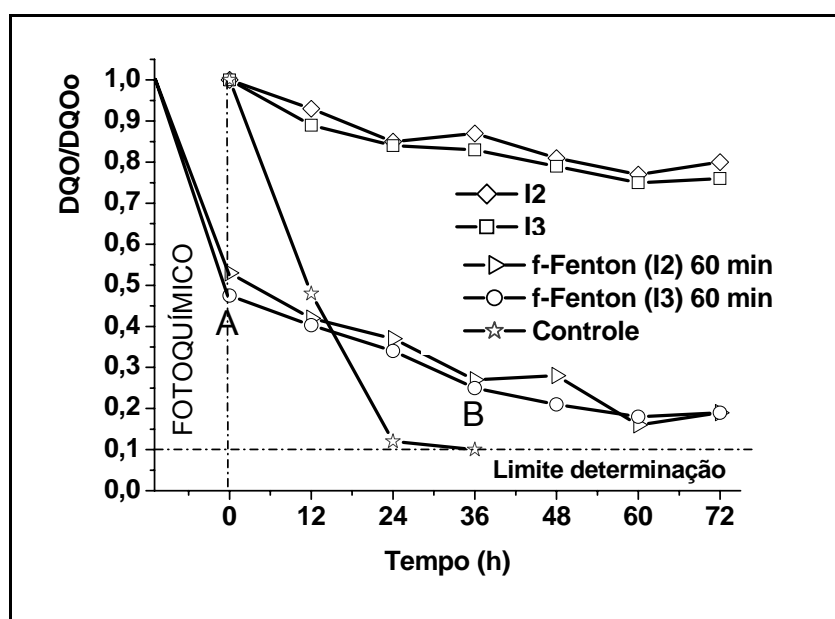


Figura 53. Razão DQO/DQOo para chorume pré-tratado por (foto-Fenton 60 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento. Chorume das amostras I2 e I3.

A figura 54 permite observar a pouca efetividade dos tratamentos biológicos, em relação à redução de massa molar aparente. Por sua vez, observa-se que o tratamento fotoquímico induz importantes modificações na massa molar na matriz, proporcionando um melhor resultado de tratabilidade quando submetida ao tratamento aeróbio.

O parâmetro de maior redução pelo processo foto-Fenton foi a cor, o que garantiu um efluente praticamente transparente. A desvantagem desse processo é a exigência de duas etapas de acerto de pH, antes do processo fotoquímico e após (para adequá-lo ao sistema biológico). Já os parâmetros cor, nitrogênio amoniacal e fósforo total não foram convenientemente reduzidos (Figura 55).

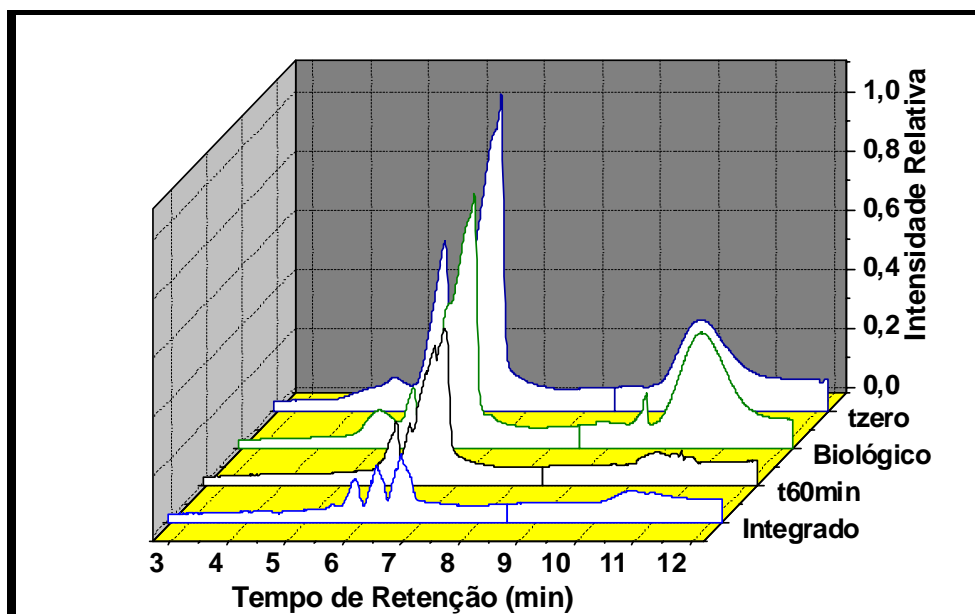


Figura 54. Perfil cromatográfico determinado em uma coluna de permeação em gel. Evolução da distribuição de massas molar nas amostras de chorume sem pré-tratamento (tzero), submetida ao tratamento biológico (Biológico), submetida ao sistema foto-Fenton (t 60 min) e ao tratamento integrado. Coluna Ohpak SB-803 HQ, fase móvel água bidestilada, fluxo 1 ml min^{-1} . Temperatura 30°C .

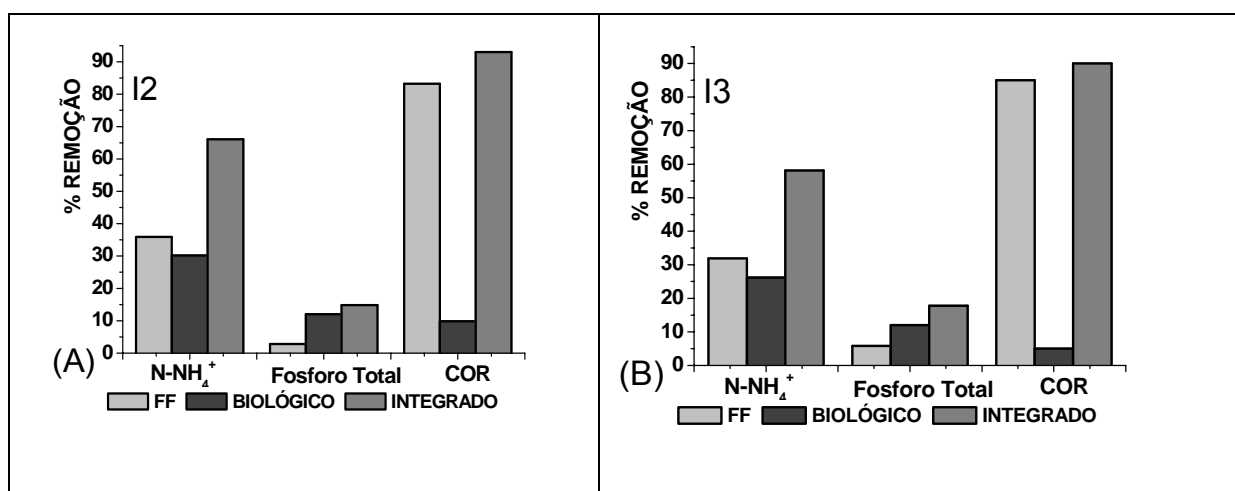


Figura 55. Comparação entre os processos fotoquímicos integrados a biológicos em termos de remoção de nutrientes e de cor (sistema foto-Fenton, 60 minutos de tratamento). (A) Chorume I2 e (B) Chorume I3.

5.5.3. Tratamento Biológico do Chorume Pré-tratado Pelo Sistema UV/H₂O₂.

Os testes de tratabilidade foram realizados com amostras do chorume pré-tratado pelo sistema UV/H₂O₂ 60 min e, em paralelo com amostras de chorume sem tratamento. Os dois conjuntos de experimentos foram formados empregando além do chorume pré-tratado, chorume sem tratamento e controle (efluente sintético).

No primeiro experimento (amostra I2) os reatores foram preparados com inóculo caracterizado como SST de 4,3 g L⁻¹. Para o experimento com a amostra I3, os reatores foram preparados empregando SST de 3,8 g L⁻¹. A relação A/M empregada na composição dos reatores foi mantida em 0,10 a 0,11 kg_{DQO} kg⁻¹ SST d⁻¹ semelhante aos demais experimentos realizados.

As amostras de chorume sem tratamento (I2 e I3) tiveram uma pequena redução de DQO quando submetidas ao inóculo aclimatado. Isto vem a confirmar o indicativo obtido nos experimentos de biodegradabilidade e toxicidade, realizados preliminarmente. Os valores de redução de DQO são inferiores a 30%, mesmo acrescida da remoção atribuída a adsorção no lodo ativado (Figura 56).

Para as amostras pré-tratadas, uma discreta degradação pode ser observada nas primeiras 24 horas, o que demonstra a necessidade de um maior período de adaptação do sistema biológico ou a existência de uma inexpressiva fração rapidamente biodegradável, tal como citado por Ekama e colaboradores (1986) e Andreottola e colaboradores (2005). A maior taxa de degradação ocorreu entre 24 e 72 horas, atingindo uma remoção total de DQO da ordem de 90%.

A remoção de cor, nitrogênio amoniacal e fósforo total é apresentada na Figura 57. Como nos casos anteriores, a cor pode ser removida com bastante eficiência pelo sistema fotoquímico, com pouca participação da componente biológica. A remoção de formas amoniacais é praticamente equivalente em ambos processos isolados, enquanto que a remoção de fósforo esteve na faixa de erro do método.

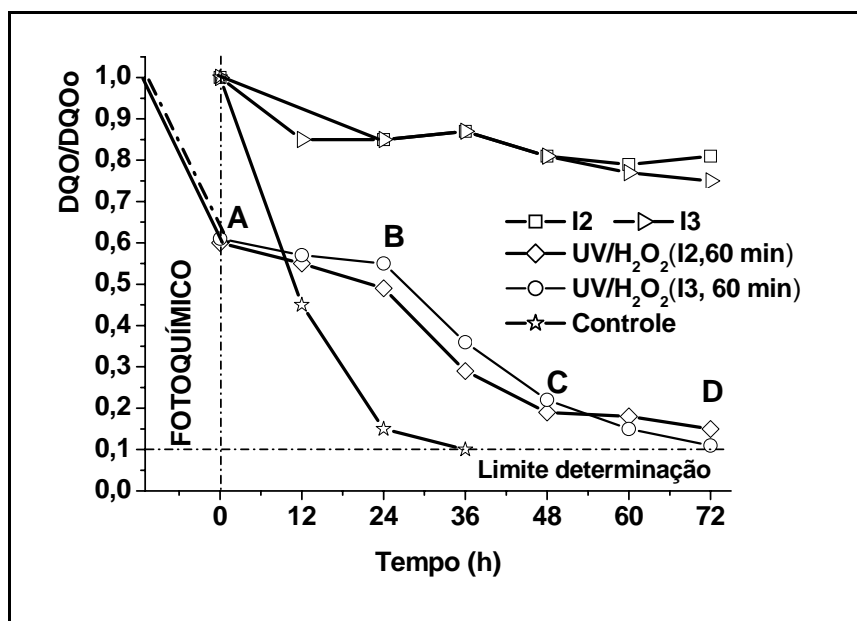


Figura 56. Razão DQO/DQOo para chorume pré-tratado por (UV/H₂O₂, 60 min) integrado a etapa de tratamento biológico e para amostras de chorume sem tratamento. Chorume das amostras I2 e I3.

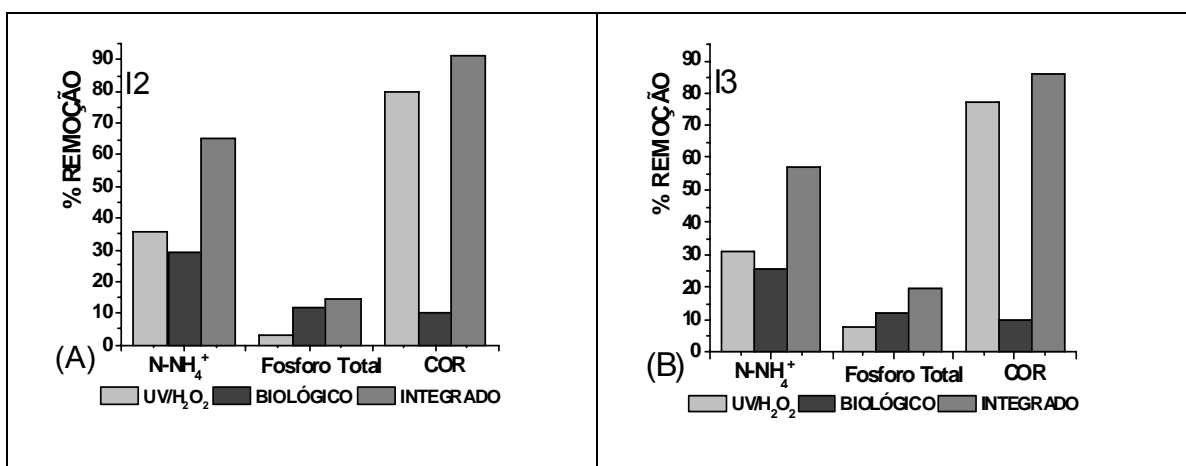


Figura 57. Comparação entre os processos fotoquímicos integrados a biológicos em termos de remoção de cor e nutrientes, sistema UV/H₂O₂. (A) Amostra I2 e (B) Amostra I3.

5.6. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TRATAMENTO INTEGRADO

Em função dos resultados obtidos com o tratamento por Processos Oxidativos Avançados seguido pelo Tratamento Biológico (Tratamento Integrado), é possível salientar as seguintes observações.

1. De forma geral o perfil microbiológico do lodo que recebeu chorume velho indicou péssimas condições, desde a primeira observação, na qualidade de sedimentação e provocou ausência quase completa dos microrganismos. Os valores de sólidos sedimentáveis indicaram que ao invés de ocorrer crescimento de biomassa, ocorreu significativa redução, mesmo para cargas baixas do efluente.

2. Todos os processos oxidativos avançados estudados induzem importantes modificações na matriz de chorume, modificações estas que melhoram significativamente o desempenho do tratamento biológico posterior. Adicionalmente, o conjunto de metodologias utilizado para monitoramento da viabilidade do lodo demonstra um efeito extremamente benéfico do tratamento prévio das amostras de chorume.

3. Tal como esperado, a remoção de cor foi significativa apenas durante os pré-tratamentos fotoquímicos. Os processos integrados envolvendo os sistemas foto-Fenton e UV/H₂O₂ permitiram a remoção de praticamente toda a coloração inicial dos resíduos, gerando um efluente de impacto visual quase nulo.

4. Mesmo propiciando a boa descoloração, relação DBO₅/DQO favorável e bom desempenho nos testes de tratabilidade, o processo UV/H₂O₂ não favoreceu apresentou resistência ao tratamento nas primeiras 24 horas.

5. Em relação à remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo total, o desempenho dos sistemas isolados e integrados foi bastante discreto, tal como reportado na literatura especializada. A remoção de nitrogênio amoniacal atingiu valores expressivos (84%) somente quando da aplicação do sistema fotocatalise heterogênea seguido de tratamento por lodo ativado. Mesmo assim, o teor residual não atende o padrão de lançamento estabelecido pela Resolução CONAMA 357.

As tabelas 30 e 31, apresentam resumos dos processos estudados

Tabela 30. Desempenho Processos Oxidativos Avançados (POAs) em 60 min de tratamento.

Processos Oxidativos Avançados (POAs)					
PARÂMETRO AVALIADO	O₃/OH⁻	UV/TiO₂	FENTON	FOTO-FENTON	UV/H₂O₂
Redução de cor (%)	50 – 55*	38 – 46	≅ 20	80 - 83	43 - 53
Redução de DQO (%)	20 - 23	34 – 40	10 - 15	48 - 55	43 - 53
Redução de COD (%)	≅ 10	45 – 50	Não avaliado	88 - 97	80 – 84
Razão DBO₅/DQO (em relação ao chorume sem tratamento), valor médio	Aumento 1,2 X	Aumento 3,0 X	Não avaliado	Aumento 3,2 X	Aumento 3,6 X
Consumo de Energia** (para reduzir 50% da DQO de 1 m³) kW m⁻³	Não avaliado	≅ 2187,5	Não avaliado	≅ 989,6	≅ 1145,8

* As faixas correspondem aos valores mínimos e máximos encontrados em diversos experimentos realizados com as amostras I2, I2 e I3.

** O cálculo do consumo de energia para reduzir em 50% da DQO, foi realizado empregando a equação.

$$E = P \times t \times 1000/V \quad (\text{equação 41})$$

Onde: P: potência da lâmpada (em kW);

V: volume em litros; t: tempo de reação (em h) necessário para promover a redução de 50% da DQO do efluente.

Tabela 31. Desempenho dos tratamentos na Etapa de Tratamento Isolado (POAs) e no Tratamento Integrado (POAs seguidos por Tratamento Biológico com Lodos Ativados).

PROCESSOS	REMOÇÃO (%)				CONDIÇÕES PARA OS PROCESSOS
	DQO	NH ₄ -N	FÓSFORO TOTAL	COR	
UV/TiO ₂	44,0	40,5	5,1	49,2	Pequeno ajuste de pH
UV/TiO ₂ + Biológico	86,5	79,1	33,3	70,9	Não necessária remoção do TiO ₂ .
foto-Fenton	32,9	30,4	2,9	84,1	Grande ajuste de pH
foto-Fenton + Biológico	83,9	62,1	14,8	91,5	Remoção do residual de H ₂ O ₂ Grande ajuste de pH
UV/H ₂ O ₂	43	33,5	5,3	78,7	Pequeno ajuste de pH
UV/H ₂ O ₂ + Biológico	90,5	62,5	17,2	87,1	Remoção do residual de H ₂ O ₂ e ajuste de pH

6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos no decorrer do trabalho, e com base nas tabelas 30 e 31, pode-se concluir que:

As amostras de chorume proveniente das células antigas do aterro sanitário apresentam características que permitem a sua classificação como chorume estabilizado. Dentre deste contexto, destaque pode ser dado a características como: pH básico, baixa razão de biodegradabilidade (DBO_5/DQO), alta concentração de nitrogênio amoniacal, elevada alcalinidade e alta concentração de espécies de elevada massa molar aparente.

Testes específicos, orientados à avaliação preliminar da biodegradabilidade das amostras de chorume bruto, comprovaram a sua elevada recalcitrância. Tal comportamento foi confirmado nos estudos de degradação envolvendo sistema de lodos ativados.

Os processos de fotocátalise heterogênea, foto-Fenton e UV/H_2O_2 , além de permitir elevada remoção da cor e carga orgânica, permitiram importantes aumentos na biodegradabilidade da matriz em estudo. Adicionalmente, os três processos fotoquímicos acima mencionados apresentaram compatibilidade de integração com o sistema de lodos ativados, não manifestando nenhum efeito nocivo no processo biológico aplicado na seqüência.

O tratamento preliminar da matriz de chorume favoreceu significativamente o tratamento biológico posterior, aumentando a eficiência da remoção de carga orgânica e permitindo a manutenção da viabilidade do lodo. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado ao processo de fotocátalise heterogênea, que permitiu uma eficiente integração com o sistema biológico, sem a necessidade de uma separação previa do semicondutor (TiO_2).

Enfim, os resultados obtidos pela aplicação de processos integrados confirmaram a principal hipótese do trabalho, que considerava a integração de processos oxidativos avançados com processos biológicos fundamentados no sistema de lodos ativados como melhor estratégia para a remediação de matrizes complexas como a aqui estudada.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Consideramos importante a continuidade deste trabalho, principalmente visando o desenvolvimento de sistemas em escala piloto, que possam contribuir com a consolidação de rotinas integradas deste tipo e com a avaliação de importantes parâmetros econômicos.

Torna-se necessário também, que processos auxiliares sejam estudados para a remoção específica de amônia. Trata-se de um parâmetro relevante, que inviabiliza muitas alternativas biológicas de tratamento.

Finalmente, consideramos relevante o estabelecimento de metodologias padronizadas para avaliação de toxicidade, ferramentas fundamentais para avaliação da remediação de qualquer matriz de natureza complexa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACGDACG , O. N.; SPONZA, D. T. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. **Process Biochemistry**. V. 40, p. 895–902, 2005.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**. V. 36, p. 1143-1154, 2002.
- AMAT A. M.; ARQUES, A.; LÓPEZ, F.; MIRANDA, M.A. Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. **Solar Energy**. V.79, (4), p. 393-401, 2005.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**. V. 31, (11), p. 2775-2782, 1997.
- ANDREOTTOLA, G.; OLIVEIRA, E. L.; FOLADORI, P.; DALLAGO, L.; PETERLINI, R.; CADONNA, M. Método respirométrico para monitoramento de processos biológicos. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**. V.10, p.14-23, 2005.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation by means of hydrogen peroxide of aromatic substrates in water/goethite slurry. **Water Research**. V. 36, p. 4691-4698, 2001.
- APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** (APHA, AWWA), 19th ed., WPCF, New York, 1995.
- ARCHIBALD, F.; MÉTHOT, M.; YOUNG, F.; PAICE, M. G. A simple system to rapidly monitor activated sludge health and performance. **Water Research**. V. 35, p. 2543– 2553, 2001.

-
- BAE, B., JUNG, E. S., KIM, Y. R., SHIN, H. S. Treatment of Landfill Leachate Using Activated Sludge Process and Electro-Beam Radiation. **Water Research**. Vol. 33, (11), p. 2669 – 2673, 1999.
- BANDALA, E. R.; ARANCIBIA-BULNES, C.A.; OROZCO, S. L.; ESTRADA, C. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. **Solar Energy**. V. 77, p. 503–512, 2004.
- BARLAZ, M. A.; HAM, R. K.; SCHAEFER, D. M. Methane Production from Municipal Refuse: A Review of Enhancement Techniques and Microbial Dynamics, **CRC Critical Review Environmental Control**, V. 19, (6), p. 557-569, 1990.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**. V. 53, p. 131-144, 1999.
- BAUN, A.; JENSEN, S.D.; BJERG, P.L.; CHRISTENSEN, T.H.; NYHOLM, N. Toxicity of organic chemical pollution in groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). **Environment Science Technology**. V.34, p.1647–1652, 2000.
- BAUN, A.; LOTTE, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A; CHRISTENSEN, T.; BJERG, P. L. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**. V. 65, (3-4), pg. 269-291, 2003.
- BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L. A.; BJERG, P. L; CHRISTENSEN, T. H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests. **Water Research**. V. 38, p. 3845–3858, 2004.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT. **Das mikroskopische bild bei der biologischen abwasserreinigung**. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 1999.

-
- BEKBOLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMAM, D.W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. **Solar Energy**. V. 56, (5), p. 455-469, 1996.
- BELEZE, F. **Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados fundamentados em ozonização**. Curitiba, 2003. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), UFPR.
- BELTRAN, F. J.; RIVAS, F.J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. Stabilize leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. **Water Research**. V. 37, p. 4823-4834, 2003.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. V. 25, (3), p. 477-482, 2002.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A.C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**. V. 117, (2/3), p. 235-242, 2005.
- BITTON, G. **Wastewater Microbiology**, 2. ed., Ed. Wiley-Liss, New York, 1999.
- BOHDZIEWICZ, J.; BODZEK, M.; GÓRSKA, J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. **Process Biochemistry** V. 36, p. 641-646, 2001.
- BOOTHE, D. D. H.; SMITH, M. C.; GATTIE, D. K.; DAS, K. C. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. **Advances in Environmental Research**. V. 5, p. 285-294, 2001.
- BRAIG, S.; COULOMB, I.; COURANT, P.; LIECHTI, P. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies. **Ozone Science & Engineering**. V. 21, p. 1-22, 1999.

-
- BRAGA, F. S.; LOPES, V. L.; AGOSTINI, R. M.; FONSECA, M. H. G. Avaliação do aproveitamento de chorume proveniente de aterro sanitário na compostagem de resíduos sólidos urbanos. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vitória- ES, 2002.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. **Chemosphere**. V.59, p. 819-829, 2005.
- CALACE, N.; MASSIMIANI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach. **Chemosphere**. V. 44, p. 1025-1035, 2001.
- CALIJURI, M.; MELO, A. L. O.; LORENTZ, JF. Identificação de Áreas para a Implantação de Aterros Sanitários com Uso de Análise Estratégica de Decisão. **Informática Pública**, V. 4, (2), p. 231-250, 2002.
- CASTILHO, M.; BARCELÓ, D. Characterization of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. **Analytical Chemical Acta**. V. 426, p. 253-264, 2001.
- CHAN, G. Y. S.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**. V. 118, p. 393-399, 2002.
- CHEN, Y.; CHEN, Y,-S.; XY, O.; ZHOU, O. GU, G. Comparison between acclimated and unaclimated biomass affecting anaerobic-aerobic transformations in the biological removal of phosphorus. **Process Biochemistry** . V.40, p. 723-732, 2005.
- CHEUNG, K.C.; CHU, L. M.; WONG, M. H., Ammonia stripping as a pretreatment landfill leachate. **Water Air Soil Pollut**. V. 94, p. 209-221,1997.
- CHIANESSE, A.; RANAURO, R.; VERDONE, N. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. **Water Research**. V. 33, (3), p. 647-652, 1999.

-
- CHIANG L.; CHANG J.; CHUNG, C. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pre-treatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. **Environmental Engineer Science**. V. 18, p.369-78, 2001.
- CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S.-I. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 39, (2), p.125-133, 2002.
- CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S.-I. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. **Chemical Engineering Journal**. V. 98, (3), p. 245-253, 2004.
- CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**. V. 32 (1), p. 125-135, 1998.
- CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. V.16, p. 659-718, 2001.
- CINTRA, F. H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G. S. Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos urbanos. **VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vitória-ES, 2002.
- CLEMENT, B.; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **The Science of the Total Environmental**. V. 170, p. 71-79, 1995.
- CLEMENT, B.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D-D. Estimation of the hazard of landfill leachates through toxicity testing of leachates. **Chemosphere**. V. 35, (11), p. 2783-2796, 1997.
- CONAMA 357. **Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional**. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução N. 357,18/05/2005.

-
- COSTA, F.C.; RODRIGUES, F. S. M.; FONTOURA, G. T.; CAMPOS, J. C.; SANTÁNA J.R.; DEZZOTI, M. Tratamento do efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V. 8, (4), p.274-284, 2003.
- CRITTENDEN, J. C.; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for UV/H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**. V. 33 (10), p. 2315-2328, 1999.
- CURCÓ, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; GIMENEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. V. 44, p. 199-217, 1996.
- D'ALMEIDA, M. L. O. e VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. São Paulo-SP. 2^a ed. IPT/CEMPRE, 2000.
- DALZELL, D. J. B.; ALTE, S.; ASPICHUETA, E.; DE LA SOTA, A. ETXVEBARRIA, J.; GUTIERREZ, M.; HOFFMANN, C. C.; SALES, D.; OBST, U.; CHRISTOFI, N. A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. **Chemosphere**. V. 47, (5), p. 535-545, 2002.
- DIAMADOPOLOUS, E. Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. **Water Research**. V. 28, (12), p. 2439-2445, 1994.
- DING, A.; ZHANG, Z.; FU, J.; CHENG, L. Biological control of leachate from municipal landfills. **Chemosphere**. V. 44, p. 1-8, 2001.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- EKAMA G.; DOLD, P.L.; MARAIS, G.V.R. Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems. **Water Science Technology**. V. 18, p. 91-114, 1986.

-
- EL FADEL, M.; KHOURY, R. Modeling Settlement in MSW Landfills: a critical review. **Environmental Science and Technology**. V.30, (3), p.327-361, 2000.
- EL FADEL, M.; DOUSEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Factors influencing solid waste generation and management. **Waste Management**. V. 22, p. 269 - 276, 2002.
- EPA HANDBOOK. Advanced Photochemical Oxidation Processes (1998). Disponível em: (<http://www.epa.gov/ord/nrmrl/pubs>) Acesso em: 15 Janeiro de 2005.
- FENT, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites: Review. **Toxicology Letters**. V. 12, p. 1-13, 2003.
- FERREIRA, J. A.; ANJOS, L. A. Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados à gestão dos resíduos sólidos municipais. **Caderno de Saúde Pública**. V.2, p.194 -199, 2001.
- FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**. V. 54, (3), p. 335-343, 2004.
- FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. V.23, p. 504-511, 2000.
- FUJITA, M.; IKE, M.; UESUGUI, K. Operation parameters affecting the survival of genetically engineered microorganisms in activated sludge process. **Water Research**. Vol. 28. p.1667-1672, 1994.
- GAIDESKI, A. A. **Curitiba: O gerenciamento dos resíduos sólidos: passado, presente e perspectivas**. Florianópolis, 1991. Dissertação (Mestrado em Geografia), UFSC.

-
- GASPAR, P. M. F. G. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB em sistemas de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada a remoção físico-química do fósforo.** São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia), USP.
- GAZETA DO POVO, **15 de maio de 2003**, Jornal Diário, Curitiba-Paraná
- GAZETA DO PARANÁ, **11 de maio de 2004**, Jornal Diário, Curitiba-Paraná
- GHALY, M. Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: A comparative study. **Waste Management**. V. 21, p. 41-47, 2001.
- GLAZE W. H.; KANG, J-W. Advanced oxidation processes: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industry Engineer Chemical Research**. V. 28, p.1573 - 80, 1989.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research**. V.8, (3-4), p. 501-551, 2004a.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II. Hybrid methods. **Advanced Environmental Research**. V.8, (3-4), p. 553-597, 2004b.
- GOMES, S. L. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluente têxteis.** Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP.
- GOZZO, F. Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 171, p. 1-22, 2001.
- HARMSSEN, J., Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. **Water Research**. V. 17, p. 699- 707, 1983.
- HINSHAW, F.D.; TRENHOLM, A. R. Hazardous waste incineration emission in perspective. **Waste Management**. V.21, p. 471-475, 2001.

-
- HONG, S.; ELIMELECH, M. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 132, (2), p. 159-181, 1997.
- HUANG, L-N.; ZHOU, H.; SHUANG, Z.; QU, L-H. Phylogenetic diversity of bacteria in the leachate of a full-scale recirculating landfill. **FEMS Microbiology Ecology**, 2005 (*In press*).
- HUANG, S.; DIYAMANDOGLU, V.; FILLOS, J. Ozonation of leachates from aged domestic landfill. **Ozone Science & Engineering**, V. 15, p. 433 - 444, 1993.
- HUFSCHIMID, A.; SLOOTEN, K. B-V.; STRAWCZYNSKI, A.; VIOGET, P.; PARRA, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. BOD₅ measurements of water presenting inhibitory Cu²⁺. Implications in using of BOD to evaluate biodegradability of industrial wastewaters. **Chemosphere**. V. 50, p.171-176, 2003.
- IBGE INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em (<http://www.ibge.gov.br>). Acesso em: em 13 de Julho de 2005.
- IM, J. H.; WOO, H. J.; CHOI, M. W.; HAN, K. B.; KIM, C. W. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. **Water Research**. V. 35, p. 2403-2410, 2001.
- IRENE, M.; LO, C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**. V. 22, p.433-442, 1996.
- JENKINS, D.; RICHARD, G. M.; DAIGGER, T. G. **Manual on the Causes and control of Activated Sludge Bulking and Foaming**. 2^aed., Ed. Lewis Publishers Michigan, 1993.
- JENSEN, D. L.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Speciation of heavy metals in landfill leachate polluted groundwater. **Water Research**. V. 33, (11), p. 2642-2650, 1999.
- JONSSON. S.; EJLERTSON, J.; LEDIN, A. MERSIOWSKY, B.; SVENSSON Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills. **Water Research**. V.37, p. 609 - 617, 2003.

-
- JUCÁ, J.F.T. E MACIEL, F. J. Permeabilidade ao gás de um solo compactado não saturado. In: **4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental**, São José dos Campos, V.1, p. 384-91, 1999.
- JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. **10º SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Braga, Portugal – 16 a 19 de Setembro de 2002.
- KANG, Y. W.; HWANG, K.-Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research**. V. 34, (10) , p. 2786-2790, 2000.
- KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**. V. 36, (16), p. 4023 - 4032, 2002.
- KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**. V. 33, p.588-595, 2003.
- KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition. **Enzyme and Microbial Technology**. V. 34, p. 422–428, 2004.
- KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**. V. 31, p.1013-1020, 1997.
- KIM, S.; GEISSEN, S.; VOLGEPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science Technology**. V.35, p. 239–248, 1997.
- KIWI, J., PULGRAIN, C., PERINGER P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. **Applied Catalysis**. B: Environmental. V. 3, p. 335-341, 1994.

-
- KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**. V. 32, (4), p. 297 - 336, 2002.
- KOERNER, R. M.; SOONG, T.-Y. Leachate in landfills: the stability issues. **Geotextiles and Geomembranes**. V. 18, p. 293-309, 2000.
- KOH, O.; CHEN-HAMACHER, X.; HICKE, K.; THIERMANN, W. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemical Photobiology**. V. 162, p. 261-271, 2004.
- KUNZ, A. **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico**. Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**. V. 25, (1), p. 78-82, 2002.
- LEAHY, J. G.; SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates. **Water Research**. V. 34, (8), p. 2390-2396, 2000.
- LEMA, J.M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water Air Soil Pollute**. V.40, p.223-250, 1998.
- Li, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**. V. 19, p. 409 - 415, 1999.
- LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method. **Water Research**. Vol. 34, (17), p. 4243 - 4249, 2000.
- LINLIN, H.; JIANLONG, W.; XIANGHUA, W.; YI, Q. The formation and characteristics of aerobic granules in sequencing batch reactor (SBR) by seeding anaerobic granules. **Process Biochemistry**. V. 40, p. 5–11, 2005.

-
- LOIKIDOU, M.; VITHOULKAS, N.; KAPETANIOS, E. Physico-chemical treatment of leachate from landfill, J. **Environment Science Health**. V. A27, p. 1059 - 1066, 1992.
- LOUKIDOU, M. X; ZOUBOULIS, A. I. Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. **Environmental Pollution**. Vol. 111, p. 273-281, 2001.
- LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A. C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**. V. 54, p.1005 - 1010, 2004.
- MADONI, P.; DAVOLI, D.; GORBI, G.; VESCOVI L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. **Water Research**. V. 20, p.135-141, 1996.
- MADONI, P. A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. **Water Research**. V. 28, p.67-75, 1994.
- MAIA, C. M. B. F. **Acompanhamento do processo de compostagem da serragem de *Pinus taeda* pelas características químicas e espectroscópicas das substâncias húmicas em formação**. Curitiba, 2003. Tese (Doutorado em Química), UFPR.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.37, p. 1-15, 2002.
- MANAHAN, Stanley E. **Environmental Chemistry**. Sixth Edition. CRC Press Inc., 1999.
- MARCO A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**. V. 35, (4), p. 321-327, 1997.
- MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J. A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**. V.46, p. 851-858, 2002.

-
- MARTIENSSEN, M.; SCHÖPS, R. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites – alterations in the bacterial community during the denitrification process. **Water Research**. V. 31, (5), p.1164-1170, 1997.
- MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), UFSC.
- MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), UFSCar.
- METCALF E EDDY. **Waste Engineering**, NY, McGraw Hill, th. ed. 1334 p., 2003.
- MILLOT N.; GRANET C.; WICKER A.; FAUP, G. M.; NAVARRO A. Application of GPC processing system to landfill leachates. **Water Research**. V. 21, (6), p. 709-715, 1987.
- MILLS, A.; HUNTE S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. V. 108, p. 1-35, 1997.
- MORAES, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com processos biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Campinas. 160 f. 1999. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP.
- MORENO, G.; BUITRON, G. Influence of the origin of the inoculum and the acclimation strategy on the degradation of 4-chlorophenol. **Bioresource Technology**. V. 94, p. 215 - 218, 2004.
- NAGALI, A. **Diagnóstico e Avaliação dos Impactos Ambientais de Aterros de Disposição de Resíduos no estado do Paraná – Estudo de Caso dos Municípios de Jacarezinho e Barra do Jacaré**. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), UFPR.

-
- NANNY, M. A.; RATASUK, N. Characterization and comparison of hydrophobic neutral hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate. **Water Research**. V. 36, p. 1572-1584, 2002.
- NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C. V.; CAMARÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**. V. 24, (4), p. 554-556, 2001.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**. V. B98, p.33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. V. 66, p. 86-91, 2005.
- NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P. Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. **Chemosphere**.(*In Press*)
- OECD Guidelines. Guidelines for Testing of Chemicals: Test 302 A, 302 B, 302 C, 302 E, 1996.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES-NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. **Química Nova**. V. 24, p. 188-193, 2001.
- ÖMAN, C. AND HYNNING, P.-A. Identification of organic compounds in municipal landfill leachates. **Environmental Pollutants**. V. 20, 265-271, 1993.
- OMAN, C. Fate and emissions of organic compounds from landfills. **Environmental Science Technology**. V.35, p.232 - 239, 2001.
- OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEÇ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**. V. 23, p. 441-446, 2003.

-
- PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR.
- PAIVA, T. C. B. **Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose**, Campinas, 1999. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP.
- PAPADOPOULOS A.; FATTA D.; LOIZIDOU M. Treatment of stabilized landfill leachate by physico-chemical and bio-oxidation processes, **Journal Environment Science Health A**. V. 33, p. 651 – 657, 1998.
- PARK, S.; CHOI, K. S.; JOE, K. S.; KIM, W. H.; KIM, H. S. Variations of landfill leachate's properties in conjunction with the treatment process. **Environmental Technology**. V. 22, p. 639–45, 2001.
- PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical – biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B**. V. 27, (3), p.153–168, 2000.
- PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Lusanne, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL.
- PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.36, p. 131–144, 2002.
- PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, H. D.; DURAN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**. V. 20, (2), p. 186-190, 1997.

-
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURAN, N. Degradation of reactive dyes: A comparative study of ozonation and photochemical processes. **Chemosphere**. V. 38, p. 835-852, 1999.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, H. D.; MANSILLA, H. D.; DURAN, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. **Chemosphere**. V. 36, p. 2119-2133, 1998.
- PERA-TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B**. V.47, p.219-256, 2004.
- PEREY, R. J.; CHIU. C. P.; HUANG. P. C.; CHA, K. D. Zero-Valente Iron Pretreatment for Enhancing the Biodegradability of Azo Dyes. **Journal of Water environment Research**, V. 74, (3), p. 221-225, 2002.
- PICCOLO, A.; CONTE, P. Chromatographic and spectrophotometric properties of dissolved humic substances compared with macromolecular polymers. **Soil Science**, V. 166, p. 174-185, 2001.
- PIRBAZARI, M.; RAVINDRAN, V.; BADRIYHA, B.N.; KIM, S.H. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. **Water Research**. V. 30, 2691–2706, 1996.
- PRAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. **Chemosphere**. V.35, p.2953-2972, 1997.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA. Disponível em; (<http://www.curitiba.pr.gov.br/pmc/destino.asp?destino=Servicos/SMLP/index.html>) Acesso: 15 julho de 2005.
- RAMIREZ, I.M.; VELÁSQUEZ, M. T. O. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes. **Water Research**. V.38, (9), p. 2359-2367, 2004.

-
- RAMOS, S. I. P. **Sistematização técnico-organizacional de programas de gerenciamento integrado de resíduos sólidos urbanos em municípios do estado do Paraná**. Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais), UFPR.
- RAUEM, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S.; SIERRA, E. J. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedência distinta. **Química Nova**. V. 25, (6), p. 909-913, 2002.
- REGINATO, V. **Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de efluentes industriais**. Campinas, 1998. Tese (Doutorado em Química), UNICAMP.
- REINHART, D. R.; MCCREANOR, P. T.; TOWNSEND, T. The bioreactor landfill: its status and future. **Waste Management Research**. V.20, 172–186, 2002.
- REITZEL, L. A.; LEDIN, A. Determination of phenols in landfill leachate contaminated groundwaters by solid phase extraction. **Journal of Chromatography, A**. V. 972, p.175–182, 2002.
- REN, S. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. **Environment International**. V.30, p.1151– 1164, 2004.
- REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, V.37, (7), p. 1571-1582, 2003.
- RIVAS, J. F.; BELTRAN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. V. B116, p. 95–102, 2004.
- RODRIGUES-BARRETO, M. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), UFPR.

-
- RODRIGUES-BARRETO, M. **Integração de processos redutivos e oxidativos para a degradação biótica e abiótica de efluente industrial oriundo do processo de produção de 2,4,6 - Trinitrotolueno**. Lorena, 2005. Tese (Doutorado em Biotecnologia), FAENQUIL.
- SAM, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**. V. B87, p. 259-271, 2001.
- SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**. V. 76, p. 301–315, 2002.
- SARRIA, V.; DERONT, M.; PERINGER, P.; PULGARIN C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Apple Catalysis B**. V. 40, (3), p.231–46, 2003.
- SARRIA,V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron(III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. **Energy**. V. 29, p. 853–860, 2004.
- SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**. V. 14, (2), p. 88-103, 1995.
- SHEN, Y-S.; WANG, D-K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**. V. B89, p. 267-277, 2002.
- SHENG, H. L.; CHANG, C. C. CHANG. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**. V. 34, (17), p.4243-4249, 2000.

-
- SILVA, A. C. **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ. RJ.
- SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**. V. 55, p. 207-214, 2004.
- SLETTEN, R. S.; BENJAMIN, M. M.; HORNG, J. J.; FERGUSON, J. F. Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal. **Water Research**. V. 29, p. 2376–2386, 1995.
- SMITH, R.–K. **Handbook of environmental analysis**. Genium Publishing Corporation, 3 rd ed., New York, 1997.
- STROTMANN, U. J.; GELDERN, A.; KUHN,A.; GENDIG, C. KLEIN, S. Evolution of a respirometric tests method to determine the heterotrophic yield coefficient of activated sludge bacteria. **Chemosphere**. V. 38, p.3555-3570, 1999.
- STROOT, P. G.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic Condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions – I Digester Performance. **Water Research**. V. 35, (7), p. 1804 – 1816, 2001a.
- STROOT, P. G.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic Condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions – II. Microbial Population Dynamics. **Water Research**. V. 35, (7), p. 1817 – 1827, 2001b.
- SUN, B.; NIRMALAKHANDAN, N.; HALL, E.; WANG, X.H.; PRAKASH, J.; MAYNES R. Estimating toxicity of organic chemicals to activated-sludge microorganism. **Journal Environmental Engineering**. V. 120, p. 1459–69, 1994.
- TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science And Health. Part A**. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

-
- TAKAMIZAWA, K.; FUKUNAGA, I.; YAMAMOTO, O.; INOUE, Z.; HONDA, A. Tertiary treatment of leachate from a sea-based solid waste disposal site, **Environmental Technology**. V. 12, 117-125, 1991.
- TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A. I. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). **Advances in Environmental Research**. V. 6, p. 207-219, 2002.
- TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**. V. 53, p.737-744, 2003.
- TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterro sanitário. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. V. 9, (3), p.197-2001, 2004.
- THOMAS, O.; EI KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, M. TOC versus spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**. V.50, p.743–749, 1999.
- TORTORA, G.; SUNKE, B.R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Porto Alegre: Artmed, 6 ed., 2000.
- TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J. P.; JAOUEN, P.; QUÉMÉNÉOUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physic-chemical-nanofiltration process **Environmental Technology**. V. 20, p. 587–596, 2001.
- TYRREL, S. F.; HARRISON, L. P. B.; HARRISON, K.S. Removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachates by irrigation onto vegetated treatment planes. **Water Research**. V.36, p. 291-299, 2002.
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton e photo-Fenton reactions. **Chemosphere**. V, 41, p. 1187-1192, 2000.
- UYGUR, A.; KARGV, F. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. **Journal of Environmental Management**. V. 71, p. 9–14, 2004.

-
- VAZ, S. R. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental e estudo preliminar de remediação de efluentes papaleiros via processos oxidativos avançados em fase homogênea**. Curitiba, 2004. Tese (Doutorado em Química), UFPR.
- VAZOLLÉR, R. F. **Microbiologia de lodos ativados**. Série Manuais - CETESB, São Paulo, 1989.
- VAN HAANDEL, A.; GERRIT, M., **O comportamento do Sistema de Lodo Ativado**, Campina Grande: EPGRAF, 1999.
- VAN HAANDEL, A.; CAVALCANTI, F.F. P.; FILHO, S.B.E, **Respirometria aplicada na caracterização da matéria orgânica de águas residuárias**. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2003.
- VON SPERLING, M. **Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 1996.
- VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
- WANG, Z.; ZHANG, Z.; LIN, Y.; DENG, N.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal Hazardous Materials**. V. B95, p. 153-158, 2003.
- WANG, K. ; ZHANG, J.; LOU, L.; YANG, S.; CHE, Y. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2005(*In press*).
- WANG, Z.-P.; ZHANG, Z.; LIN, Y.-J.; DENG, N.-S.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. V. 2887, p. 1-7, 2002.
- WELANDER, U.; HENRYSSON, T. Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill. **Environmental Technology**. V.19, p. 591-562, 1998.

-
- WENG, Y. C.; CHANG, N.-B. The development of sanitary landfills in Taiwan: Status and cost structure and analysis. **Resources, Conservation and Recycling**. V. 33, p. 181-201, 2001.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts, **Applied Catalysis, B**. V. 53, p. 127–137, 2004.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.-V. Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂: Part I: Discussion of adsorption and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 152, I(3), p. 267-273, 2002.
- WU, J. J.; WU, C.-C.; MA, H.-W.; CHANG, C.-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. **Chemosphere**. V. 54, p. 997-1003, 2004.
- YE, F.-X.; SHEN, D.-S. Acclimation of anaerobic sludge degrading chlorophenols and the biodegradation kinetics during acclimation period. **Chemosphere**. V. 54, p. 1573–1580, 2004.
- YOO, H.; CHO, S.; KO, S. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. **Journal Environmental Science Health A**. V. 36, p. 39-44, 2001.
- YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. **Water Science Technology**. V. 38, p.209 - 211, 1998.
- YU, G.; ZHU, W.; YANG, Z. Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater. **Chemosphere**. V. 37, (3), p. 487-494, 1998.
- ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C.-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**. V.125, p. 166-174, 2005.

ZOUBOULIS, A.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. **Colloids and Surfaces A**. V.231, p.181-193, 2003.

ZOUBOULIS, A.; I.; CHAI, X-L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**. V. 70, p.35-41, 2004.