

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

ELISÂNGELA MARIA RODRIGUES ROCHA

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE PÓS-TRATAMENTOS DE LIXIVIADOS
POR PROCESSOS BIOLÓGICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS E O
DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO PARA DETECÇÃO E
QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES**

FORTALEZA
2010

ELISÂNGELA MARIA RODRIGUES ROCHA

**AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE PÓS-TRATAMENTOS DE LIXIVIADOS POR
PROCESSOS BIOLÓGICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS E O
DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE
COMPOSTOS RECALCITRANTES**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota

Co-orientadores: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos
Prof. Dr. Ronaldo F. Nascimento

FORTALEZA
2010

ELISANGELA MARIA RODRIGUES ROCHA

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE PÓS-TRATAMENTOS DE LIXIVIADOS POR PROCESSOS BIOLÓGICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS E O DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil – Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Tese defendida, julgada e aprovada em: 27/04/2010

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota (Orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (co-orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (co-orientador)
Universidade Federal do Ceará-UFC

Prof. Cesar Rossas Mota Filho (PhD)
University of NewCastle

Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá
Universidade Federal de Pernambuco-UFPE

*Dedico a todos os “anjos” que o PAI
concedeu-me nesta caminhada!*

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

- ♥ *Ao Pai Supremo pela oportunidade de evolução, com saúde e discernimento, em busca da sabedoria para o meu crescimento profissional, pessoal e principalmente, espiritual.*
- ♥ *Aos meus pais, Edmundo e Cinelândia, em particular, o anjo mais sublime chamado mãe, àquela que me trouxe ao mundo, mesmo com tantas dificuldades ensinou-me os valores da vida. Obrigado meus formadores de vida!*
- ♥ *Aos meus irmãos, Elisabete Rocha e Eduardo Rocha, anjos de laços fraternos, que demonstraram amor, apoio e confiança. Distantes fisicamente, mas, unidos pelo amor eterno.*
- ♥ *Ao meu noivo e parceiro Pedro Barreto, anjo-companheiro que do seu jeito, sempre procurou cuidar de mim. Obrigado por sua paciência, amor e silêncio.*
- ♥ *Ao Ezequias Vale da Silva (Dad), anjo-incentivador, que fez parte dessa trajetória de sua forma alegre e otimista sempre. Obrigada pela atenção, apoio e amizade.*
- ♥ *Ao orientador, Prof. Dr. Suetônio Mota, que teve confiança e respeito por mim e pelo meu trabalho. Que me apoiou em decisões importantes, durante essa caminhada, muito obrigada!*
- ♥ *Ao co-orientador, Prof. Dr. André Bezerra dos Santos, pela sua ativa e concreta contribuição neste trabalho. Grata por sua confiança, apoio e valiosas orientações.*
- ♥ *Ao co-orientador, Prof. Dr. Ronaldo Nascimento, pela disponibilidade e importantes orientações no desenvolvimento e conclusão deste trabalho!*
- ♥ *Aos meus orientadores no exterior, Dr. Rui Boaventura e Dr. Vitor Vilar, que viabilizaram o desenvolvimento do meu estágio doutoramento na Faculdade de Engenharia do Porto (PT).*
- ♥ *Aos professores Dr. Antônio Idivan Nunes, Dra. Sandra Santaella, Dr. Ronaldo Nascimento, Dr. André B. dos Santos e Dr. Suetônio Mota pelas correções e sugestões no exame de qualificação.*
- ♥ *Aos membros da banca de defesa: Profs. Dr. José F. T. Jucá, Dr. Cesar Rossas Mota, Dr. Ronaldo Nascimento, Dr. André Bezerra e Dr. Suetônio Mota pelas importantes contribuições no final deste trabalho.*
- ♥ *A todos os amigos portugueses e brasileiros que fiz durante o estágio de doutorado, em especial, as portuguesas: Sônia, Suzana (Zana) e, Sílvia; os brasileiros: Silvia, Maria, Renato, Jefferson. e, claro a cearense, Érika Rocha (**Erikita**) que foi amiga e confidente nessa experiência única que tivemos no estágio em Portugal.*
- ♥ *Amigas de doutorado e de vida: Socorro Vale (Mega), Ada Amélia (Chérie), Neyliane Costa (Ney), Germana Paiva (Germaninha) e Mayara Carantino (May), cada uma com seu jeito especialíssimo de ser, foram anjos que fizeram desta caminhada um verdadeiro aprendizado de amizade sincera, a qual foi marcada com momentos de conversas, risos e lágrimas. Obrigada minhas amigas cearenses!*

- ♥ *Em especial, Neyliane Costa (Ney) e Germana Paiva (Germaninha), pela parceria e colaboração incansável, especialmente na cromatografia, o que fortaleceu uma amizade verdadeira. Obrigada meninas, minha eterna gratidão!*
- ♥ *Aos amigos conquistados no DEHA: Andréa Girão, Uinne Antunes, Liana Geisa, Giovanna Rocha, Sarah Moreira, Mauro César, Ionete Nogueira, Igor Firmino, Roger Bastos, Roberto Holanda, Eliezer Abdala e, especialmente, o estimado Cleto Baratta.*
- ♥ *Aos colegas do Laboratório de Análises Traços (LAT), em particular: Leandro Marques, Aparecida Milhome, Jefferson Pereira e Giselle Raulino que ajudaram na realização deste trabalho.*
- ♥ *Aos colegas de trabalho do LABOSAN que colaboraram na realização deste trabalho: Patrícia, Érica Acioli, Daniel, Marcos Érick, Gabriela, Suianne, Márcia Rodrigues, Aline, André Henrique, Livia, Ivens e Joana.*
- ♥ *Ao Sr. Adler da Silveira, diretor da ACS fibras pela doação do reator aerado submerso.*
- ♥ *Aos funcionários do aterro sanitário ASMOC, em particular Eng. Helano e Sr. Sebastião pelo apoio nas coletas do lixiviado. Bem como os motoristas: Onésimo e Edmilson pela ajuda.*
- ♥ *Ao Antônio Farias Filho, que aceitou o desafio de monitorar os reatores biológicos e dedicou-se para o bom funcionamento dos mesmos. Muito obrigada pela parceria e amizade!*
- ♥ *Aos vizinhos do Residencial Jardim Siqueira, que compartilharam desses 4 anos de caminhada e foram minha família aqui em Fortaleza; Em especial aos casais: Ednilce (Nice) e Alexandre Moraes que foram o exemplo de amizade incondicional; Cristiane Maciel, Nilson Ferreira e seu filhote Samuel (meu príncipe) pela atenção, amizade e carinho.*
- ♥ *As amigas de biodança, aos meus facilitadores (Clevandira e Sérgio), minha querida Zilá, pessoas que traduzem a grandeza da simplicidade da vida, verdadeiros anjos que me fortaleceram.*
- ♥ *Aos amigos-anjos, paraenses e pernambucanos, os quais sempre expressaram fielmente o sentimento que nos une mesmo na distância física: Ana Paula, Amélia Garcia, Leila Carvalho, Ademir Garcia, Pe. Cláudio, Pe. Ivair, Pe. Raimundo, Pe. Benedito, Luiza Lopes, Débora e família Monteiro, Mirosława Luczynski, Patrícia França, Sidney Júnior, Ana Clara Pinho, Elisângela Lobo e Vitor Lôbo, Ester Santos, Márcia Barreto e Manuel Bezerra.*
- ♥ *A cidade do sol não teria iluminado tanto minha vida sem amizades importantes e eternas que foram anjos constantes nesta caminhada: Dra. Maria José – minha amiga/mãe de coração; Danielle Michelli, a primeira cearense da minha vida, amiga Neuma, amiga Ana Lúcia (paraibana), assim como, as mães de três amigas: Alaíde (jovem) com sua disponibilidade; D. Lenice com suas orações e D. Dulce com sua atenção.*
- ♥ *A todos os professores e funcionários do Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil (Posdeha) da Universidade Federal do Ceará, os quais contribuíram diretamente neste trabalho. Particularmente, Erivelton, Junior, Shirley D. Bete e Xavier. Obrigado a todos!*

♥ *A FUNCAP e CAPES pelo financiamento da minha bolsa de doutoramento tanto no Brasil quanto no Exterior.*

♥ *A todos os anjos que cruzaram essa minha caminhada, deixando um pouco de si e levando um pouco de mim... Obrigada!*

“A sabedoria é resplandecente e sempre viçosa. Ela é facilmente contemplada por aqueles que a amam e é encontrada por aqueles que a procuram. (Sb 6,12)”

*“Senhor, **OBRIGADO!** Sou um grão, que somente com a tua ajuda e dos anjos, que Vós colocastes no meu caminho, eu poderia ter germinado para chegar até aqui! Que eu tenha sabedoria e discernimento, para colocar em prática todo o conhecimento intelectual e espiritual que trabalhastes em mim, ao longo desta caminhada. Eu sei que nada sou, se eu não for exemplo do teu amor!” (Elisângela Rocha)*

RESUMO

Este trabalho avaliou a viabilidade dos processos biológicos aeróbios e oxidativos avançados (POAs) como pós-tratamento de lixiviados antigos provenientes de lagoas de estabilização em série. Paralelamente, desenvolveu-se uma metodologia analítica para detecção e quantificação de compostos aromáticos, organoclorados, ésteres ftalatos e hormônios, considerados como compostos recalcitrantes e raramente investigados em lixiviados tratados, principalmente nas ETEs localizadas no estado do Ceará. Inicialmente foi realizada uma caracterização físico-química e especiação de metais sendo verificado que DQO e amônia estavam acima dos limites permitidos pelas normas ambientais, bem como alguns metais. No desenvolvimento da metodologia analítica para detecção e quantificação por GC/FID verificou-se que a extração em fase sólida empregando C-18 foi a melhor técnica para extração e pré-concentração dos compostos recalcitrantes e que os melhores resultados de recuperação dos compostos foram obtidos para os compostos aromáticos e ésteres ftalatos. Nos experimentos de pós-tratamento empregando os reatores biológicos, reator aerado submerso (RAS) e reator em batelada sequencial (RBS), todos foram eficientes na nitrificação do lixiviado com percentuais superiores a 90% de remoção da amônia, contudo, não foram eficazes na remoção de fósforo. Em termos de remoção dos compostos recalcitrantes, o RBS apresentou melhores resultados em relação ao RAS para os compostos aromáticos e ésteres ftalatos. No processo de oxidação avançada UV/H₂O₂ foi obtida remoções de DQO, turbidez e descoloração da amostra superior a 90%, a partir de 120 minutos de reação, em sistema de batelada com recirculação. O sistema UV/H₂O₂ foi eficiente na remoção dos compostos aromáticos e, eficaz para os ésteres ftalatos benzil-butilftalato (BBP) e dietil-hexilftalato (DEHP) com 100% de remoção. O processo foto-Fenton com radiação solar estudado com o lixiviado de Portugal apresentou-se como uma excelente opção no pós-tratamento do lixiviado em relação aos outros sistemas estudados (UV/H₂O₂ e TiO₂/UV) devido a mineralização dos compostos orgânicos terem sido de aproximadamente 80% de remoção do carbono orgânico dissolvido (COD), redução da aromaticidade e descoloração, além de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. A concentração ótima de ferro para o lixiviado estudado foi de 60 mg L⁻¹ Fe⁺², com consumo de H₂O₂ de 310, 6 mM e aproximadamente 110 kJ L⁻¹ de energia acumulada., mas não foi eficiente na remoção do éster dietil-hexil ftalato (DEHP), um dos principais ftalatos considerado como interferente endócrino. Os processos UV/H₂O₂ e TiO₂/UV utilizando energia solar não foram favoráveis devido a reação ser mais lenta em comparação com o processo foto-Fenton e terem sido obtidos baixos valores de remoção de COD, indicando baixa mineralização dos compostos orgânicos presentes no lixiviado.

Palavras-chave: lixiviado, compostos recalcitrantes, pós-tratamento, processos biológicos, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

This work assessed the feasibility of using biological and advanced oxidation processes (AOP) as post-treatments for old leachate from stabilization ponds in series. Additionally, an analytical methodology for detection and quantification of aromatic compounds, organochlorides, phthalate esters and hormones, was developed. These compounds are considered as recalcitrant and rarely investigated in treated leachates, mainly in wastewater treatment plants located in the state of Ceará. Initially, a physico-chemical characterization and a metal speciation was carried out, from which it was verified that COD and ammonia were above the limits permitted by environmental legislation, and also some metals. In the development of the analytical methodology for detection and quantification by GC/FID, the solid phase extraction using C-18 was the best technique for extraction and pre-concentration of the recalcitrant compounds and the best results in terms of recuperation were achieved for the aromatic compounds and phthalate esters. In the post-treatment experiments using biological reactors, aerated submerged reactor (ASR) and sequential batch reactor (SBR), both were efficient in the leachate nitrification reaching ammonia removal efficiencies above 90%. However, they were not efficient on phosphorus removal. In terms of recalcitrant compounds removal, SBR presented better results when compared with ASR for the aromatic compounds and phthalate esters. The advanced oxidation process UV/H₂O₂ reached turbidity and COD removal and decolourisation efficiencies above 90% from a reaction time of 120 minutes by using recirculation batch mode. The UV/H₂O₂ system was efficient in the removal of aromatic compounds and the phthalate esters benzyl butyl phthalate (BBP) and diethyl hexyl phthalate (DEHP), achieving 100% removal. The photo-Fenton process with solar radiation assessed with the leachate from Portugal showed to be an excellent option for the leachate post-treatment when compared to the other systems studied (UV/H₂O₂ and TiO₂/UV). Mineralization of organic compounds has reached approximately 80% reduction of dissolved organic carbon (DOC), beside aromaticity and decolourisation reductions and increasing leachate biodegradability. The optimal iron concentration for the leachate studied was 60 mg L⁻¹ Fe⁺², with H₂O₂ consumption of 310.6 mM and approximately 110 kJ L⁻¹ of accumulated energy. However, it was not efficient in the removal the ester DEHP, one of most important phthalates, which is considered an endocrine disruptor. The UV/H₂O₂ and TiO₂/UV processes using solar energy were slower than the photo-Fenton process and low COD removals were achieved, which indicated low mineralization of the organic compounds present in the leachate.

Keywords: leachate, recalcitrant compounds, post-treatment, biological processes, advanced oxidation processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Degradação do di-éster ftalato (A), via mono-éster (B) e via direta para ácido ftálico (C).....	54
Figura 2.2: Estrutura dos hormônios sexuais	57
Figura 2.3: Etapas de extração em fase sólida.....	62
Figura 2.4: Esquema ilustrativo da ELL.....	64
Figura 3.1: Fluxograma da pesquisa.....	69
Figura 3.2: Mapa de localização do Aterro Sanitário-ASMOC (Google Earth).	70
Figura 3.3: Lagoa anaeróbia na entrada do sistema de tratamento por lagoas de estabilização do ASMOC.	71
Figura 3.4: Coleta do lixiviado no vertedor da lagoa facultativa.	72
Figura 3.5: Fluxograma de SPE para os compostos aromáticos e organoclorados.	77
Figura 3.6: Fluxograma de SPE para detecção dos hormônios.	87
Figura 3.7: Reator Aerado Submerso.	89
Figura 3.8: Material de preenchimento do meio suporte do RAS.	90
Figura 3.9: Reator em batelada seqüencial.....	93
Figura 3.10: Ciclos de operação do RBS.....	94
Figura 3.11: Fotorreator com 7 lâmpadas de radiação UV.....	95
Figura 3.12: Coletores solares instalados no DEQ – FEUP-Portugal.	99
Figura 3.13: Fluxograma do procedimento experimental na Instalação piloto.	102
Figura 3.14: Equipamento do teste de respirometria.....	103
Figura 3.15: Câmara do teste de Zahn-Wellens.	104
Figura 3.16: Reator anóxico e tanque de recirculação.....	105
Figura 3.17: Esferas de propileno utilizada no enchimento do reator anóxico.	106
Figura 3.18: Fluxograma de preparação da amostra e extração SPE.	109
Figura 4.1: Lagoa facultativa do aterro sanitário ASMOC (16/01/2008).....	111
Figura 4.2: Comportamento do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) em termos de DBO ₅ do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).....	113

Figura 4.3: Comportamento do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) em termos de DQO, do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).....	114
Figura 4.4: Biodegradabilidade do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).	116
Figura 4.5: Sólidos Totais, Fixos e Voláteis do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).....	117
Figura 4.6: Comportamento da amônia do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).	118
Figura 4.7: Comportamento do ortofosfato do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).....	121
Figura 4.8: Nível da lagoa facultativa do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (novembro/2007).	122
Figura 4.9: Comportamento do lixiviado_AF e EF em termos de Sulfato do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).....	123
Figura 4.10: Lagoa Facultativa com algas verdes e róseas do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (fevereiro/2008).....	124
Figura 4.11: Percentual de atendimento aos limites padrão para lançamento de efluentes, do lixiviado tratado (EF) pelo sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).	125
Figura 4.12: Cromatograma da solução multielementar de benzeno (1), tolueno (2), triclorofenol (3) e pentaclorofenol (4) na concentração 600 mg L ⁻¹ , temperatura do injetor: 250°C, temperatura detector 250°C, fluxo do gás: 1mL/min e rampa de temperatura: início em 40°C, depois 7°/min até 100°C, seguido de 60°C/min até 180°C e 10°C/min até 230°C.....	129
Figura 4.13: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado em agosto de 2008.....	131
Figura 4.14: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com metanol.	132
Figura 4.15: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com acetato de etila (EtOAc).....	132
Figura 4.16: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com acetona.	133
Figura 4.17: Cromatograma de ésteres ftalatos na concentração de 200 mg L ⁻¹	134
Figura 4.18: Cromatograma de ésteres ftalatos e hormônios na concentração de 100 mg L ⁻¹	135
Figura 4.19: Cromatograma da ELL 1, com eluentes Acetato de Etila (EtOAc) e Hexano:DCM, e a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.	136

Figura 4.20: Cromatograma da ELL 2, com eluentes diclorometano (DCM), Acetato de etila (EtOAc) e Hexano:DCM em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.	137
Figura 4.21: Cromatograma da SPE 1 – cartucho I, com eluentes metanol (MeOH): EtOAc e hexano: EtOAc em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios. ...	138
Figura 4.22: Cromatograma da SPE 1 – cartucho II, com eluentes metanol (MeOH): EtOAc e hexano: EtOAc em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios. ...	138
Figura 4.23: Cromatograma da SPE 2 –com eluentes acetona e acetato de etila (EtOAc) em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.	139
Figura 4.24: Cromatograma do lixiviado extraído segundo procedimento SPE 2- cartucho II- acetona (eluyente).	143
Figura 4.25: Cromatograma da solução multielementar de hormônios na concentração de 1000 mg L^{-1}	145
Figura 4.26: Cromatograma do lixiviado extraído com acetato de etila – 05.02.09.	148
Figura 4.27: Cromatograma do lixiviado extraído com acetona.	148
Figura 4.28: Perfis da DQO e pH do lixiviado afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, nas Fases I, II e III.	150
Figura 4.29: Perfis do pH e alcalinidade do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.	152
Figura 4.30: Perfis da DQO afluente e efluente ao RAS e a eficiência (%) em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.	154
Figura 4.31: Perfis da DQO afluente e efluente ao RAS e a eficiência (%) em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.	155
Figura 4.32: Perfis da Alcalinidade e AGV do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, ao longo da Fase V.	156
Figura 4.33: Perfil da DQO total e filtrada do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, ao longo da Fase V.	157
Figura 4.34: Perfil da amônia afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.	158
Figura 4.35: Perfil da amônia afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.	159
Figura 4.36: Ortofosfato afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.	160
Figura 4.37: DQO afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo das Fases II e III.	161

Figura 4.38: DQO afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.....	163
Figura 4.39: Formas nitrogenadas afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.....	164
Figura 4.40: Alcalinidade e AGV afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.....	166
Figura 4.41: Eficiência do sistema H_2O_2 (1%)/UV (105 watts) com tempo total de 300 minutos de reação.....	167
Figura 4.42: Percentual do H_2O_2 residual em sistema de batelada com recirculação com tempo total de 300 minutos.....	169
Figura 4.43: AM_4 bruta e alíquotas do lixiviado coletadas em 30, 60 e 120 minutos de reação.....	170
Figura 4.44: Lixiviado antes e após os testes de batelada sem recirculação.....	172
Figura 4.45: Lixiviado bruto e tratado pelo sistema de fluxo contínuo.....	174
Figura 4.46: Alíquotas do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 120 minutos de reação. ...	176
Figura 4.47: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 60 minutos de reação.	177
Figura 4.48: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 120 minutos de reação. ...	178
Figura 4.49: Variação da concentração em termos de DQO do lixiviado (C/C_0) versus tempo para as três concentrações de H_2O_2 estudadas no sistema de batelada com recirculação.....	178
Figura 4.50: Percentual do H_2O_2 residual para 0,1%, 05% e 1% de H_2O_2 no sistema de batelada com recirculação.....	179
Figura 4.51: Alíquotas do lixiviado bruto e pós-tratado em 0,1%, 05% e 1% de H_2O_2 , sistema de batelada com recirculação.....	180
Figura 4.52: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado na concentração inicial de 0,1% de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada com recirculação.....	181
Figura 4.53: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado na concentração inicial de 0,5% de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada com recirculação.....	181
Figura 4.54: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado na concentração inicial de 1% de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada com recirculação.....	182
Figura 4.55: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em pH 1, 3, 5, 7 e 9, 1% de H_2O_2 , 105 watts e sistema de fluxo de batelada com recirculação.....	183

Figura 4.56: Descoloração do lixiviado de acordo com as potencias 30, 60 e 105 watts, pH 7, sistema de batelada com recirculação em 120 minutos de reação.....	185
Figura 4.57: COD e H ₂ O ₂ consumido em relação a energia UV acumulada (Q _{uv}) para 20, 40, 60 e 80 mg Fe ⁺² L ⁻¹	190
Figura 4.58: Alíquotas do lixiviado no início do processo Foto-Fenton.....	191
Figura 4.59: Alíquotas do lixiviado no fim do processo foto-Fenton para 20 mg Fe ⁺² L ⁻¹ (A), 40 mg Fe ⁺² L ⁻¹ (B), 60 mg Fe ⁺² L ⁻¹ (C) e 80 mg Fe ⁺² L ⁻¹ (D).	191
Figura 4.60: COD, pH e concentração de Fe ²⁺ /L (60 mg Fe ²⁺ /L) em relação ao H ₂ O ₂ consumido.....	192
Figura 4.61: COD, polifenóis e Absorbância 254 nm no ensaio com concentração 60 mg Fe ⁺² L ⁻¹ , em relação ao H ₂ O ₂ consumido.	193
Figura 4.62: COD, polifenóis e Absorbância 254 nm no ensaio com concentração 60 mg Fe ²⁺ L ⁻¹ , em relação ao H ₂ O ₂ consumido.	194
Figura 4.63: Teste Zahn Wellens (28 dias) das amostras retiradas após consumo do H ₂ O ₂ adicionado , concentração de Fe ⁺² (60mg L ⁻¹).	196
Figura 4.64: Perfis da COD e formas nitrogenadas das amostras coletadas do reator anóxico.	197
Figura 4.65: Perfis de cloretos e sulfatos presente no reator anóxico.	199
Figura 4.66: Perfis de COD, polifenóis e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q _{uv}) no experimento de TiO ₂ /UV (experimento I).	200
Figura 4.67: Perfis de COD, H ₂ O ₂ consumido e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q _{uv}) no experimento de TiO ₂ / H ₂ O ₂ consumido /UV.....	202
Figura 4.68: Perfis de COD, H ₂ O ₂ consumido e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q _{uv}) no experimento de fotólise do H ₂ O ₂ /UV.	203
Figura 4.69: Alíquotas do lixiviado coletas ao longo dos experimentos TiO ₂ //UV (A), TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV (B) e UV/H ₂ O ₂ (C).	204
Figura 4.70: Espectros do lixiviado do aterro sanitário ASMOC, antes e após os pós-tratamentos.	208
Figura 4.71: Espectros do lixiviado de Porto (PT), antes e após o foto-Fenton.....	208
Figura 4.72: Cromatograma do lixiviado do aterro sanitário ASMOC analisada por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).	209

- Figura 4.73: Cromatogramas das amostras: lixiviado do aterro sanitário ASMOC (a), RAS (b), RBS (c) e UV/H₂O₂ (d) analisados por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).....211
- Figura 4.74: Cromatograma do lixiviado de Porto-PT, analisada por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).212
- Figura 4.75: Cromatogramas das amostras do lixiviado de Porto-PT (a) e Foto-Fenton (b) analisados por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).....214

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Sistemas de tratamento de Lixiviados.	36
Tabela 2.2: Descrição das etapas operacionais para os reatores em bateladas seqüenciais.	41
Tabela 2.3: Principais processos oxidativos avançados.	43
Tabela 2.4: Concentrações médias de hormônios em diferentes países.	58
Tabela 2.5: Ajustes necessários para modificação dos analitos.	63
Tabela 2.6: Limites-padrão permissíveis em normas para lançamento de efluentes.	67
Tabela 3.1: Parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos.	73
Tabela 3.2: Parâmetros instrumentais para o ICP-OES.	73
Tabela 3.3: Dados meteorológicos do período de coleta de 2007 a 2008.	74
Tabela 3.4: Características dos compostos aromáticos e organoclorados.	75
Tabela 3.5: Parâmetros operacionais do GC/FID para detecção de compostos aromáticos e organoclorados nas condições A e B.	76
Tabela 3.6: Características de cada éster ftalato presente na mistura-padrão.	79
Tabela 3.7: Condições cromatográficas para detecção de ésteres ftalatos no CG/FID.	80
Tabela 3.8: Condições de extração líquido-líquido para ésteres ftalatos.	81
Tabela 3.9: Condições do método de extração em Fase Sólida (SPE) para ésteres ftalatos em solução-teste.	83
Tabela 3.10: Padrões utilizados na metodologia GC/FID.	84
Tabela 3.11: Parâmetros cromatográficos testados para os hormônios.	86
Tabela 3.12: Principais características do RAS.	90
Tabela 3.13: Solução de macro-nutrientes.	91
Tabela 3.14: Solução de micro-nutrientes (elementos traço).	91
Tabela 3.15: As fases e período de operação do RAS.	92
Tabela 3.16: As fases e período de operação do RBS.	94
Tabela 3.17: Tipos de processos e período estudados na instalação piloto da FEUP.	100
Tabela 3.18: Parâmetros e seus respectivos métodos realizados na fotocálise solar.	100
Tabela 3.19: Parâmetros e condições do GC/MS.	108

Tabela 4.1: Valores médios e desvio padrão (D.P), na estiagem e chuva, de alcalinidade total, condutividade, sulfato, sulfeto e cloretos para o lixiviado_AF e lixiviado_EF (ASMOC)...	122
Tabela 4.2: Concentrações de elementos inorgânicos e metais pesados do lixiviado bruto (AF) ao sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC(2007/2008).....	126
Tabela 4.3: Concentrações de elementos inorgânicos e metais pesados do lixiviado tratado (EF) pelo sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC(2007/2008).	127
Tabela 4.4: Eficiência da extração em fase sólida para os compostos aromáticos e organoclorados.	130
Tabela 4.5: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD _i) e limite de quantificação do instrumento (LQ _i) para compostos aromáticos e organoclorados.	130
Tabela 4.6: Eficiência de extração líquido-líquido (ELL) da solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.	140
Tabela 4.7: Eficiência de extração em fase sólida (SPE) da solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.	140
Tabela 4.8: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD _i) e limite de quantificação do instrumento (LQ _i) para os ésteres ftalatos (n=4).....	141
Tabela 4.9: Valores da repetibilidade e reprodutibilidade, com respectivos desvio-padrão (D.P) e coeficiente de variação (CV%) para os ésteres ftalatos.	142
Tabela 4.10: Quantificação dos ésteres ftalatos presente no lixiviado de fevereiro de 2009.	144
Tabela 4.11: Área e eficiência da extração SPE para os hormônios.	146
Tabela 4.12: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD _i) e limite de quantificação do instrumento (LQ _i) para hormônios (n=5).....	146
Tabela 4.13: Valores da repetibilidade com desvio padrão (D.P) e coeficiente de variação (CV) para os hormônios.	147
Tabela 4.14: Valores médios e o desvio-padrão (D.P) da Alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGV) e a razão entre eles para o afluente e efluente ao RAS durante as etapas 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.	153
Tabela 4.15: Valores médios e o desvio-padrão dos nutrientes monitorados durante a Fase IV.	163
Tabela 4.16:: Eficiência de remoção de DQO _{total} para as três vazões de recirculação testadas.	168
Tabela 4.17: Tempo de exposição (Tr) da amostra à radiação ultravioleta.....	169
Tabela 4.18: Valores médios do sistema UV/H ₂ O ₂ operado em batelada sem recirculação. .	171

Tabela 4.19: Valores individuais e médios para o pH, H ₂ O ₂ , DQO e turbidez das amostras A e B dos experimentos realizados no sistema UV/H ₂ O ₂ em fluxo contínuo.....	173
Tabela 4.20: Valores de pH, turbidez, % de remoção de DQO e o % de peróxido residual para as três concentrações iniciais de H ₂ O ₂ estudada no sistema em batelada sem recirculação. .	175
Tabela 4.21: Valores de pH, turbidez, % de remoção de DQO e o % de H ₂ O ₂ residual para valores de pH de 1, 3,5, 7 e 9, sistema em batelada com recirculação, 1% H ₂ O ₂ e 105 watts.	183
Tabela 4.22: Valores de pH, turbidez, %de remoção de DQO e o % de H ₂ O ₂ residual para as potências 30, 60 e 105 watts, sistema em batelada com recirculação, 120 minutos de experimento e 1% H ₂ O ₂	184
Tabela 4.23: Valores médios, desvio padrão (D.P) do lixiviado antes dos experimentos com radiação solar no período de abril a agosto de 2009, e os limites estabelecidos em Portugal.	186
Tabela 4.24: Parâmetros monitorados nos ensaios de cinética para concentrações de Fe ⁺² . .	187
Tabela 4.25: Valores de COD e taxa de consumo do oxigênio para as 11 amostras coletadas ao longo do experimento.	195
Tabela 4.26: Valores dos parâmetros monitorados nos experimentos I e II com TiO ₂	200
Tabela 4.27: Concentrações médias dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos para o lixiviado do aterro sanitário ASMOC e de Porto-PT.....	205
Tabela 4.28: Concentrações médias e as respectivas eficiências de remoção dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos para os pós-tratamentos testados.....	206
Tabela 4.29: Compostos encontrados no lixiviado do aterro sanitário ASMOC, com respectivas áreas, relação m/z e percentual de similaridade.....	210
Tabela 4.30: Áreas e percentuais de eficiências dos 25 picos selecionados com maiores magnitudes presente no lixiviado antes e depois dos pós-tratamentos (RAS, RBS e UV/H ₂ O ₂).	211
Tabela 4.31: Compostos presentes no lixiviado de Porto-PT com respectivas relações de m/z e similaridade, bem como áreas e percentuais de eficiências após o processo Foto-Fenton.	213
Tabela 4.32: Aspectos positivos, negativos dos sistemas de pós-tratamento estudados.	215

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ASMOC</i>	Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia
<i>CG</i>	Cromatografia gasosa
<i>FID</i>	Detector de ionização de chama
<i>COD</i>	Carbono orgânico dissolvido
<i>EE₂</i>	17 α -etinilestradiol
<i>EA₂</i>	17 β -estradiol-acetato
<i>CPCs</i>	Coletores parabólicos compostos
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de hidrogênio
<i>•OH</i>	Radical hidroxila
<i>POAs</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>UV</i>	Radiação ultravioleta
<i>VIS</i>	Visível
<i>RAS</i>	Reator aerado submerse
<i>RBS</i>	Reator batelada sequencial
<i>DEHP</i>	Dietil-hexilftalato
<i>DBP</i>	Di-butilftalato
<i>BBP</i>	Benzil-butilftalato
<i>HPAs</i>	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
<i>TDH</i>	Tempo de detenção hidráulica
<i>ETE</i>	Estação de tratamento de efluente
<i>PCBs</i>	Bifenilas policloradas
<i>PBDEs</i>	Éteres difenílicos polibromados
<i>ELL</i>	Extração líquido-líquido
<i>SPE</i>	Extração fase sólida
<i>ICP-OES</i>	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

<i>ETAR</i>	Estação de tratamento de água residuária
<i>AF</i>	Afluente
<i>EF</i>	Efluente
<i>TCF</i>	Triclorofenol
<i>PCF</i>	Pentaclorofenol
<i>DQO</i>	Demanda química de oxigênio
<i>AGV</i>	Ácidos graxos voláteis
<i>DMP</i>	Di-metilftalato
<i>MS</i>	Espectrofotômetro de massa
<i>SEMACE</i>	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará
<i>MBR</i>	Reator biológico com membranas
<i>DEP</i>	Di-etilftalato
<i>DnOP</i>	Di-n-octilftalato
<i>BTEX</i>	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
<i>TiO₂</i>	Dióxido de titânio
<i>DBO₅</i>	Demanda bioquímica de oxigênio, cinco dias e 20°C
<i>NH₃-N</i>	Nitrogênio na forma de nitrogênio amoniacal
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>PT</i>	Porto (Portugal)
<i>PROSAB</i>	Programa de Saneamento Básico
<i>CPCs</i>	Coletores parabólicos compostos
<i>Fe</i>	Ferro
<i>AHA's</i>	Agentes hormonalmente ativos
<i>PMF</i>	Prefeitura municipal de Fortaleza
<i>SER</i>	Secretaria Regional
<i>C-18</i>	Cartucho de octadecilsilano

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xx
1. INTRODUÇÃO	26
1.1. Justificativa da pesquisa	29
1.2. Objetivos da pesquisa	31
1.3. Detalhamento do trabalho	32
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1. Aspectos gerais do lixiviado	33
2.2. Tratamento de lixiviado	34
2.3. Alternativas de pós-tratamento	37
2.3.1. Reatores biológicos	38
2.3.1.1. Reator Aerado Submerso (RAS)	38
2.3.1.2. Reator em Batelada Seqüencial (RBS)	40
2.3.2. Processos oxidativos avançados	42
2.3.2.1 Sistema H ₂ O ₂ /UV	43
2.3.2.2 Sistema foto-Fenton	46
<i>a) foto-Fenton com Radiação Solar</i>	47
<i>b) Coletores Solares</i>	48
2.3.2.3 Fotocatálise Heterogênea: TiO ₂ /UV	49
2.4 Compostos recalcitrantes pesquisados	50
2.4.1. Aromáticos	50
2.4.2. Organoclorados	53
2.4.3. Ftalato e seus ésteres	53

2.4.4. Hormônios	55
2.4.5. Metais Pesados	58
2.5. Técnicas de preparação de amostras	60
2.5.1. Extração em fase sólida (SPE)	61
2.5.2. Extração líquido-líquido (ELL)	63
2.5.3. Derivatização	65
2.6. Validação do método	65
2.7. Padrões de lançamento de Efluentes	66
3. METODOLOGIA	68
3.1. Caracterização do lixiviado	69
3.1.1. Localização do aterro sanitário	69
3.1.2. Coleta, amostragem e análises físico-químicas do lixiviado no período de estiagem e chuvoso.	71
3.2. Desenvolvimento da metodologia analítica de extração e quantificação de compostos aromáticos, organoclorados, ésteres ftalatos e hormônios por cromatografia gasosa e detector de ionização de chama (GC/FID)	74
3.2.1. Compostos aromáticos e organoclorados	74
3.2.2. Ésteres Ftalatos	78
❖ <i>Extração Líquido-Líquido (ELL)</i>	80
❖ <i>Extração em Fase Sólida (SPE)</i>	81
3.2.3. Hormônios	84
3.2.4. Parâmetros de validação do método para GC/FID	88
3.3. Avaliação dos experimentos biológicos e oxidativos avançados como opções de pós-tratamento de lixiviado	89
3.3.1. Processos biológicos aeróbios	89
3.3.1.1. <i>Reator Aerado Submerso - RAS</i>	89
3.3.1.2. <i>Reator em Batelada Sequencial - RBS</i>	92

3.3.2. Processo Oxidativo Avançado (POA) com lâmpadas UV: Fotólise do H ₂ O ₂	95
3.3.3. Processos Oxidativos Avançados (POA) com radiação solar	98
3.3.3.1. Processo Foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ⁺²)	101
3.3.3.2. Processo Foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe) e reator anóxico	105
3.3.3.3. UV/H ₂ O ₂	106
3.3.3.4. UV/TiO ₂	106
3.3.3.5. UV/ H ₂ O ₂ /TiO ₂	107
3.4. Avaliação da eficiência dos pós-tratamentos à redução dos compostos recalcitrantes	107
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
4.1. Caracterização do lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC, nos períodos de estiagem e chuva.	110
4.1.1 Parâmetros Físico-químicos	110
4.1.2 Elementos inorgânicos e Metais Pesados	125
4.2. Desenvolvimento da metodologia analítica para GC/FID	128
4.2.1. Compostos aromáticos e organoclorados	128
4.2.2. Ésteres Ftalatos	134
4.2.3. Hormônios	144
4.3. Experimentos de pós-tratamentos	148
4.3.1 Reator aerado submerso – RAS	149
4.3.1.1. Fases I, II e III	149
4.3.1.2. Fase IV	151
4.3.1.3. Fase V	155
4.3.2. Reator em batelada seqüencial – RBS	160
4.3.2.1. Fase I, II e III	160
4.3.2.2. Fase IV	162

4.3.3. Fotorreator com lâmpadas UV: H ₂ O ₂ /UV	166
4.3.4. Fotorreator solar	185
4.3.4.1 <i>Características do lixiviado de Porto- PT</i>	185
4.3.4.2 <i>Processo foto-Fenton</i>	187
4.3.4.3 <i>Foto-Fenton e reator anóxico</i>	196
4.3.4.4 <i>TiO₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV</i>	199
4.3.4.5 <i>Radiação solar UV/H₂O₂</i>	202
4.4. Eficiência dos pós-tratamentos na redução dos compostos recalcitrantes	204
4.5. Avaliação geral dos pós-tratamentos	215
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	217
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	220
APÊNDICES	236
APÊNDICE A - Curva de calibração dos compostos aromáticos e organoclorados	236
APÊNDICE B - Condições cromatográficas para identificação da mistura-padrão de ésteres ftalatos	237
APÊNDICE C - Curva de calibração dos ésteres ftalatos	238
APÊNDICE D - Estudo da adição de meio reacional na derivatização da amostra real	239
APÊNDICE E - Curva de calibração dos hormônios	241
APÊNDICE F - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário ASMOC	242
APÊNDICE G - Análise qualitativa do lixiviado do aterro sanitário ASMOC	244
APÊNDICE H - Caracterização físico-química do lixiviado de Porto (PT) após a processo foto-Fenton	245

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, apesar das evidências no âmbito social, ambiental, econômico e de saúde pública, quanto às vantagens da disposição adequada dos resíduos sólidos em aterros sanitários, os dados do último censo (PNSB, 2000), mostraram que somente 13,7% dos municípios possuem aterros sanitários e, aproximadamente, 63,1% ainda depositam seus resíduos em lixões. Esse panorama é bem diferente de países europeus, asiáticos e americanos (BERRUETA; FUEYO; GUTIÉRREZ, 2003; KLIMIUK; KULIKOWSKA, 2005; MARAÑÓN *et al.* 2006).

Tal situação é preocupante, visto que, o volume de resíduos cresce proporcionalmente com o crescimento das cidades e varia conforme as mudanças de hábitos dos cidadãos que, a cada dia, tornam-se mais consumistas de produtos descartáveis e sintéticos (MAHLER; FERREIRA; GUNTER, 2005), como exemplo, os produtos plásticos.

Outro fator é a necessidade de ações concretas para proteção do meio ambiente, em especial dos recursos hídricos, pois além da água ser o principal fator limitante do desenvolvimento de qualquer cidade, principalmente no semi-árido nordestino brasileiro, ainda existe a presença de compostos que não se dispersam uniformemente no ambiente, denominados recalcitrantes ou persistentes.

O lixiviado, que é um desses efluentes poluidores dos corpos hídricos, contém altas concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos incluindo ácidos húmicos, amônia, além de metais pesados, xenobióticos, sais inorgânicos, produtos farmacêuticos, hormônios, entre outros, os quais necessitam ser removidos antes de seu lançamento, de forma a atenuar os problemas ambientais e de saúde pública advindos de efeitos tóxicos (WISZNIOWSKI *et al.* 2006; ROCHA *et al.* 2009a).

Dentre as medidas concretas de proteção ambiental, tem-se a adequação dos efluentes antes de seu lançamento, sendo que na maioria dos aterros brasileiros, o tratamento do lixiviado se dá principalmente pelo uso de lagoas de estabilização anaeróbias e aeróbias, quer dispostas em série ou em paralelo. Isto ocorre por que são sistemas simples, onde o efluente passa por sucessivos tanques durante um determinado tempo de detenção hidráulica (TDH) “suficiente” para sua depuração (JUCÁ, 2003). Contudo, são sistemas de tratamento convencionais que nem sempre atendem os padrões exigidos pelos órgãos ambientais.

Na parte da avaliação do poder poluidor do lixiviado, alguns autores destacam que muitas estações de tratamento de efluentes (ETEs) são ineficientes na remoção de substâncias como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis, ftalatos, bifenilas policloradas

(PCBs), éteres difenólicos polibromados (PBDEs), fármacos, etc., (CARVILLE *et al.* 2003; MARTENSSON *et al.* 2005; ÖMAN; JUNESTEDT, 2007). Dentre esses compostos destacam-se os penta-clorofenóis, que são usados na fabricação de preservativos (OZKAYA, 2005); ésteres ftalatos e seus metabólitos, comumente utilizados como plastificante (PVC) de produtos plásticos, produtos cosméticos, farmacêuticos, fragrâncias, pesticidas, repelentes (JONSSON; EJLERTSSON; SVENSSON, 2003c; NASCIMENTO FILHO *et al.* 2003; ROSLEV *et al.* 2007); disruptores endócrinos, como os contraceptivos, pesticidas, bifenilas policloradas, aditivos (ALVES, *et al.* 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007); e hormônios (GHISELLI; JARDIM, 2007; HAARSTAD *et al.* 2005).

A presença de compostos recalcitrantes em lixiviado é uma preocupação que vem motivando a pesquisa científica em nível mundial, devido à toxicidade que eles podem conferir ao efluente. Todavia, a identificação destes compostos em amostras ambientais complexas dificilmente é direta, pois esses compostos, na maioria das vezes, estão em concentrações traços e as técnicas instrumentais disponíveis são limitadas (CUNHA, 2005).

Sendo assim, faz-se necessário que o composto desejado, também denominado de analito, seja pré-concentrado e extraído a partir de técnicas analíticas que eliminem ao máximo os interferentes.

Além da identificação desses compostos é necessário estudar processos de tratamento biológicos e/ou químicos que produzam um efluente que atenda os padrões de lançamento, e que não prejudique o meio ambiente e a saúde da população. Sendo assim, torna-se imprescindível avaliar técnicas de pós-tratamento para lixiviado antigo com vista à adequação aos limites permissíveis para lançamento desses efluentes nos corpos hídricos, e a redução de compostos recalcitrantes ou tóxicos.

Kurniawan, Lo e Chan (2006) comentam que os processos biológicos são indicados para lixiviados jovens, com alta concentração de ácidos graxos voláteis, DQO, DBO e $\text{NH}_3\text{-N}$, pois com o aumento na idade do aterro sanitário, as arqueas metanogênicas formadoras do metano degradam os ácidos graxos voláteis e reduzem a carga orgânica biodegradável do efluente. Logo, a relação DBO_5/DQO ($<0,3$) diminui e, a fração de compostos orgânicos recalcitrantes e de alto peso molecular tende aumentar consideravelmente (DENG, 2007).

Contudo, outras tecnologias similares ao tratamento de efluentes domésticos e industriais também são aplicáveis ao tratamento de lixiviados em escala mundial, sendo utilizados os tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios, processos de separação com membranas, processos oxidativos, eletroquímicos, físico-químicos e sistemas naturais, como

wetlands (RENOU *et al.* 2008), mas devido a complexidade do lixiviado ainda não existe um consenso do tratamento eficaz.

Sendo assim, levantou-se a hipótese de estudar alternativas para o pós-tratamento de lixiviados antigos previamente tratados em lagoas de estabilização, com vista ao atendimento dos limites da legislação ambiental e, paralelamente, desenvolver uma metodologia analítica para identificação e quantificação de compostos poluentes em níveis de traços.

Então, buscou-se neste trabalho, a partir de processos oxidativos avançados (POAs) e processos biológicos aeróbios, avaliar a eficiência de cada uma dessas alternativas como pós-tratamento para atendimento de alguns parâmetros junto aos limites permissíveis em normas ambientais, bem como, estudar a remoção de compostos recalcitrantes em níveis de traços, a partir do desenvolvimento de metodologia analítica utilizando cromatografia gasosa (GC) com detector de ionização de chama (FID) e espectrofotômetro de massa (MS).

O objeto central deste estudo foi o lixiviado tratado por um sistema de lagoas de estabilização, composto por 2 (duas) lagoas anaeróbias em série e 1 (uma) lagoa facultativa, localizado no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC), município de Caucaia, região metropolitana de Fortaleza, Ceará. Para este lixiviado, foram avaliados os pós-tratamentos por processo oxidativo homogêneo UV/H₂O₂ com lâmpadas UV e, processos biológicos aeróbios a partir, de reatores do tipo aerado submerso (RAS) e em batelada seqüencial (RBS). Paralelamente, estudou-se, o lixiviado de um Aterro Sanitário localizado na região norte de Portugal, em funcionamento há 10 anos. Este lixiviado foi monitorado por processo de fotocatalise solar homogênea e heterogênea: Foto-fenton, UV/H₂O₂, TiO₂/UV e TiO₂/UV/H₂O₂.

1.1. Justificativa da pesquisa

A produção, tratamento e adequação aos padrões ambientais do lixiviado constituem um dos problemas da gestão dos resíduos sólidos, principalmente no monitoramento de um aterro sanitário. O lixiviado tem carga orgânica elevada e composição complexa, sendo o objetivo de qualquer sistema de tratamento adequá-lo aos padrões de lançamento de efluentes definidos pela legislação ambiental vigente, como as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 357/2005 e 397/2008.

No Estado do Ceará, o órgão ambiental competente é a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará – SEMACE, a qual estabeleceu, por meio da Portaria 154/2002, os padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, como os provenientes de aterros sanitários, mas ressalta-se que ainda não existe normas de padrões para o lixiviado.

Desta forma, atender a legislação dependerá da qualidade do efluente a ser descartado e da classificação do corpo receptor, entre outras variáveis. Contudo, segundo autores como Araújo (2006), os efluentes domésticos tratados por sistemas de tratamento convencionais como as lagoas de estabilização necessitam de polimento para se adequarem às exigências ambientais. E, quando o efluente em análise é o lixiviado, esta situação torna-se ainda mais difícil, pois as alternativas utilizadas ainda apresentam limitações significativas para que o mesmo atenda aos padrões de lançamento de efluentes.

No mundo todo tem sido reportada a ocorrência de substâncias químicas e tóxicas como metais pesados, ftalatos, pesticidas, antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, depressivos, dentre outros, que atingem as águas superficiais por uma variedade de mecanismos, incluindo o descarte de esgoto sanitário sem tratamento, o lixiviado proveniente de aterros sanitários, na lixiviação de solos agrícolas contaminados, e devido à incompleta remoção de muitos compostos químicos nas Estações de Tratamento.

Além da adequação do lixiviado aos padrões ambientais, ainda existem compostos recalcitrantes a níveis de traços que ficam disponíveis no ambiente e comprometem a vida de todos os seres vivos.

No nordeste brasileiro e, particularmente no estado do Ceará, o regime pluviométrico apresenta uma grande irregularidade interanual, tendo-se anos com elevados índices pluviométricos e outros com precipitações muito baixas. A situação se agrava pelo fato de que, freqüentemente, os anos deficitários não ocorrem individualmente e, sim, em períodos

contínuos. Além das precipitações irregulares, o embasamento geológico, basicamente cristalino, com solos rasos e alto coeficiente de escoamento, e a evaporação muito elevada, agravam ainda mais o problema da seca e da poluição destes ambientes aquáticos que são usados como corpos receptores de efluentes, e que a maioria possui baixa capacidade de diluição e autodepuração.

Além desses problemas naturais da região, associa-se a precariedade da infra-estrutura sanitária como deficiência no abastecimento de água de boa qualidade, baixos índices de esgotamento sanitário e disposição adequada dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais afetam diretamente a saúde pública devido à exposição das pessoas e/ou animais aos riscos potenciais de compostos tóxicos a níveis de traços disponíveis no meio ambiente.

O município de Fortaleza, capital do estado do Ceará, está localizado dentro da Região Metropolitana de Fortaleza e, segundo PNSB (2000) tem área de 312,38 Km² e população estimada (taxa de crescimento anual de 2,13%), para 2008, de 2.530.544 habitantes (STUDART NETO, 2003).

De acordo com EMLURB (2003 *apud* Firmeza, 2005), o município de Fortaleza está dividido em 6 (seis) secretarias executivas regionais (SER) que abrangem 25 zonas com a finalidade de promover a descentralização administrativa e assim facilitar o gerenciamento e a operacionalização dos serviços da complexa atividade de limpeza urbana, coleta de lixo e destino final.

Aliado aos problemas climáticos e de infra-estrutura tem-se a ineficiência de sistema de lagoas de estabilização na remoção de DQO, amônia e outros de lixiviados antigos, como é o caso do sistema de tratamento do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC). O aterro recebe aproximadamente 3.200 toneladas/dia de resíduos sólidos, procedentes dos municípios de Fortaleza e Caucaia, e possui um sistema de lagoas de estabilização composto por 2 (duas) lagoas anaeróbias em série e 1 (uma) lagoa facultativa, sendo o efluente tratado descartado no riacho Garoto.

Sendo assim, a busca incessante de proteção dos recursos naturais, associada às exigências dos órgãos ambientais quanto ao atendimento às normas ambientais para lançamento de efluentes, especialmente em cidades do nordeste brasileiro, as limitações de sistemas convencionais para o tratamento de lixiviado, como as lagoas de estabilização, os efeitos tóxicos em níveis de traços dos compostos recalcitrantes e a necessidade de desenvolvimento de métodos analíticos para os lixiviados são as principais razões que fundamentaram a proposta de trabalho desta tese.

No contexto de contribuir de forma inovadora, concreta e científica, aliando os conceitos da engenharia, química analítica e meio ambiente, este estudo buscou investigar tecnologias para o pós-tratamento de lixiviado antigo gerado em aterros sanitários, e tratado em lagoas de estabilização. A partir dos resultados, espera-se proporcionar mudanças no quadro de degradação ambiental, conforme os objetivos das normas ambientais vigentes, minimizar os impactos negativos na saúde pública, bem como fortalecer a multidisciplinariedade de conhecimentos. Ressalta-se que, tanto as tecnologias aplicadas ao pós-tratamento e a metodologia analítica estão sendo utilizadas e/ou investigadas para tratamento de água e efluentes domésticos, porém ainda são incipientes para lixiviados.

1.2. Objetivos da pesquisa

❖ Geral

Avaliar a eficiência de processos biológicos aeróbios e oxidativos avançados (POAs), como pós-tratamento de lixiviados antigos previamente tratados em sistemas convencionais e, paralelamente, desenvolver metodologia analítica para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes.

❖ Específicos

- Caracterizar qualitativamente o lixiviado do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC) nos períodos de estiagem e de chuva, e verificar o padrão de atendimento à legislação ambiental vigente no Estado do Ceará;

- Desenvolver uma metodologia para extração e quantificação dos compostos aromáticos e organoclorados: benzeno, tolueno, triclorofenol, pentaclorofenol, para os ésteres ftalatos e os hormônios: 17α -etinilestradiol (EE_2) e 17β Estradiol-Acetato (EA_2), usando cromatografia gasosa (GC) e detector de ionização de chama (FID);

- Estudar técnicas de extração líquido-líquido (ELL) e fase sólida (SPE) e, avaliar a mais adequada para separação dos ésteres ftalatos;

- Avaliar os reatores aeróbios do tipo aerado submerso (RAS) e batelada seqüencial (RBS) como opção de pós-tratamento de lixiviado antigo pré-tratado em sistemas de lagoas de estabilização;

- Avaliar o processo de oxidação avançada homogênea com lâmpadas (UV/H₂O₂) como opção de pós-tratamento de lixiviado antigo pré-tratado em sistemas de lagoas de estabilização e definir as melhores condições operacionais do reator fotoquímico;
- Estudar os processos de fotocálise solar homogênea (foto-Fenton e UV/H₂O₂) e heterogênea (TiO₂) na redução da carga orgânica e outros compostos presentes do lixiviado gerado em um aterro sanitário em Portugal;
- Avaliar a eficiência dos tipos de pós-tratamento testados quanto à redução dos compostos recalcitrantes.

1.3. Detalhamento do trabalho

Este trabalho foi elaborado em 5 capítulos, os quais abordam os seguintes tópicos:

Capítulo 1: Descreve o enfoque principal do trabalho: introdução, justificativa e objetivos propostos.

Capítulo 2: Aborda a revisão teórica sobre o lixiviado, as normas ambientais, os compostos recalcitrantes, os sistemas de tratamento e, principalmente, os pós-tratamentos abordados nesta pesquisa.

Capítulo 3: Metodologia do trabalho, a qual foi dividida em 3 etapas: Etapa I: Caracterização do lixiviado; Etapa II: Desenvolvimento de metodologia analítica para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes pelo GC/FID; Etapa III: dedicada aos experimentos de pós-tratamento realizados no laboratório de Saneamento (Labosan) da Universidade Federal do Ceará, e os que foram realizados durante o estágio de doutoramento na Faculdade de Engenharia do Porto- Portugal.

Capítulo 4: É dedicado aos resultados obtidos nas 3 (três) etapas de desenvolvimento do trabalho.

Capítulo 5: Apresenta as conclusões e recomendações desta pesquisa.

Por fim, as referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão aborda informações sobre as características gerais do lixiviado; os processos descritos na literatura para o tratamento, enfocando aqueles que foram utilizados neste trabalho como pós-tratamento. Assim como, a descrição dos compostos recalcitrantes investigados, as técnicas analíticas de pré-concentração e, ainda uma breve descrição do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia.

2.1 Aspectos gerais do lixiviado

Entre as principais preocupações ambientais relacionadas com os aterros sanitários destaca-se o controle de suas emissões (gases e lixiviado), em particular, a adequação do lixiviado antes do seu lançamento no ambiente.

A geração, caracterização e potencialidade de contaminação dos lixiviados constituem-se em uma preocupação recente e importante, pois até 1965 as pessoas não tinham conhecimento dos impactos relativos à degradação ambiental dos recursos hídricos e das áreas localizadas próximas ao local de disposição final dos resíduos sólidos (ROCHA, 2005).

Na teoria, o lixiviado só existirá quando a umidade do lixo exceder a sua capacidade de campo, ou seja, sua máxima capacidade de retenção do líquido sem escoamento por gravidade. Contudo, na prática, a percolação do lixiviado ocorre antes mesmo dessa capacidade ser atingida devido à formação de caminhos preferências (QASIM; CHIANG, 1994; MONTEIRO, 2003).

A composição qualitativa e quantitativa dos lixiviados e suas interações com as idades do aterro sanitário, com o tipo de resíduo depositado, condições meteorológicas e hidrogeológicas, compactação e material de cobertura das células já foi estudada por vários autores (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VIGILI, 1993; HAMADA; MATSUNAGA, 2000; SILVA, 2002; CATAPRETA; BATISTA; SIMÕES, 2007; RENOU *et al.* 2008).

Alguns autores (JUCÁ, 2003; MAHLER; FERREIRA; GUNTER, 2005; FERNANDES, F., *et al.* 2006), fizeram um levantamento das características físico-químicas dos lixiviados de alguns aterros brasileiros, e constataram que, mesmo variando de localidades, de uma forma geral, eles apresentam elevado teor de carga orgânica (DQO, DBO), elevadas concentrações de nitrogênio total e amoniacal, pH neutro ou básico, e níveis elevados de ferro, zinco e chumbo.

Christensen *et al.*, (2001) apresentam uma caracterização para o lixiviado considerando-o uma solução de 4 grupos de poluentes principais, além da possibilidade de encontrar outros elementos em baixíssimas concentrações como: boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto.

- ❖ **Matéria orgânica dissolvida (MOD)**: expressa pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou pelo carbono orgânico total (COT), incluindo ácidos fólicos e húmicos;
- ❖ **Macrocomponentes inorgânicos**: Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , NH_4^+ , Fe^{++} , Mn^{++} , Cl^- , SO_4^{-2} e HCO_3^- ;
- ❖ **Elementos traços**: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn.
- ❖ **Compostos orgânicos xenobióticos (COXs)**: presentes em baixas concentrações, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados.

Lange e Amaral (2009) destacam que a complexidade do tratamento do lixiviado de aterros sanitários torna-se evidente quando se faz uma criteriosa caracterização desse tipo de efluente, e que mesmo com a utilização de parâmetros convencionais (DBO, DQO, sólidos) existe uma lacuna na padronização de metodologias para essa caracterização mais criteriosa, tanto no Brasil quanto em países desenvolvidos.

Pesquisas científicas já comprovaram a presença de sais (cloretos), compostos orgânicos refratários (fenóis, éster ftalato, bisfenol A, tolueno, benzeno), metais pesados, amônia, xenobióticos, fármacos, hormônios (ASAKURA *et al.* 2004; NAGAMORI *et al.* 2005; WISZNIOWSKI *et al.* 2006; ROCHA *et al.* 2009b), os quais necessitam de remoção e/ou redução, o que torna os sistemas de tratamento cada vez mais complexos, devido o impacto negativo no ambiente e na saúde pública (efeitos tóxicos) desses compostos, além das restrições de leis ambientais cada vez mais rigorosas.

2.2 Tratamento de lixiviado

Os processos de tratamento para o lixiviado têm sido objetos de estudo há muitos anos. Mesmo ainda não existindo uma solução ideal, a qual atenda integralmente a todos os requisitos, já existem alternativas que atingem, em maior ou menor grau, os principais requisitos de um estudo técnico-ecônomico-ambiental.

Qasim e Chiang (1994) ressaltam que para projetar uma estação de tratamento de lixiviado são necessários conhecimentos básicos como: o projeto do aterro sanitário, a qualidade e quantidade dos resíduos e do lixiviado, o nível desejado de tratamento e a disposição final dos efluentes e dos compostos residuais. Entretanto, fatores não técnicos e os requisitos legais também influenciam na elaboração do projeto de uma estação de tratamento.

As tecnologias aplicáveis ao tratamento de lixiviados são, na sua maioria, similares ao tratamento de esgotos domésticos. Assim, os métodos de dimensionamento são análogos, resguardando-se as diferenças, que são observadas ao analisar os parâmetros de composição do lixiviado, pois este efluente normalmente apresenta concentrações bem mais altas que àquelas referentes ao esgoto doméstico (IPT/CEMPRE, 2000).

De acordo com Ferreira *et al.* (2001), entre os principais processos de tratamento estão: tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio), processos de separação com membranas, processos oxidativos, eletroquímico, físico-químicos, barreiras bioquímicas, combinação de sistemas e *wetlands*.

Segundo Renou *et al.* (2008), os processos biológicos têm se apresentado muito eficientes na remoção das frações nitrogenadas e matéria orgânica presentes nos lixiviados com elevadas relações de DBO/DQO, preferencialmente maiores que 0,5. Porém, não é tão eficaz para lixiviados com elevadas concentrações de materiais recalcitrantes, ou seja, baixas relações DBO/DQO e, com ácidos húmicos e fúlvicos.

No Brasil e em várias localidades do Mundo, ainda são utilizados os sistemas de lagoas de estabilização. Este sistema prevalece devido aos baixos custos, simplicidade de operação, em que não se exige mão de obra especializada, e a boa eficiência na remoção de matéria orgânica, principalmente em locais de clima quente, como o nordeste brasileiro. Entretanto, essa eficiência dependerá de outros fatores como: regime hidráulico (fluxo pistão, mistura completa ou fluxo disperso), carga orgânica e cinética bacteriana. Além disso, esses sistemas necessitam de grandes áreas, não atendem todos os requisitos dos padrões de lançamento como a DQO, e também não são eficazes para remoção de compostos aromáticos, xenobióticos, fármacos, hormônios, metais pesados, entre outros.

Em relação aos processos físico-químicos, Amorim *et al.* (2009) destacam que eles são utilizados no pré-tratamento, para remoção das elevadas cargas de nitrogênio-amoniaco e no pós-tratamento para remoção de compostos recalcitrantes.

Contrera (2008) fez um levantamento dos sistemas de tratamento de lixiviado mais pesquisados na literatura científica nos últimos 10 anos (Tabela 2.1). O autor também

verificou algumas pesquisa de sistema de tratamento misto como descrito por Loukidou; Zouboulis (2001), Neczaj *et al.* (2007) e Pacheco; Peralta-Zamora (2004).

Tabela 2.1: Sistemas de tratamento de Lixiviados.

Tipo de tratamento	DQO_{af} máxima [mg.L⁻¹]	%Eficiência (DQO)	Referência
Processos Biológicos			
Reator UASB	3.240	58,1	Kettunen, e Rintala, (1998)
Digestor anaeróbio CSTR	11.556	52	Lin <i>et al.</i> (1999)
Lodos ativados e irradi. elétrica	3.130	69,3	Bae <i>et al.</i> (1999)
Reator AnSBR	15.940	64	Timur e Özturk (1999)
Reator UASB	1.732	42,2	Lin <i>et al.</i> (2000)
Reator AnSBR e UASB	9.840	92	Kennedy e Lentz (2000)
Tratamento enzimático e SBR aeróbio	13.750	75	Zouboulis <i>et al.</i> (2001)
Lagoa de estabilização	8.000	40	Frescari <i>et al.</i> (2004)
Reatores UASB seguidos de CSTR	20.000	97	Ağdağ e Sponza (2005)
Reator SBR	1.348	87,5	Klimiuk e Kulikowska (2005)
Reatores anaeróbios UASB, Biofiltro e Híbrido	47.800	85	Calli <i>et al.</i> (2006)
Biorreatores SBR e MBR	2.430	84,5	Laitinen <i>et al.</i> (2006)
Alagado construído	770	50	Bulc (2006)
UASB e Biodisco (RBC)	3.273	82	Castillo <i>et al.</i> (2007)
Biorreator de membranas (MBR) termofílico	13.000	71	Visvanathan <i>et al.</i> (2007)
Alagado construído aerado	873	6	Nivala <i>et al.</i> (2007)
Reatores anaeróbios e aeróbios com resíduos	98.000	75	Bilgili <i>et al.</i> (2008)
Reator anaeróbio de membranas	5.000	90	Bohdziewicz <i>et al.</i> (2008)
Reatores anaeróbios e aeróbios	28.100	94	Yang e Zhou (2008)
Físico-químicos			
Osmose reversa e nanofiltração	17.000	95,9	Peters (1998)
Osmose reversa	1.749	98,1	Chianese <i>et al.</i> (1999)
Coagulação química e nanofiltração	620	91,1	Trebouet <i>et al.</i> (2001)
Ozonização e ultra filtração	550	56	Martinen <i>et al.</i> (2002)
Adsorção e nanofiltração	1.450	95	Méier <i>et al.</i> (2002)
Osmose reversa	747	98,1	Ushikoshi <i>et al.</i> (2002)
Adsorção em turfa	3.025	68,8	Heavey (2003)
Pré-tratamento ou pós-tratamento por ultra-som	1.943	78	Gonze <i>et al.</i> (2003)
Coagulação-floculação	115.000	80	Tatsi <i>et al.</i> (2003)

Ozônio e carvão ativado	5.470	90	Rivas <i>et al.</i> (2003)
Coagulação-floculação e ozonização	3.470	50	Silva <i>et al.</i> (2004)
Coagulação-floculação e oxidação Fenton	8.800	90	Rivas <i>et al.</i> (2004)
Coagulação-floculação e ozonização	3945	73	Bila <i>et al.</i> (2005)
Coagulação-floculação e ozonização	1.000	72	Ntampou <i>et al.</i> (2006)
Ozonização e carvão ativado granular	8.000	86	Kurniawan <i>et al.</i> (2006)
Fuligem zeolitizada de carvão e coagulação/floculação.	52.310	49	Luna <i>et al.</i> (2007)
Sistema de membranaVSEPRO	8.000	96	Chan <i>et al.</i> (2007)
Precipitação química	3.552	11,4	Salem <i>et al.</i> (2008)
Adsorção em carvão ativado	1.460	50	Lim <i>et al.</i> (2008)
Eletro-coagulação	12.860	59	Ilhan <i>et al.</i> (2008)
<i>Processos oxidativos avançados (POAs)</i>			
Coagulação química e foto-oxidação	5.800	64	Wang <i>et al.</i> (2002)
Pré-tratamento Fenton	10.540	60	Lopez <i>et al.</i> (2004)
Oxidação avançada (O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV)	6.500	-	Wu <i>et al.</i> (2004)
Oxidação Fenton	8.894	65,9	Zhang <i>et al.</i> (2005)
Oxidação eletroquímica	2255	73	Moraes e Bertazzoli (2005)
Oxidação fotoquímica (H ₂ O ₂ /UV)	3.750	87	Shu <i>et al.</i> (2006)
Eletro-Fenton	5.000	83,4	Zhang <i>et al.</i> (2006a)
Fenton	8.894	94,3	Zhang <i>et al.</i> (2006-b)
Ozonização e peróxido de hidrogênio	5.230	48	Tizaoui <i>et al.</i> (2007)
Fenton e coagulação	1.300	61	Deng (2007)
Foto-Fenton	4.400	86	Primo <i>et al.</i> (2008)

Fonte: CONTRERA (2008)

2.3 Alternativas de pós-tratamento

O progresso científico e tecnológico aplicado ao tratamento de efluentes domésticos e industriais é fato consumado, mas a complexidade de efluentes como o lixiviado, exige pesquisas mais detalhadas para enquadrá-lo a requisitos ambientais cada vez mais restritivos de descarte em corpos d'água.

O sistema de tratamento de lixiviado do aterro sanitário metropolitano Oeste é um sistema convencional, composto de 2 lagoas anaeróbias em série e 1 lagoa facultativa. Como já comentado, este é um sistema ineficiente para atendimento dos padrões de lançamentos de efluentes em termos de DQO, metais e compostos recalcitrantes. Tal característica foi

verificada por Capelo Neto e Mota (1999) em seus estudos, onde os autores constataram que este lixiviado era um efluente de difícil degradabilidade, o qual necessita de alternativas como processos físico-químicos ou biológicos para sua adequação antes do lançamento no corpo receptor.

A utilização de tecnologias de pós-tratamento é bastante empregada para efluentes de processos anaeróbios, porém, mesmo com as vantagens desse processo ainda faz-se necessária adequação ambiental do efluente para propiciar a proteção dos corpos d'água. Dentre elas, destacam-se: lagoas de polimento; vala de infiltração; *wetlands* ou terras úmidas; escoamento superficial, filtros biológicos percoladores, biodiscos, biofiltro aerado submerso, filtros anaeróbios, reatores de leito fluidizado ou expandido, lodos ativados, flotação por ar dissolvido, processos conjugados, adsorção e os processos de oxidação avançada (POAs), entre outros (CHENICHARO *et al.* 2001b).

A seguir são descritas as alternativas de pós-tratamento investigadas nesta tese.

2.3.1 Reatores biológicos

2.3.1.1. Reator Aerado Submerso (RAS)

O reator aerado submerso (RAS) é uma derivação da tecnologia da filtração biológica e compõe-se de um reservatório preenchido com um material poroso, através do qual o efluente (fluxo ascendente ou descende) e o ar (fluxo ascendente) fluem permanentemente. Desta forma, esse sistema, constitui-se num reator trifásico, ou seja: *fase sólida* (meio suporte e o biofilme); *fase líquida* (efluente); e *fase gasosa* (aeração artificial) (DALTRO FILHO, 2004; GONÇALVES *et al.* 2001).

Esses reatores se caracterizam por ser um sistema compacto, resistente ao choque de cargas e sem necessidade de clarificação, quando empregado como pós-tratamento de efluentes domésticos oriundos de sistemas anaeróbios, como reatores UASB, aterros sanitários, com vistas à remoção da matéria orgânica e sólidos suspensos ($< 20 \text{ mg L}^{-1}$) (GONÇALVES *et al.* 2001; JORDÃO; PESSOA, 2005).

Os reatores biológicos aeróbios são unidades de tratamento de efluentes que partem da premissa dos microrganismos ali presentes utilizarem substratos orgânicos e inorgânicos nos seus processos metabólicos, resultando em efluentes tratados com cargas poluidoras reduzidas e produção de subprodutos como os gases ou lodo.

O RAS apresenta vantagens como: pequena demanda de área, custos de implantação e operação relativamente baixos, operacionalidade relativamente simples e excelentes resultados em termos de remoção de matéria orgânica. Porém, apresenta como desvantagens imediatas os custos com o sistema de aeração, a lavagem periódica do meio filtrante (GONÇALVES *et al.* 2001).

Quando usado em sistema combinado (UASB + RAS) apresenta a vantagem de retornar para o próprio UASB, o lodo não estabilizado no RAS e assim, eliminar o custo com uma unidade de tratamento de lodo (GODOY, 2007; KIRAKAWA; PIVELLI; SOBRINHO, 2002).

De acordo com Aisse *et al.* (2001) , quando comparado com os lodos ativados, o RAS elimina a necessidade de recirculação e os distúrbios causados pelo intumescimento do lodo. Em comparação com os filtros biológicos percoladores convencionais, a vantagem está na erosão gerada no biofilme pelas bolhas de ar, reduzindo a colmatação dos interstícios do meio suporte e o risco de entupimento; além disso, a turbulência gerada pela aeração também assegura o bom contato entre o substrato e os microrganismos.

Os dois principais parâmetros de projeto adotados empiricamente no dimensionamento do RAS são: taxa de aplicação superficial (m^3/dia) e carga orgânica volumétrica, a qual corresponde à matéria orgânica aplicada diariamente ao biofiltro sendo expressa em termos de $\text{Kg DBO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ ou $\text{KgDQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ (GONÇALVES *et al.* 2001).

Basicamente, 5 aspectos tecnológicos são essenciais para diferenciar as possíveis configurações do RAS (GONÇALVES *et al.* 2001; GODOY 2007):

- ❖ **Sentido do fluxo hidráulico:** efluente (ascendente ou descendente) e ar (ascendente);
- ❖ **Tipo de material suporte:** imprescindivelmente deve ser: inerte, não biodegradável, indeformável, resistente à abrasão e resistente às turbulências da lavagem. Nos últimos anos intensificou-se o uso de materiais sintéticos como PVC, plástico, poliuretano, poliestireno, etc;
- ❖ **Sistema de aeração:** pode ser por sopradores, difusores ou tubulações de ar direto.
- ❖ **Sistema de lavagem do meio filtrante:** deve ser periódico e dependerá da carga aplicada, das características do efluente e da natureza da biomassa;
- ❖ **Consumo de energia:** concentra-se na aeração, no suprimento de ar para lavagem e no bombeamento de água de lavagem.

No Brasil, as pesquisas desenvolvidas com RAS utilizam-no como pós-tratamento de efluentes domésticos provenientes de reatores anaeróbios: **UASB+RAS** (AISSE *et al.* 2001; KIRAKAWA; PIVELLI; SOBRINHO, 2002; MATSUMOTO; ROSSI; PERON FILHO, 2005; FONTANA *et al.* 2007; SOBRINHO; ROLO; CHAGAS, 2007); **Reator Anaeróbio Compartimentado (RAC)+RAS** (CARVALHO JÚNIOR; POVINELLI, 2005); **Tanque séptico+RAS** (MAGRI; SEZERINO; PHILIPPI, 2007; NOLASCO; BARBOSA; SANTOS, 2007); **Filtro anaeróbio (FA)+RAS** (CASTAGNATO; NOUR, 2007). A maioria dessas pesquisas foi possível devido ao PROJETO PROSAB, e todas tinham como objetivo principal a remoção da carga orgânica (DBO₅, DQO) e dos compostos nitrogenados (NH₃).

Em relação aos biofiltros utilizados para lixiviados, destacam-se algumas pesquisas em escala de laboratório, que utilizaram a referida técnica, principalmente, como tratamento: Villaverde; Fdz-Polanco; Garcia (1999) estudaram a influência da amônia livre na aclimatação do biofilme durante a partida de dois biofiltros submersos e observaram que 200 mg DQO/L, correspondente a razão DQO:NH₄⁺-N de 4, foi adequada para não reduzir a eficiência do processo de nitrificação; Lorkidou; Zouboulis (2001) avaliaram, em sistema de batelada, dois diferentes meios suporte (carvão ativado e poliuretano) para remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados e verificaram que o reator com poliuretano apresentou mais vantagens em relação ao carvão ativado; Jokela *et al.* (2002) estudaram, em escala de laboratório e *in situ*, processos de baixos custos visando remoção dos compostos nitrogenados por nitrificação (biofiltros) e desnitrificação (coluna anaeróbia/anóxica); Stephenson; Pollard; Cartmell (2003) investigaram a viabilidade da aplicação dos biofiltros aerados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário em fase metanogênica.

2.3.1.2. Reator em Batelada Seqüencial (RBS)

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento secundário de efluentes domésticos e industriais, bem como, pós-tratamento de reatores anaeróbios, em situações em que uma elevada qualidade do efluente é necessária e a disponibilidade de área é limitada (von SPERLING *et al.* 2001).

O reator em batelada seqüencial (RBS) é uma das variantes do sistema de lodos ativados, em que a principal diferença em relação ao sistema contínuo diz respeito ao fluxo do efluente. O princípio do processo consiste na incorporação de todas as unidades, processos e operações normalmente associado ao tratamento convencional de lodos ativados, em um

único tanque. Dessa forma, esses processos e operações passam a ser simplesmente sequenciais no tempo e as etapas do tratamento são determinadas através do estabelecimento de ciclos com durações definidas (PICKBRENNER, 2002). A duração de cada ciclo pode ser alterada em função das variações da vazão afluente, das necessidades do tratamento e das características do efluente e da biomassa no sistema (von SPERLING, 2002).

As etapas de operação para um reator RBS estão descritas na Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Descrição das etapas operacionais para os reatores em bateladas sequenciais.

Etapa Operacional	Descrição
Enchimento	Adição do efluente a ser tratado (reator já preenchido com camada de lodo) Estático, com mistura e/ou aeração ou diferentes combinações durante a etapa
Reação	Tem por objetivo complementar as reações que foram iniciadas na etapa de enchimento e poder ser acompanhada de mistura ou aeração ou de ambas.
Sedimentação	Favorece a separação dos sólidos, promovendo a clarificação do líquido tratado que deverá ser descartado.
Remoção do sobrenadante	Remoção do efluente clarificado
Repouso	Utilizada para o ajuste do ciclo entre os tanques. Em geral, nesta etapa é realizado o descarte do lodo de excesso.

Fonte: van HAANDEL; MARAIS, 1999 e METCALF; EDDY, 2003

O RBS tem como vantagem a capacidade de remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo, com ciclos sequenciais e intermitentes de aeração, o que não é possível em sistemas anaeróbios (IAMAMOTO, 2006; PICKBRENNER, 2002). Contudo, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo e demandar energia.

Pesquisas com reatores em batelada para o tratamento de lixiviado, vêm sendo realizadas, como por exemplo, Alvim *et al.* (2009) estudaram o sistema de lodos ativados operados em bateladas intermitentes, com fase anóxica para lixiviado bruto e pré-tratado por stripping; Hossaka *et al.* (2009) avaliaram o processo de oxidação de N-amoniaco até o estágio de nitrito (nitritação) em um sistema de tratamento biológico de lixiviados de aterro

sanitário do tipo lodos ativados em batelada; Klimiuk; Kulikowska (2005) estudaram a remoção de matéria orgânica de lixiviados de aterros novos, com concentração de DBO de $517 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO de $1348 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, utilizando sistema de lodos ativados em batelada com TDH variando de 2 a 12 dias; Neczaj *et al.* (2008) avaliaram dois reatores de batelada sequencial, em escala de laboratório para o co-tratamento de lixiviado e o efluente industrial de uma fábrica de leite.

2.3.2 Processos oxidativos avançados

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que envolvem a geração e uso de espécies transitórias, especialmente, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual pode ser formado por meios fotoquímicos ou outras formas de energia (GLAZE *et al.* 1997 *apud* MOMENTI, 2006).

Os processos de oxidação fotoquímica diferenciam-se de outros processos, especificamente, por duas razões: possibilidade de degradação de compostos orgânicos de difícil biodegradabilidade e a eliminação de subprodutos, ou seja, não há transferência de fase de poluentes, como por exemplo, lodo e adsorção, e nem formação de compostos perigosos (formação de organoclorados como sub-produtos da cloração). Os produtos finais normalmente são H_2O e CO_2 . Entretanto, as desvantagens são os custos e a formação de produtos intermediários (KOH *et al.* 2004; ZHANG; CHOI; HUANG, 2006).

A versatilidade dos POAs é fortalecida pelo fato de existirem diferentes combinações que resultam na formação de radicais hidroxilas. Nas combinações: UV, UV/ H_2O_2 , O_3 /UV e H_2O_2 / O_3 /UV utiliza-se a fotólise do H_2O_2 e Ozônio para produzir os radicais, enquanto a fotocatalise heterogênea baseia-se na utilização de semicondutores, na adição de H_2O_2 a sais de Fe^{2+} ou radiação UV-visível (VILAR; BOAVENTURA, 2008; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Apesar da grande variedade de sistemas para os POAs, há semelhanças nos mecanismos de geração das espécies oxidantes em meio aquoso. A diferença entre estes processos está na montagem técnica, nos reagentes utilizados para a produção do radical hidroxila e na fase em que se encontra o fotocatalisador, quando presente (PACHECO, 2004). Os processos oxidativos podem ser divididos em: homogêneos ou heterogêneos, e irradiados ou não irradiados, conforme Tabela 2.3.

Entre as diversas pesquisas aplicando POAs destacam-se: Fotocatalise heterogênea como pré-tratamento de lixiviado visando aumentar sua biodegradabilidade (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2006); oxidação Fenton e coagulação para

lixiviados antigos, (DENG, 2007); Foto-Fenton para degradação de pesticidas (ZAPATA *et al.* 2009a); Foto-Fenton utilizando sistemas isolados e combinados H_2O_2 , Fe^{2+} , Cu^{2+} , UV no tratamento de lixiviados antigos (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008); Eletro-fenton para remoção de DQO de lixiviados (ZHANG; CHOI; HUANG, 2006) ozonização e ozonização com H_2O_2 para efluente sintético de penicilina (ALATON *et al.* 2004); ozonização na remoção de fármacos de águas amarelas (GULYAS *et al.* 2007a).

Tabela 2.3: Principais processos oxidativos avançados.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Irradiados	UV / H_2O_2	Fotocatálise
	Foto-fenton	Like-Fenton com ferro imobilizado
	Ozônio / UV	Processos fotoeletroquímicos
	Ozônio/ UV / H_2O_2	
Não Irradiados	Fenton	Like-fenton com ferro imobilizado
	Ozônio / H_2O_2	Processos eletroquímicos

Fonte: PACHECO (2004)

2.3.2.1 Sistema H_2O_2/UV

De todos os possíveis agentes oxidantes, flúor, cloro, ozônio, entre outros, o peróxido de hidrogênio (potencial padrão de redução, E° , de 2,8 V), geralmente é escolhido devido ao seu baixo custo, não ser um oxidante específico (como O_3 , por exemplo), ter alto poder oxidante (após o flúor – E° 3 V), facilidade de manuseio e não gera subprodutos. Sua escolha também se dá devido à baixa cinética de oxidação, alta reatividade e geração de radical hidroxila, podendo ser utilizado em qualquer sistema, pois não é um oxidante específico e oxida compostos recalcitrantes (SHU *et al.* 2006; WISZNIOWSKI *et al.* 2006). Normalmente, nos sistemas com radiação UV artificial utilizam-se lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, de emissão máxima em 254 nm (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

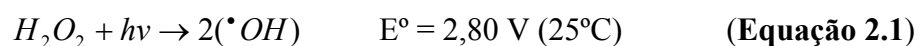
O peróxido de hidrogênio é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, de produção de energia, metalúrgica, suplemento de oxigênio dissolvido em casos de sobrecarga ou falha de equipamento de sistemas de tratamento de efluentes industriais,

entre outras, além de ser utilizado na remediação de solos contaminados e no tratamento de efluentes perigosos (MATTOS *et al.* 2003; SHU *et al.* 2006).

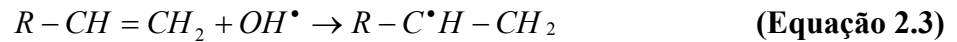
O sistema UV/H₂O₂ destaca-se entre os processos oxidativos avançados (POAs) face as suas inúmeras aplicações tanto na forma isolada quanto na combinada, as quais são detalhadas a seguir (MATTOS *et al.* 2003):

- *Forma isolada*: controle de odores; oxidação de sulfeto de hidrogênio (controle de corrosão); destruição de cloro residual e componentes reduzidos (tiosulfato, sulfetos e sulfitos, redução da DQO e DBO); oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos (cianetos, hidrazinas, nitritos, etc); hidrólise de formaldeído, carboidratos, compostos nitrogenados; remoção de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes; controle de bio-processos; desinfecção ou inibição do crescimento de bactérias.
- *Forma combinada*: empregado em procedimentos de floculação e/ou precipitação; oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bio-processos; desinfecção e fonte de oxigênio dissolvido.

Nesse processo há a geração de radicais hidroxilas (•OH), que são altamente oxidantes a partir da fotólise do H₂O₂, ou seja, através da cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, sob radiação ultravioleta (Equação 2.1). Esses radicais são oxidados pelos compostos orgânicos, podem recombinar-se com outras espécies de radicais hidroxilas formando peróxido de hidrogênio ou iniciar uma reação de degradação (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; NOGUEIRA *et al.* 2007).



Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio (Equação 2.2), adição eletrofílica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos (Equação 2.3), transferência eletrônica (Equação 2.4) e reações radical-radical (Equação 2.5), sendo que a predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânica, bem como da sua recalcitrância (NOGUEIRA *et al.* 2007; STASINAKIS, 2008; MALATO *et al.* 2009).



O processo oxidativo é dependente do pH, pois em meio alcalino ocorre a dissociação do H_2O_2 , o que favorece a formação do íon HO_2^- , que apresenta maior absorvidade molar. Entretanto, a elevação excessiva do pH afeta negativamente o processo, devido ao seqüestro de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato (MELO *et al.* 2009).

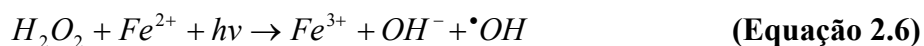
Contudo, esse processo apresenta algumas restrições: a presença de espécies reativas em solução, tais como: carbonato, bicarbonato, substâncias húmicas, ou íons fosfato, podem afetar a taxa de degradação do poluente, devido ao consumo dos radicais hidroxilas em pH alcalino (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Compostos inorgânicos presentes em solução podem precipitar quando expostos à radiação UV, impregnando a camisa da lâmpada e afetando a quantidade de radiação disponível para o tratamento. Segundo Polezi (2003), o excesso de peróxido de hidrogênio e as altas concentrações de hidroxilas ($\cdot OH$) podem ocasionar reações competitivas, que podem retardar e/ou inibir a degradação, sendo importante determinar a quantidade ótima de H_2O_2 .

A utilização somente do sistema homogêneo (UV/ H_2O_2) pode ser verificada em algumas pesquisas como: Shu *et al.* (2006) estudaram os parâmetros operacionais, como dosagem de radiação UV, concentração de peróxido de hidrogênio e carga orgânica de lixiviado visando determinar a eficiência de um fotorreator anular para remoção de cor e DQO, onde obtiveram 72 e 65% de eficiência de remoção de cor e DQO, respectivamente. Esses resultados foram obtidos aplicando a dosagem máxima de radiação UV (4 lâmpadas-36W), concentração de peróxido de hidrogênio de 232,7mM, em 300 minutos, para o lixiviado bruto; Koh *et al.* (2004) estudaram em escala piloto a eficiência da oxidação fotoquímica para lixiviado bruto e tratado em sistema de lodos ativados provenientes de três

aterros da Alemanha e obtiveram uma degradação de 58-64% de DQO somente com UV/H₂O₂ na etapa inicial; Polezi; Guimarães (2003) estudaram a aplicação do processo como tratamento terciário de efluentes domésticos para fins de reúso.

2.3.2.2 Sistema foto-Fenton

O processo foto-Fenton combina o reagente de Fenton com a luz UV-Visível ($\lambda < 580$ nm). Nestas condições a fotólise do Fe³⁺ ou dos seus complexos produz radicais hidroxila adicionais e permite a regeneração do Fe²⁺ (Equações 2.6 e 2.7).



A regeneração do Fe²⁺ por fotólise do Fe³⁺ com a formação de radicais hidroxilas adicionais garante que a concentração de ferro necessária para o processo seja muito inferior, e, conseqüentemente, a produção de lodo também reduz. Essa situação reduz os custos, tanto na quantidade de reagente utilizado, quanto no tratamento e disposição final do lodo, o que torna esse processo mais interessante economicamente em relação ao processo Fenton.

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton, dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. A fotólise de H₂O₂ gera dois radicais hidroxila, que pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton, porém, sua baixa absorvância (18,7 M⁻¹ cm⁻¹ em 254 nm) faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.* 2007).

Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) verificaram que para a mesma remoção da DQO, o processo de foto-Fenton necessitou de 32 vezes menos ferro do que o processo de Fenton e a quantidade total de lodo foi reduzida de 25 para 1% do volume final de lixiviado tratado. Os principais fatores que interferem no processo de foto-Fenton são (Malato *et al.* 2003):

- ❖ **pH:** É um parâmetro crucial na eficiência do processo foto-Fenton, isto porque tem extrema importância nos complexos que se formam. O pH ótimo para o processo foto-Fenton é entre 2.6-2.8, pois a este pH ainda não há precipitação do ferro e a espécie de ferro predominante em solução é $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, a mais foto ativa.
- ❖ **Concentração de ferro:** A velocidade de degradação aumenta com a quantidade de ferro adicionado, contudo existe uma concentração ótima, a qual corresponde à concentração mínima para a qual se obtém maior velocidade de reação. Esta depende da fonte de luz, do diâmetro do fotorreator e do tipo de água residual. Para reatores solares é necessário determinar experimentalmente a concentração ótima de ferro.
- ❖ **Fluxo de radiação:** Tem sido demonstrado que acima de um determinado fluxo de fótons UV a velocidade da reação deixa de ser proporcional à intensidade da radiação e passa a ser proporcional à raiz quadrada desta grandeza, tornando-se, a partir de determinado ponto, independente do fluxo de fótons. Sendo assim, a quantidade ótima de radiação a utilizar corresponde à região onde existe uma proporcionalidade direta entre a velocidade da reação e a intensidade da radiação.

As principais vantagens do processo em relação aos outros POAs são: elevadas velocidades de reação, reagentes de baixo custo e não tóxico (Fe, H₂O₂, ácido, base). Entretanto, existem algumas desvantagens como, o monitoramento e ajuste de pH e o tratamento e disposição final do lodo formado.

a) foto-Fenton com Radiação Solar

O processo de fotocálise solar torna-se cada vez mais atrativo para aplicações em escala real, considerando a redução dos custos energéticos em relação ao processo com lâmpadas artificiais. Os fótons do espectro solar são absorvidos pelo catalisador e transferem a sua energia para o sistema químico. A energia do fóton está relacionada com o seu comprimento de onda (Malato *et al.* 2004) de acordo com a Equação 2.8:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{(Equação 2.8)}$$

Onde:

- E: energia do fóton (J);
- h: constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J. s);
- c: velocidade da luz (3×10^8 m · s⁻¹);
- λ : comprimento de onda (m).

Ressalta-se que, o menor comprimento de onda que atinge a superfície terrestre é 300 nm, por isso a absorção da luz abaixo deste comprimento de onda é irrelevante para o processo de foto-Fenton com radiação solar.

b) Coletores Solares

A tecnologia fotocatalítica solar pode ser definida como aquela que capta eficientemente os fótons solares para um reator adequado; de modo a promover reações catalíticas específicas, sendo o equipamento designado por coletor solar. Dependendo do grau de concentração, que está diretamente relacionada com a temperatura atingida pelo sistema, os coletores são classificados em três grandes grupos (MALATO *et al.* 2004):

- i) não concentradores, baixa concentração ou baixa temperatura;
- ii) média concentração ou média temperatura;
- iii) elevada concentração ou elevada temperatura.

Coletores solares não concentradores são estáticos e não possuem mecanismos de procura do sol. Possuem como vantagens a simplicidade e baixo custo. São usualmente placas planas viradas para o equador, com uma inclinação específica que depende da localização geográfica, sendo que a captação anual da energia solar é maximizada quando o grau de inclinação com o solo coincide com a latitude do local. Os coletores de média concentração permitem concentrar a energia solar entre 5 e 50 vezes, necessitando assim de sistemas de procura de sol, conseqüentemente são mais caros que os coletores não concentradores (MALATO *et al.* 2004).

Os coletores parabólicos compostos (CPCs) constituem um tipo de coletor de baixa concentração que é utilizado em aplicações térmicas. Eles combinam as características dos concentradores parabólicos e dos sistemas estacionários, uma vez que concentram a radiação, conservam as propriedades dos coletores estáticos e utilizam a radiação difusa. Os

CPCs possuem as vantagens de ambas as tecnologias e nenhuma das desvantagens, sendo considerados como a melhor opção para a aplicação de processos fotocatalíticos baseados no uso da radiação solar (MALATO *et al.* 2009). As vantagens dos CPCs são: condições de fluxo turbulento, inexistência de vaporização de compostos voláteis, não possuem sistema de procura da radiação solar, inexistência de super aquecimento, captura da radiação solar direta e difusa, baixo custo e elevada eficiência óptica (MALATO *et al.* 2004).

O reator fotocatalítico deve conter o fluido e o catalisador, suportar pressões moderadas e transmitir a luz solar UV eficientemente. O material do reator deve ser inerte tendo em consideração os químicos agressivos (principalmente $\bullet\text{OH}$) que circulam no seu interior. Devido aos requisitos referidos anteriormente, e tendo em consideração fatores econômicos, o material mais indicado é o vidro com baixo teor de ferro, que é o caso do vidro de borossilicato, que possui boas propriedades transmissoras na gama solar com uma interrupção abaixo de 285 nm (MALATO *et al.* 2004).

O Fe^{3+} absorve os fótons solares em função da sua absorvidade sendo que este efeito deve considerar a concentração ótima do catalisador em função do diâmetro do fotorreitor. Malato *et al.* (2004) estudaram diferentes diâmetros de tubos, no comprimento de onda em 350 nm (acima deste valor a absorvância do Fe^{3+} é bastante reduzida) e verificaram que quanto maior é o diâmetro do fotorreator menor é a concentração ótima de catalisador.

Segundo Nogueira *et al.* (2007), a simplicidade do reator de fluxo laminar, porém com maior aproveitamento da radiação tem contribuído para ampla utilização dos CPCs na degradação de pesticidas, surfactantes, efluentes industriais, entre outros compostos, principalmente na Plataforma Solar de Almeria (PSA), na Espanha.

2.3.2.3 Fotocatálise Heterogênea: TiO_2/UV

A fotocatalise heterogênea, dentro do contexto dos processos oxidativos avançados (POAs), pode ser considerada uma técnica clássica que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial.

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado na combinação com a radiação UV para geração dos radicais $\bullet\text{OH}$. As vantagens da utilização do TiO_2 como catalisador são: estabilidade e não tóxico (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006) .

Um semicondutor (geralmente TiO_2) é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de “band gap”. A absorção de fótons com energia superior à energia do “band gap” resulta na promoção de um elétron da

banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Equação 2.9). O elétron de banda interage com o oxigênio molecular gerando o radical superóxido (Equação 2.10). Enquanto as lacunas (h^+) apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas HO^\bullet , a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 2.11 e 2.12), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (MALATO *et al.* 2004; TIBURTIS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004; STASINAKIS, 2008).



Embora a degradação fotocatalítica de substratos orgânicos corresponda a um processo complexo, que envolve inúmeras etapas, admite-se que a adsorção prévia das moléculas orgânicas na superfície da partícula de semicondutor seja uma etapa preliminar da maior importância. Para controlar a adsorção dessas moléculas no meio, vários fatores são relevantes, como a estrutura e o tamanho molecular, polaridade, pH, temperatura e agitação (PACHECO, 2004; STASINAKIS, 2008).

Tiburtis; Peralta-Zamora e Leal (2004) ressaltam que a fotocálise heterogênea para a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos para substratos de interesse ambiental (pesticidas, corantes, aromáticos, fenóis, etc) é abundante. Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função de desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. Os autores ainda destacam que muitos trabalhos sobre imobilização de semicondutores, em suportes como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros, têm sido desenvolvidos no intuito de minimizar o problema com a penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas e na remoção dos fotocatalisadores, quando terminado o processo.

2.4 Compostos recalcitrantes pesquisados

2.4.1 Aromáticos

O benzeno e tolueno são solventes amplamente usados nas indústrias para síntese de compostos orgânicos ou limpeza de equipamento (YANG; SHIM, 1999; FORESTI *et al.* 2005).

O benzeno é uma ocorrência natural do petróleo cru (níveis superiores a 4 g L⁻¹). É muito utilizado como solvente em tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, beneficiamento de borracha e couro artificial, indústrias de calçados. Constitui-se num componente da gasolina e, em caso de vazamentos de tanques em postos de gasolina, é uma fonte de contaminação de solos e águas subterrâneas (PIVELI; KATO, 2005).

O benzeno é tóxico quando introduzido no organismo por qualquer via, porém, a intoxicação comumente ocorre por inalação dos vapores, seguida pelas vias oral e dérmica. Estudos ao longo dos anos evidenciaram que o benzeno é carcinogênico em humanos e animais. Seus mecanismos de ação tóxica ainda não estão totalmente esclarecidos, embora haja fortes evidências que relacionem seus efeitos a sua biotransformação, com a formação de metabólitos como: fenol, catecol, muconaldeído e hidroquinona (MELLO, 2007).

Na água, o benzeno é solúvel até cerca de 1000 mg L⁻¹ e, devido sua volatilização, o seu tempo de residência na água é de algumas horas, enquanto que no ar, dependendo das condições climáticas (clima, concentração de radicais hidroxilas), pode permanecer até dias em forma de vapor (PIVELI; KATO, 2005).

Muitas pesquisas laboratoriais com animais e estudos epidemiológicos em humanos mostraram a relação causal entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de doenças como a leucemia linfóide, leucemia mielomonocítica, neoplasmas hematológicos, desordens sanguíneas, como a pré-leucemia e a anemia apática. Além dessas doenças, experimentos com animais comprovaram o aumento do risco de tumores em múltiplas espécies, em múltiplos órgãos (fígado, estômago, pulmões, ovários e glândulas mamárias), desordens mentais, psiconeuróticas e de personalidade. Muito provavelmente, tais problemas ocorram devido a interações dos produtos metabólicos do benzeno com o DNA. Observam-se também ligeiros transtornos digestivos e, no caso das mulheres, existe transtorno da menstruação (SHIM; SHIN; YANG, 2002; MELLO, 2007).

O tolueno é o nome usual de metil-benzeno (C₇H₈), constituindo-se num contaminante ambiental comum, encontrado em muitos locais de despejo de resíduos. É um líquido incolor, volátil, inflamável e explosivo no ar (PIVELI; KATO, 2005; MELLO, 2007).

Ele é um depressor do sistema nervoso central e, mesmo em baixas concentrações produz fadiga, fraqueza e confusão mental. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e

diarréia. Secundariamente aos vômitos podem ocorrer manifestações de tosse, sufocação, broncoespasmo e cianose. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro (SHIM; SHIN; YANG, 2002; MELLO, 2007).

As principais fontes de liberação de tolueno para o ambiente são as emissões pelos veículos automotores e sistemas de exaustão de aeronaves, manipulação de gasolina, derramamento e a fumaça do cigarro (PIVELI; KATO, 2005).

Segundo Mello (2007), a degradação biológica (aeróbia ou anaeróbia) é o principal mecanismo de minimização dos poluentes tóxicos, como BTEX (benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno). Entretanto, processos físico-químicos como adsorção ou arraste com ar também são eficientes na remoção de benzeno e tolueno (PIVELI; KATO, 2005).

Wang e Barlaz (1998) avaliaram as condições ambientais para biodegradabilidade anaeróbia dos microrganismos derivados de aterros sanitários capazes de degradar BTEX e outros compostos. Shim e Yang (1999) estudaram a cinética de biodegradação do BTEX de um esgoto sintético utilizando um bioreator com culturas de *Pseudomonas putida* e *P. fluorescens* imobilizadas em uma matriz fibrosa e verificaram que esse tipo de bioreator pode ser aplicado para o tratamento de efluente industrial com altas concentrações de BTEX. Shim; Shin; Yang (2002) pesquisaram a biodegradação do BTEX de água contaminada em um bioreator contínuo, leito fibroso, sem aeração, com e sem adição de H₂O₂ e constataram que o reator sem aeração e sem adição foi eficiente para remoção BTEX; Nardi *et al.* (2005) investigaram o desenvolvimento de dois reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo horizontal para remediação de aquíferos contaminados por gasolina e observaram a viabilidade do uso desses reatores preenchidos com poliuretano na remoção de matéria orgânica e BTEX com tempo de retenção acima de 12 horas .

De acordo com Riediker, Suter e Giger (1999), as principais fontes de benzeno e outros compostos xenobióticos são as indústrias de papel, têxtil ou metais e produtos como detergentes, corantes azo, plastificantes, pois eles fazem parte da produção e/ou fabricação desses materiais. Os quais podem ser facilmente descartados pelos efluentes domésticos e industriais, bem como, pelos lixiviados, visto que, eles podem compor os resíduos sólidos.

De acordo com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA, os valores máximos de Benzeno e Tolueno adotados como padrões de qualidade da água são: águas doces (Classe I), de 0,005 mg L⁻¹ e 0,002 mg L⁻¹, respectivamente. Para águas salinas e salobras (Classe I), esses valores são maiores, sendo para o Benzeno é 0,7 mg L⁻¹ e Tolueno 0,215 mg L⁻¹.

2.4.2 Organoclorados

Os compostos organoclorados caracterizam-se por apresentarem um ou mais átomos de cloro em sua estrutura química. Entre eles têm-se os fenólicos, os quais tendem a ser resistentes à degradação biológica. Uma limitação para os tratamentos biológicos de soluções contendo esses compostos é a coloração desses efluentes. A cor pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios e em lagoas, provocando alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga. Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração ainda mais acentuada (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

Os clorofenóis são utilizados em amplo espectro de atividades, como na preservação de madeira, em herbicidas, fungicidas, biocidas, em geral, e aparecem também como subprodutos do branqueamento do papel, em processos que utilizam cloro, na incineração de resíduos municipais, na cloração de águas residuárias, dentre outras (FREIRE; PIRES; FREIRE, 2008). A preocupação com PCF está na sua elevada toxicidade, uma vez que é considerado como sendo uma das maiores fontes de geração de dioxinas para o ambiente (BAIRD, 2002).

A presença de triclorofenol (TCF) em água pode ter origem na fabricação, formulação e produção de triclorofenol. Os triclorofenóis podem causar, nos seres humanos, alguns problemas respiratórios quando inalados regularmente (tosse, bronquite crônica, função pulmonar alterada), e em contato com a pele podem causar irritação, além de ser um possível composto carcinogênico. Existe também um fator importante para a detecção e quantificação do triclorofenol: em meio alcalino e à alta temperatura podem-se formar dioxinas (FERNANDES, E. *et al.* 2006).

Os valores máximos para os compostos 2,4,6 Triclorofenol e Pentaclorofenol definidos pela Resolução 357/05 do CONAMA para corpos de águas doces, Classe I são: 0,01 mg L⁻¹ e 0,009 mg L⁻¹, respectivamente.

2.4.3 Ftalato e seus ésteres

Os ftalatos são compostos hidrofóbicos e rapidamente adsorvem-se nas partículas sólidas e/ou lodo formado durante o processo de tratamento de um efluente (MARTTINEN; KETTUNEM; RINTALA, 2003).

Ésteres ftalatos são produzidos em grande quantidade em todo mundo, pois são usados numa ampla variedade de produtos que diariamente o homem tem contato, os quais terminam nos aterros sanitários. Os principais usos são: PVC, brinquedos, produtos domésticos, farmacêuticos, repelentes, pesticidas, óleos lubrificantes, etc. (JONSSON; EJLERTSSON; SVENSSON, 2003a; JONSSON; EJLERTSSON; SVENSSON, 2003c; ALVES *et al.* 2007; ROSLEV *et al.* 2007).

A identificação e vias de remoção de ftalatos e seus metabolitos já foram pesquisados em várias amostras ambientais como: lixiviados (NASCIMENTO FILHO; von MUHLEN; CAMARÃO, 2001; JONSSON *et al.* 2003b; STRELAU, 2006; ÖMAN; JUNESTEDT, 2007); reatores de simulação de aterros sanitários (JONSSON; EJLERTSSON; SVENSSON, 2003a); água de rejeito proveniente do processamento do lodo de estações de tratamento de efluentes domésticos (MARTTINEN; RUISSALO; RINTALA, 2004); lodos ativados (ROSLEV *et al.* 2007) e águas cinzas (GULYAS; REICH; OTTERPOHL, 2007b).

Jonsson *et al.* (2003b) descrevem que, durante a transformação dos aterros da fase acidogênica para metanogênica, observado em reatores em escala laboratorial que simulavam aterros sanitários, ocorreu a diminuição da concentração de di-ésteres e aumento nos níveis de mono-ésteres. Entretanto, não é possível correlacionar à fase de aterro em operação como uma única concentração de ftalato, porque a degradação dos resíduos ocorre de forma diferenciada em cada ponto das células, e os aterros recebem diariamente produtos com este composto.

De acordo com Jonsson, Ejlerstsson e Svensson (2003a), a hidrólise de di-ésteres via mono-ésteres para o ácido ftalílico é similar, tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, diferenciando-se na degradação subsequente do ácido ftalílico (Figura 2.1).

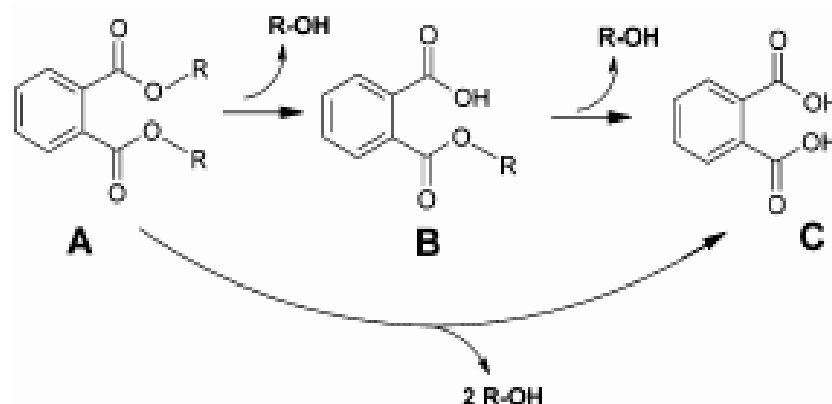


Figura 2.1: Degradação do di-éster ftalato (A), via mono-éster (B) e via direta para ácido ftalílico (C).

Fonte: JONSSON; EJLERTSSON; SVENSSON (2003c)

A remoção de compostos hidrofóbicos como os ftalatos depende do tamanho da partícula e do tipo de poluente adsorvido. Em sistemas de tratamento biológico (ex: lodos ativados), as fases de reações bioquímicas e sedimentação influenciarão no tamanho das partículas, o que poderá aumentar a mobilidade e bioavaliabilidade dos compostos adsorvidos e ao mesmo tempo, produzir novas áreas de sorção (MARTTINEN; KETTUNEM; RINTALA, 2003).

Alguns estudos mostram baixa toxicidade aguda para os di-ésteres, ao passo que estudos ecotoxicológicos indicaram que os metabolitos resultantes da sua degradação (mono-ésteres) apresentaram efeito bioacumulativo em organismos aquáticos e alguns podem ter efeitos endócrinos sobre a saúde do homem (NASCIMENTO FILHO; von MUHLEN; CAMARÃO, 2000; ROSLEV *et al.* 2007).

Existem casos em que, a exposição isolada de crianças com ftalato não afetou o desenvolvimento da puberdade, mas, em adolescentes quando expostas em nível crônico foi verificado alguns problemas, assim como verificado em Porto Rico, níveis elevados desse composto em análise de soro de 41 meninas com telarca precoce (RAHIS-BAHRAMI *et al.* 2004 *apud* ALVES *et al.* 2007).

2.4.4 Hormônios

A ocorrência de fármacos e estrogênios no meio ambiente é um assunto de âmbito mundial, pois indica a ineficiência das estações de tratamento de efluentes para a remoção desses compostos que causam efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres (BILA; DEZOTTI, 2003; PEDRAZZANI; BERTANZA, 2005; CUNHA, 2005).

A presença de compostos farmacêuticos no ambiente é pouco investigada. Esses compostos têm efeitos benéficos para o homem e animais, mas, quando emitidos no ambiente, podem causar efeitos negativos de magnitude desconhecida. O transporte no ambiente é principalmente por efluentes domésticos, lodo e lixiviados de aterros sanitários (HAARSTAD *et al.* 2005).

Determinadas substâncias conhecidas como causadoras de distúrbios hormonais, chamadas de perturbadores endócrinos (PE's) ou agentes hormonalmente ativos (AHA's), vêm sendo identificadas como causadoras, em potencial, de efeitos adversos à saúde de animais e do homem (PEDRAZZANI; BERTANZA, 2005; PIÑA *et al.* 2005; SANTOS *et al.* 2007).

O destino e o comportamento dessas substâncias no meio ambiente pouco se conhecem, assim como não está definido quais organismos (principalmente os aquáticos) são afetados e quais os efeitos tóxicos em nível agudo ou crônico. De toda forma, os efeitos atravessam toda a hierarquia biológica, indo desde células e órgãos; passando por organismos, população e até mesmo ecossistema, (BILA; DEZOTTI, 2003; CUNHA, 2005).

Como exemplos de produtos químicos com atividade estrogênica destacam-se: hormônios presentes em cosméticos, anabolizantes utilizados em rações animais, fitoestrógenos e poluentes orgânicos persistentes (POP's) (SVENSON; ALLARD; EK, 2003; ALVES, *et al.* 2007).

Esses compostos são classificados em duas classes: os *hormônios naturais* (estrogênio, progesterona, testosterona e fitoestrógenos) e as *substâncias sintéticas* (contraceptivos, aditivos na alimentação animal, xenoestrógenos, pesticidas, aditivos plásticos, bifenilas policloradas, dioxinas, hidrocarbonetos, etc) (HEBERER, 2002; GHISELLI, 2006; ALVES, *et al.* 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007),

Os hormônios são substâncias químicas (mensageiros) produzidas e secretadas pelas glândulas endócrinas (paratireóides, tireóide, gônadas, pâncreas, supra-renais, ovários e testículos), que, quando lançadas na corrente sanguínea, coordenam o funcionamento do organismo como um todo (GHISELLI; JARDIM, 2007). Eles são compostos orgânicos hidrofóbicos, de baixa volatilidade e a sorção nos solos e sedimentos poderão corresponder a um fator significativo de redução em fase aquosa (ARAÚJO, 2006).

Esses compostos têm despertado grande interesse dos pesquisadores ambientais devido ao seu contínuo e crescente uso como terapia de reposição hormonal feminina e métodos contraceptivos decorrentes das mudanças de padrões da sociedade (ARAÚJO, 2006; GUIMARÃES; DUARTE, 2007).

A Figura 2.2 apresenta a estrutura dos principais hormônios sintéticos e naturais, e de acordo com Guimarães e Duarte (2007), tais compostos podem ser classificados em três grupos principais:

- 1) hormônios sexuais femininos ou estrógenos;
- 2) hormônios sexuais masculinos ou andrógenos e,
- 3) hormônios de gravidez ou progestógenos.

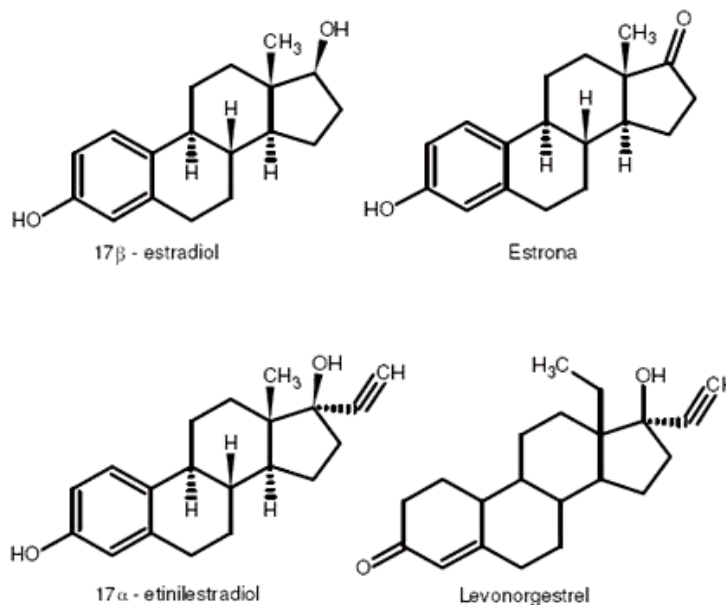


Figura 2.2: Estrutura dos hormônios sexuais
Fonte: ARAÚJO (2006)

Segundo Bila e Dezotti (2003), uma mulher naturalmente excreta por dia 2-12 μg de 17 β -estradiol. Bieling *et al.* (2007) constaram a presença de vários compostos endócrinos em amostras de águas superficiais e efluentes domésticos, entre eles os hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol (e também seus metabolitos).

A ineficiência das estações de tratamento de efluentes domésticos para remover os hormônios é algo preocupante em todo mundo, principalmente em locais onde o saneamento básico ainda é precário. Alguns compostos, durante o processo de tratamento de efluentes (geralmente biológico) podem ser convertidos em produtos que podem ser mais persistentes e tóxicos do que os compostos originais (PIÑA *et al.* 2005; GUIMARÃES; DUARTE, 2007).

Na Tabela 2.4, são apresentadas as concentrações médias dos hormônios já identificados em amostras ambientais (BILA; DEZOTTI, 2003; SVENSON; ALLARD; EK, 2003) e que serão avaliados nesta tese.

Tabela 2.4: Concentrações médias de hormônios em diferentes países.

Hormônio	Concentrações médias	Amostra	País
17β-estradiol	0,015 $\mu\text{g/L}$	Esgoto doméstico	Alemanha
	0,006 $\mu\text{g/L}$	Efluente de ETE	Canadá
	0,021 $\mu\text{g/L}$	Esgoto doméstico	Brasil
	0,009 - 0,16 $\mu\text{g/L}$	Água natural	EUA
	<0,5 - 17 ng/L	Esgoto doméstico	Itália e Holanda
	<0,5 - 7 ng/L	Efluente de ETE	
	2,7 - 48 ng/L	Efluente de ETE	Inglaterra
	1,1 ng/L	Esgoto doméstico	Suécia
	0,5 ng/L	Efluente de ETE	
	17 α-etinilestradiol	0,005 $\mu\text{g/L}$	Esgoto doméstico
0,001 $\mu\text{g/L}$		Efluente de ETE	Alemanha
0,45 $\mu\text{g/L}$		Água superficial	
0,009 $\mu\text{g/L}$		Efluente de ETE	Canadá
0,073 $\mu\text{g/L}$		Água natural	EUA
<0,5-10 ng/L		Esgoto doméstico	Itália e Holanda
<0,2-2,2 ng/L		Efluente de ETE	
<0,2-7 ng/L		Efluente de ETE	Inglaterra
<0,3-1,7 ng/L		Efluente de ETE	Itália
4,5 ng/L		Esgoto doméstico	Suécia
2 ng/L	Efluente de ETE		

Uma avaliação criteriosa dos efeitos dos fármacos no meio ambiente é essencial, principalmente nos organismos aquáticos, para que, uma vez conhecido os efeitos desses compostos, seja possível estabelecer os limites padrão de concentrações para adequação das estações de tratamento dos efluentes (domésticos e industriais); dados para implantação de novos processos e assim realizar o descarte seguro nos corpos receptores.

2.4.5 Metais Pesados

Os metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana (PIVELI; KATO, 2005).

O incremento desses elementos no solo, na água e no ar, e sua inevitável transferência para a cadeia alimentar humana representam riscos muitas vezes desconhecidos na saúde pública. Pode-se dizer que, todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais e os efeitos benéficos e maléficos dependem, essencialmente, da dose, forma química e da suscetibilidade do organismo.

Metais pesados representam membros especiais e quando descartados, mesmo em pequenas quantidades, são tóxicos para o meio ambiente e a saúde humana (OYGARD; MAGE; GJENGEDAL, 2004; ZAKI; KHATTAB; EI-MONEM, 2007).

De acordo com Pamukoglu e Kargi (2007), as indústrias petroquímicas, refinarias, papel, fertilizantes e automobilísticas, são fontes potenciais de descarte de efluentes contendo metais pesados.

Segundo Marchioretto; Rulkens e Bruning (2005), é possível remover os metais pesados presentes nas águas residuárias, porém, fazem-se necessários estudos detalhados para o tratamento do lodo contaminado, uma vez que, este lodo tem inúmeras aplicações: beneficiador de solos, recuperação de energia (incineração), fabricação de cimento e materiais de construção civil, ou mesmo disposição adequada nos aterros sanitários.

Normalmente, os metais estão presentes nos resíduos sólidos decorrentes de alguns materiais, tais como: plásticos (Cd e Pb), metais ferrosos (Cu), couro (Cr) e o papel (Pb) (EGREJA FILHO *et al.* 1999).

A concentração de metais nos lixiviados varia em função do tipo e composição gravimétrica dos resíduos, condições climáticas, técnicas de operação do aterro, bem como devido aos métodos de coleta, amostragem e estocagem da amostra (JENSEN; CHRISTENSEN, 1998).

Segundo Jensen e Christensen (1998), os principais metais pesados detectados em concentrações moderadas nos lixiviados são: Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb).

Para determinação da quantidade de metais pesados adsorvidos na fração sólida do lixiviado (lodo) é importante identificar a forma do metal e sua mobilidade (OYGARD; GJENGEDAL; MOBBS, 2008). Qu *et al.* (2008) dizem que a grande quantidade de ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos na fase inicial da degradação dos resíduos sólidos, e, especialmente nos aterros sanitários ocasiona a redução do pH e o aumento da mobilidade dos metais nos aterros.

As formas de separação dos metais de uma solução aquosa são estudadas por vários pesquisadores: precipitação química, osmose reversa, biossorção em biomassa

anaeróbia (SALEM *et al.* 2008); imobilização em biomassa fungal (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1998).

A determinação e detecção analítica dos metais pesados são fundamentais, principalmente nas indústrias farmacêuticas e alimentícias (VUKOVIC *et al.* 2007).

Entre os métodos de determinação de metais pesados, a espectrometria de absorção atômica por chama é bastante utilizada. Inicialmente se faz um pré-tratamento das amostras, que consiste em uma digestão química para a remoção de matéria orgânica. Nesta digestão são empregadas misturas de ácidos como: sulfúrico e nítrico, nítrico e clorídrico ou nítrico e perclórico. A absorção atômica é uma técnica altamente versátil para a determinação química de diversos elementos metálicos e alguns não metálicos (PIVELI; KATO, 2005).

O monitoramento constante da qualidade do lixiviado, bem como, das águas subterrâneas (fonte de abastecimento de água em muitas localidades) é uma etapa fundamental (CELERE *et al.* 2007). A Resolução CONAMA nº 397/08 altera e define novos valores máximos de metais para lançamento de efluentes no meio ambiente estabelecidos no parágrafo 5º, Tabela X da Resolução nº 357/2005. Contudo, para alguns metais prevalecem os limites padrão definidos na Resolução nº 357/2005.

2.5 Técnicas de preparação de amostras

Harris (2005) diz que, amostras de matrizes complexas, normalmente necessitam de algum grau de preparação, ou seja, série de etapas de transformação para remover substâncias que interferem na análise do analito desejado, e possivelmente, para converter o analito em uma forma adequada para análise.

As técnicas de extração e/ou pré-concentração permitem que a análise dos componentes de interesse se torne possível, visto que a complexidade da amostra real torna frequentemente a análise direta inviável (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001; CIOLA, 1998). A preparação pode incluir a dissolução da amostra, extração do analito diluído a um nível dentro dos limites padrão de determinação, conversão química do analito a uma forma que seja detectável e finalmente, remoção ou mascaramento de espécies interferentes (HARRIS, 2005).

A extração e pré-concentração de analitos requerem uma combinação adequada de solvente e técnica, assim como, o estado físico da matriz. Para amostras sólidas, os métodos utilizam a extração sólido-líquido, extração por Soxhlet, sonificação, bem como extração em fluido supercrítico, extração assistida por microondas. Já para as amostras líquidas podem-se

citar: extração líquido-líquido (ELL), destilação, microdialise, liofilização e extração em fase sólida (SPE) (CUNHA, 2005; STRELAU, 2006).

A extração e/ou pré-concentração dos analitos desejados utilizam solventes orgânicos imiscíveis e menos densos que a água (éter dietílico, tolueno ou hexano) ou solventes mais densos como o clorofórmio e diclorometano (HARRIS, 2005).

A meta final é a obtenção de uma sub-fração da amostra original enriquecida com as substâncias de interesse analítico, de forma que se obtenha uma separação cromatográfica livre de interferentes, com detecção adequada e num tempo razoável de análises (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

A seguir estão descritas somente os métodos abordados neste trabalho: Extração em fase sólida (SPE) e Extração Líquido-Líquido (ELL).

2.5.1. Extração em fase sólida (SPE)

A extração em fase sólida (SPE) usa um pequeno volume de uma fase estacionária cromatográfica ou um polímero especialmente moldado a partir de uma determinada molécula para isolar os analitos desejados a partir de uma amostra. A extração retira uma grande parte da matrix da amostra, o que simplifica a análise e ainda diminui o consumo de solventes (HARRIS, 2005).

Os principais objetivos da SPE são basicamente o de reduzir o nível de interferentes, minimizar o volume final de amostra com vista à máxima sensibilidade, e fornecer a fração de analito em solvente compatível com as peculiaridades da técnica (CUNHA, 2005).

O método consiste em isolar os analitos utilizando uma pequena coluna aberta (seringas de plástico com membranas filtrantes), preenchidas com adsorventes, usualmente denominada de cartucho de extração. O volume e as dimensões dos cartuchos, a quantidade dos adsorventes e o volume dos solventes empregados no processo dependem da quantidade da amostra, da sua natureza, da natureza e capacidade do adsorvente e dos compostos (analitos) que se deseja analisar (CIOLA, 1998).

A amostra é adicionada no topo do cartucho e aspirada com pressão reduzida, ou pressionada levemente com uma seringa. Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise (CIOLA, 1998; CUNHA, 2005).

Queiroz; Collins e Jardim (2001) dividem em 5 etapas os procedimentos da SPE (Figura 2.3):

- ❖ Ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis;
- ❖ Condicionamento do sorvente com solvente adequado visando o ajuste entre os solventes de eluição e de concentração dos analitos;
- ❖ Introdução da amostra e retenção do analito (às vezes alguns interferentes também);
- ❖ Limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito;
- ❖ Eluição e coleção do analito.

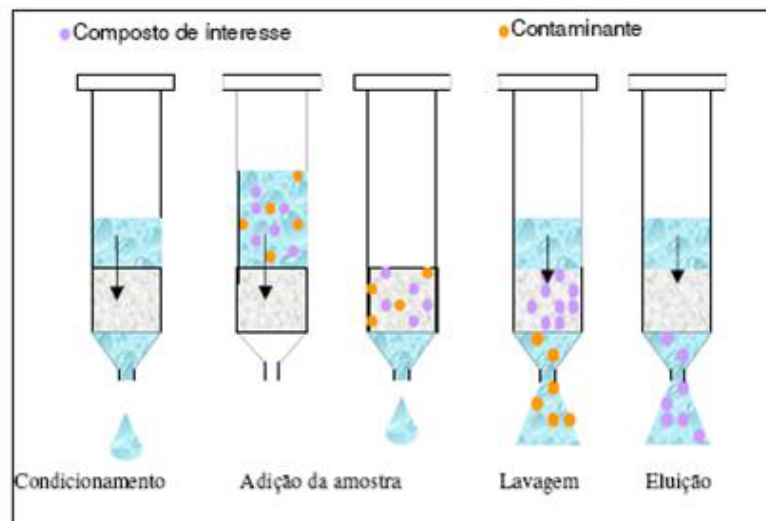


Figura 2.3: Etapas de extração em fase sólida
 Fonte: ARAÚJO (2006).

Dentre os adsorventes, destacam-se os OCATADECIL e OCTIL SILICA, os quais permitem a extração de compostos não polares, hidrofóbicos, ácidos ou bases fracas de soluções aquosas ou soluções em solventes polares. Entretanto, sempre que necessário deve-se fazer ajustes nas condições experimentais, a fim de se conseguir a retenção dos analitos no adsorvente, conforme Tabela 2.5 (CIOLA, 1998).

Tabela 2.5: Ajustes necessários para modificação dos analitos.

Modificação	Ajuste
Reduzir a solubilidade do analito ao mínimo, ou seja, aumentar o coeficiente de adsorção (K)	- Diluir com solvente menos solubilizante com água; - Adicionar solução de cloreto de sódio; - Diminuir a temperatura.
Remover interferências de gorduras ou lipídeos em altos níveis na solução	- Dissolver em acetato de etila e depois precipitar com metanol. Deixar em repouso e diluir o sobrenadante até formar uma solução (90% de água).
Neutralizar os analitos ligeiramente ácidos ou básicos	- Ajustar o pH (2 unidades do valor de pK para os ácidos ou 2 unidades acima do pK das bases)

Fonte: CIOLA (1998).

2.5.2. Extração líquido-líquido (ELL)

É uma técnica que necessita de quantidades grandes de solventes, em que o analito é dissolvido em um solvente, que não dissolve necessariamente toda a amostra, não provoca decomposição do analito, e às vezes, ainda forma emulsões difíceis de serem quebradas (CIOLA, 1998; HARRIS, 2005).

Na ELL ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa), sendo que a eficiência dependerá de alguns fatores como a afinidade do soluto pelo solvente de extração, razão das fases e do número de extrações (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

De acordo com Strelau (2006), a ELL pode ser do tipo contínua ou descontínua. Se a substância for mais solúvel no solvente orgânico do que na água, recorre-se ao *método descontínuo*, que consiste em várias repetições com pequenas porções de solvente puro. Caso contrário, quando a substância possui maior solubilidade na água, utiliza-se o *método contínuo*.

A ELL apresenta as vantagens de ser simples (na configuração mais comum usa-se um funil de separação ou tubo de centrífuga) e utilizar uma variedade de solventes, puros e disponíveis comercialmente, os quais fornecem uma ampla faixa de solubilidade e seletividade. Contudo, as desvantagens são (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001):

- ❖ Perda do analito se a amostra tiver alta afinidade pela água, pois são parcialmente extraídas por solventes orgânicos;
- ❖ As impurezas do solvente são concentradas com a amostra;
- ❖ São demandados grandes volumes de amostras e solventes;
- ❖ Há a necessidade do descarte final dos solventes;
- ❖ Pode haver decomposição dos compostos instáveis;
- ❖ Adsorção do analito na vidraria;
- ❖ Formação de emulsões que resulta em longos períodos de análise.

A escolha do solvente é feita a partir da facilidade de dissolução da substância e da facilidade com que se pode isolar o soluto extraído, isto é, do baixo ponto de fusão do solvente para sua posterior evaporação (STRELAU, 2006). A escolha adequada do solvente, por exemplo, éter dietílico, acetato de etila, hexano, diclorometano, acetato de butila, misturas de solventes, e o ajuste do pH, são etapas fundamentais para uma boa recuperação do analito desejado (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

O procedimento experimental baseia-se na solubilidade relativa dos analitos presentes na amostra em dois solventes, idealmente imiscíveis. Em geral, o analito de interesse, juntamente com os interferentes, encontra-se presente em uma matriz líquida, como água. Esta solução é colocada em um funil de separação (Figura 2.4), ao qual se adiciona um solvente orgânico imiscível, o sistema é agitado e o analito passa da fase aquosa para a orgânica, enquanto que os interferentes permanecem, na sua maioria, na fase aquosa (ARAÚJO, 2006).

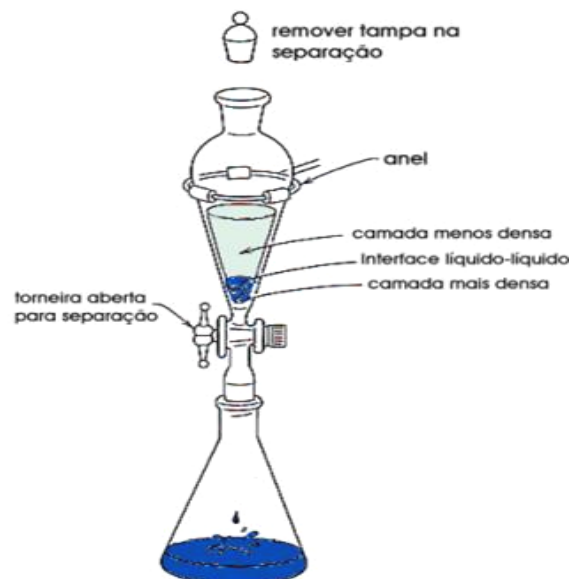


Figura 2.4: Esquema ilustrativo da ELL.

2.5.3. Derivatização

Por derivatização entende-se a conversão quantitativa do analito em uma forma química mais apropriada para a detecção, servindo de ilustração: a formação de complexos coloridos de íons inorgânicos para espectrofotometria; a conversão de metais em hidretos em algumas versões da absorção atômica; ou ainda a transformação em espécies eletroativas de analitos não sujeitos a detecção por sensores eletroquímicos (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003).

O pré-requisito para a análise em cromatografia gasosa é que o composto químico de interesse seja volátil e termicamente estável. Quando este não é o caso, a derivatização pode ser usada para superar esta limitação (ARAÚJO, 2006).

O termo derivatização refere-se, em cromatografia, à transformação de um composto químico em outro, com o intuito de obter-se uma análise mais rápida, conveniente ou mais exata, sendo o novo composto medido com maior sensibilidade ou exatidão e melhor separado dos interferentes (LANÇAS, 1993).

As desvantagens no procedimento da derivatização são que exigem cuidados como o intensivo trabalho de laboratório e a possibilidade de redução da recuperação do analito (CUNHA, 2005; ARAÚJO, 2006). Lanças (1993) também enfatiza que mesmo a derivatização sendo uma reação que poderá viabilizar uma análise, ela também é uma potencial fonte de erros se não realizada de forma adequada, observando-se a pureza dos reagentes e solventes, estabilidade dos derivados formados e tempo de reação.

2.6. Validação do método

A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência (RIBANI *et al.* 2004).

A validação no laboratório é utilizada nas etapas preliminares do desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas, em que são avaliadas todas as características de desempenho da validação da metodologia, porém sem verificar a reprodutibilidade. Pode-se considerar esta etapa como sendo preliminar à *validação completa* (“full validation”). O segundo tipo, validação completa, envolve todas as características de desempenho e um estudo interlaboratorial que é utilizado para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, estabelecendo a

reprodutibilidade da metodologia e a incerteza expandida associada à metodologia comum todo (RIBANI *et al.* 2004)

Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para a validação de métodos de separação são: precisão; exatidão; linearidade e faixa de aplicação; seletividade; limite de detecção; limite de quantificação e robustez (LANÇAS, 2004a).

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), os quais, respectivamente, representam a menor quantidade do composto de interesse que pode ser detectada e a menor quantidade a ser quantificada com exatidão. A precisão pode ser obtida por intermédio da injeção de padrões analíticos pelo menos em 5 (cinco) replicatas e a repetibilidade pode ser calculada a partir de no mínimo 10 (dez) injeções sucessivas da solução-padrão, e os valores máximos de 1% de desvio padrão, para qualquer um desses parâmetros é aceitável (GHISELLI, 2006, LANÇAS, 2004a).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação, pois a correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente, a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de *curva analítica* (RIBANI *et al.* 2004).

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação **r**. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão dos pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. (RIBANI *et al.* 2004).

2.7. Padrões de lançamento de Efluentes

No Brasil, os padrões de lançamento de efluentes são definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. No capítulo IV da Resolução nº 357/2005 são apresentados os requisitos para o lançamento de efluente de qualquer fonte poluidora e na

tabela X, o valor máximo padrão para parâmetros orgânicos e para parâmetros inorgânicos, em que são incluídos os metais pesados.

A Resolução 397/08 alterou o inciso II do § 4º e a tabela X do § 5º da Resolução nº 357/2005, em que estão definidos os valores máximos permissíveis para lançamento de efluentes, principalmente para os parâmetros inorgânicos, como os metais.

O órgão ambiental competente em nível estadual é a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará – SEMACE, que, a partir da Portaria nº 154/2002, estabeleceu os padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, constantes do Anexo III da referida Portaria.

No caso do lixiviado de aterros sanitários, os limites padrão a serem adotados estão definidos nas resoluções do CONAMA acima citadas e no Art. 4º e Anexo III da Portaria nº 154/02 da SEMACE. Na Tabela 2.6 estão apresentados os valores máximos permissíveis definidos na resolução do CONAMA 357/05 e na Portaria 154/02 da SEMACE para os principais compostos abordados neste trabalho.

Tabela 2.6: Limites-padrão permissíveis em normas para lançamento de efluentes.

Parâmetro	Unidade	CONAMA 357/05	SEMACE 154/02
pH	-	5-9	5-9
DQO _{total}	mg O ₂ /L	-	200
DBO	mg O ₂ /L	-	60 *
DBO/DQO	mg/L	-	-
Sólidos Suspensos	mg/L	-	150
Nitrogênio amoniacal total	mgN/L	20	5
Sulfato	mgSO ₄ ⁻² /L	-	500
Sulfeto	mgS/L	1	1

(-) sem limites definidos para lançamento de efluentes

(*) valor definido para efluentes provenientes de lagoas de estabilização

Ressalta-se que apesar da importância para a proteção dos corpos hídricos e a definição de padrões de lançamento de efluentes, observa-se que alguns parâmetros ainda precisam de estudos e definições, em especial, para os compostos tóxicos e recalcitrantes como BTEX (benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno), fármacos, compostos hidrofóbicos (Ftalatos), produtos microbianos solúveis (SMP's), compostos intermediários (AGV'S) que geralmente são formados em sistemas anaeróbios como os aterros sanitários, entre outros.

3. METODOLOGIA

Para atender aos objetivos deste trabalho, as atividades foram divididas em três etapas, sendo que a etapa III foi subdividida em 4 fases, as quais foram desenvolvidas de forma específica e independente:

Etapa I- Caracterização do lixiviado: Esta etapa de caracterização foi realizada no período de estiagem e de chuva, sendo analisados os parâmetros físico-químicos convencionais, elementos inorgânicos e os metais pesados do lixiviado de entrada e saída do sistema de lagoas de estabilização localizado no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC).

Etapa II- Procedimento Analítico: Nesta etapa houve o desenvolvimento de uma metodologia analítica, incluindo estudos de técnicas de extração, pré-concentração e derivatização dos compostos de interesse: benzeno, tolueno, triclorofenol, pentaclorofenol, seis ésteres ftalatos e os hormônios (17 α -etinilestradiol e 17 β Estradiol-Acetato), para sua identificação e quantificação por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC/FID).

Etapa III- Procedimento Experimental: Preparação, otimização e monitoramento dos experimentos biológicos e oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos. Para o monitoramento dos experimentos, esta etapa foi dividida em 4 fases.

A **Fase 1** consistiu na fotocálise homogênea com lâmpadas de radiação UV e H₂O₂, em escala de laboratório. A **Fase 2** baseou-se na avaliação dos processos biológicos aeróbios do tipo aerado submerso e batelada seqüencial, também em escala de laboratório. A **Fase 3** correspondeu ao trabalho desenvolvido como estágio de doutoramento, na Faculdade de Engenharia de Porto em Portugal, o qual se baseou no monitoramento da fotocálise solar homogênea por Foto-fenton, fotólise por UV/H₂O₂, bem como, na avaliação da fotocálise solar heterogênea com dióxido de titânio (TiO₂) na diminuição da recalcitrância do lixiviado. Na **Fase 4**, os experimentos biológicos e oxidativo avançado UV/H₂O₂, bem como, o processo foto-Fenton foram avaliados quanto à sua eficiência na redução dos compostos recalcitrantes: aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos por GC/FID. Uma análise qualitativa dos compostos presentes, foi realizada por GC/MS e varredura UV/Vis. O fluxograma de cada etapa desenvolvida está descrito na Figura 3.1.

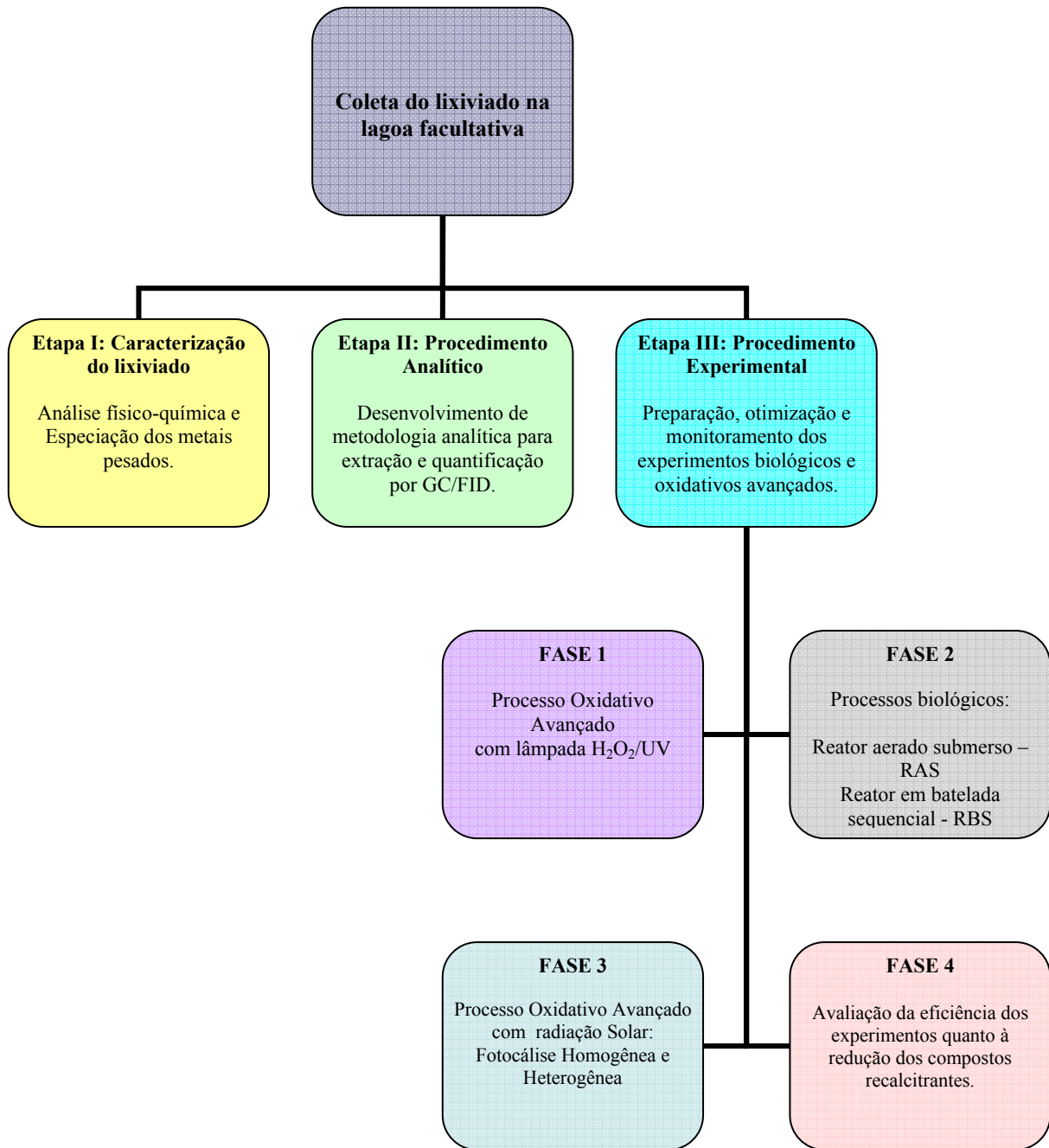


Figura 3.1: Fluxograma da pesquisa.

3.1. Caracterização do lixiviado

3.1.1. Localização do aterro sanitário

O Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC), localiza-se no Km 13 da BR-020, município de Caucaia, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará.

A área total do aterro corresponde a 123 ha, sendo que 78,47 ha são destinados à acomodação de resíduos sólidos por dois métodos de disposição que são: método de trincheira, abaixo do nível da superfície (cinco metros), e no método de área, acima da superfície. Nesta área existem 67 células, cada uma com 71 metros de largura e 101 de comprimento.

A operação do aterro sanitário ASMOC iniciou-se em 1998 e atualmente encontra-se com mais de 70% da sua capacidade ocupada. Além dos resíduos sólidos urbanos das cidades de Fortaleza e Caucaia, o aterro recebe o lixo hospitalar de Caucaia, visto que esse tipo de resíduos em Fortaleza é incinerado, e os resíduos provenientes da construção civil, totalizando uma média de 3.200 toneladas de resíduos diariamente.

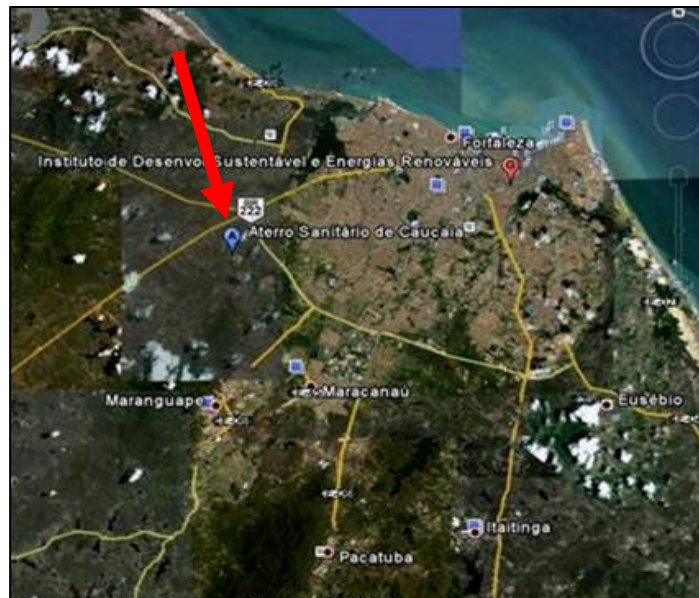


Figura 3.2: Mapa de localização do Aterro Sanitário-ASMOC (Google Earth).

O sistema de coleta do lixiviado consiste na execução de canaletas, as quais são escavadas no solo na forma de “espinha de peixe e posteriormente preenchidas com brita. O efluente coletado na base é encaminhado até um reservatório de coleta, sendo bombeado para a unidade de tratamento, a qual é composta de 2 lagoas anaeróbias em série e 1 lagoa facultativa. O efluente final era lançado no Riacho Garoto.



Figura 3.3: Lagoa anaeróbia na entrada do sistema de tratamento por lagoas de estabilização do ASMOC.

Durante o estágio doutoramento realizado na FEUP, como parte deste trabalho, o lixiviado estudado foi proveniente de um aterro sanitário localizado na **Região Norte de Portugal**, o qual se encontra em operação há dez anos e recebe aproximadamente 85% de resíduos urbanos e o restante de resíduos industriais não perigosos. O sistema de tratamento de lixiviado existente é composto por uma lagoa de homogeneização com injeção de oxigênio líquido para redução da matéria orgânica e do mau odor, seguido de tanques biológicos de fase anóxica e lodos ativados. Posteriormente, existe um tanque de decantação e depois, um tratamento físico-químico por flotação. O lixiviado final é encaminhado para uma estação de tratamento de águas residuárias (ETAR) devido a não atender à legislação em vigor para lançamento no meio hídrico (DECRETO-LEI n.º 236/98).

3.1.2. Coleta, amostragem e análises físico-químicas do lixiviado no período de estiagem e chuvoso.

Na **etapa I**, o lixiviado foi coletado na entrada do sistema de lagoas do aterro sanitário ASMOC, e no vertedor de saída da lagoa facultativa para o riacho Garoto (Figura 3.4).



Figura 3.4: Coleta do lixiviado no vertedor da lagoa facultativa.

As coletas foram feitas por amostragem simples, em bombonas plásticas de 5, 20 e 50 L, e transportadas para o laboratório de Saneamento – Labosan, na Universidade Federal do Ceará, onde foram armazenadas a 4°C. Em campo, foi medido o pH utilizando um pHmetro digital 902 – marca Analion e o oxigênio dissolvido e a temperatura, usando o equipamento YSI 550 A.

Os parâmetros laboratoriais (Tabela 3.1) foram analisados em duplicatas no Labosan e seguiram a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Quando necessário, as amostras foram filtradas em filtro de fibra de vidro (0,45 ou 0,47mm).

A condutividade e a turbidez foram analisadas em laboratório utilizando, respectivamente, o condutivímetro C 702 - marca Alion e o turbidímetro portátil – modelo 2100P, marca: Hach (método nefelométrico).

Foi realizada uma especiação dos elementos metálicos presentes no lixiviado na entrada e saída do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC. No efluente, verificaram-se quais estavam em acordo ou em desacordo com os limites estabelecidos pela Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará – SEMACE, Portaria nº 154/2002 ou na Resolução CONAMA 397/08.

Tabela 3.1: Parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos.

Parâmetros	nº método
Alcalinidade Total	2320 B
Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos	2540 B e E
DBO ₅	5210 B
DQO _t ;DQO _f	5220 D
Amônia	4500-NH ₃ C
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B
Nitrato	4500-NO ₃ ⁻ B
Ortofosfato	4500-P E
Sulfato	4500-SO ₄ ²⁻ E
Sulfeto	4500-S ²⁻ F
Cloretos	4500-Cl ⁻ B

Para identificação dos metais presentes no lixiviado, a amostra, inicialmente foi submetida à diluição (10x) em meio ácido (1%v/v de HNO₃) e depois análise direta por ICP-OES. Os teores dos elementos Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Al, Cd, Cr, Zn, Ni, Sn, Se, Co, Pb, Cu, B e Mn foram determinados empregando espectrometria de emissão atômica. Para a detecção, foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica, modelo Optima 4300 DV, Perkin Elmer, sendo que a quantificação utilizou o método da curva de calibração. As condições instrumentais estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros instrumentais para o ICP-OES.

Parâmetro	Valor
Potencia da fonte de radiofrequência	1100 W
Fluxo do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás do plasma	1,8 L min ⁻¹
Fluxo do gás da amostra	0,8 L min ⁻¹
Posição do detector	Radial
Número de replicatas	3

Paralelamente, também foram coletados os valores médios das variáveis meteorológicas utilizadas como base para a caracterização do lixiviado nos períodos de estiagem e chuvoso (Tabela 3.3). Estes dados foram obtidos junto à Estação Meteorológica do Centro de Ciências Agrárias localizada no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará (UFC): Latitude de 3°45' S, Longitude de 38°33' W e Altitude de 20 m (CARDOSO *et al.*, 2005).

Tabela 3.3: Dados meteorológicos do período de coleta de 2007 a 2008.

Variáveis	Período de coletas								
	Jul/07	Ago/07	Set/07	Out/07	Nov/07	Jan/08	Fev/08	Mar/08	Jun/08
Temp. méd (°C)	26,9	26,8	27	27,2	21,8	27,0	27,8	26,6	26,6
Temp. máx (°C)	30,3	30,7	31	30,7	25	29,9	31,0	29,8	30,4
Evaporação acumulada (mm)	221,4	275,6	280,1	297,8	189,5	165,1	204,6	130,6	130,3
Precipitação acumulada (mm)	78,4	1	14	0,9	4,8	282,7	75,3	282,7	77,9
Velocidade média dos ventos (m/h)	12.600	13.320	14.400	15.120	15.480	10.440	10.800	5.040	10.400
Insolação média (horas)	9,9	10,2	9,9	9,0	11,1	6,8	8,9	4,6	7,2

Fonte: Estação Meteorológica do Campus Pici da UFC

3.2. Desenvolvimento da metodologia analítica de extração e quantificação de compostos aromáticos, organoclorados, ésteres ftalatos e hormônios por cromatografia gasosa e detector de ionização de chama (GC/FID)

O equipamento utilizado na **Etapa II** foi um cromatógrafo gasoso (GC 17A – Shimadzu) e detector ionização de chama–FID. Todas as injeções foram manuais, volume de injeção de 1 µL utilizando-se uma microseringa Hamilton de 10 µL. Nas extrações de fase sólida (SPE) foram utilizados cartuchos Octadecilsilano (C18) – DSC 18 de 500 mg e 6mL – marca Supelco.


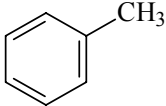
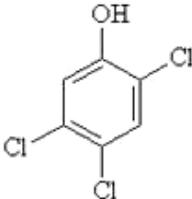
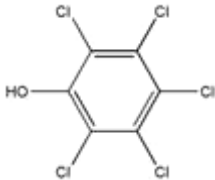
A análise quantitativa dos compostos na amostra foi feita pela curva de calibração ou método de padronização externa.

3.2.1. Compostos aromáticos e organoclorados

a) Análise qualitativa

Inicialmente, foram obtidas algumas características dos padrões de benzeno, tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol, grau P.A, conforme mostrado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Características dos compostos aromáticos e organoclorados.

Padrão	Abr.	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Estrutura
Benzeno	Benz	C_6H_6	78,11	
Tolueno	Tol	C_7H_8	92,14	
2,4,6 Triclorofenol	TCF	$C_6H_3Cl_3O$	197,45	
Pentaclorofenol	PCF	C_6HCl_5O	266,34	

A detecção de tais compostos foi realizada utilizando os padrões, em duas condições cromatográficas experimentais, **A** e **B**, conforme Tabela 3.5.

Neste experimento também foram avaliadas as colunas cromatográficas do tipo DB-5 e RTX disponíveis no LABOSAN, para melhor detecção a priori do Benzeno, Tolueno e organoclorados (ROCHA *et al.* 2009b). A coluna capilar de fase reversa DB-5MS da J&W Scientific (sílica fundida ligada quimicamente a um filme com 95%dimetil-5%difenilpolissiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μ m, foi definida como a melhor coluna.

Tabela 3.5: Parâmetros operacionais do GC/FID para detecção de compostos aromáticos e organoclorados nas condições A e B.

Parâmetro	Condições A (Organic.met)	Condições B (curvaBTP. met)
Temperatura do injetor	250 °C	250°C
Temperatura da interface	250 °C	250°C
Temperatura inicial	35 °C (1 min)	40°C
Rampa de aquecimento 1	7 °C/min	7°C/min
Temperatura final 1	100 °C	100°C
Rampa de aquecimento 2	40 °C/min	60°C/min
Temperatura final 2	180 °C	180°C
Rampa de aquecimento 3	5°/min	10°C/min
Temperatura final 3	230°C (2 min)	230°C (1 min)
Fluxo do gás de arraste	1 mL/min	1 mL/min
Modo de injeção	Splitless	Splitless
Tempo final de análise	25 min	17 min

O método **(B)** foi a condição cromatográfica definida para a identificação dos compostos aromáticos e organoclorados em amostras ambientais.

b) Preparação, extração/pré-concentração das amostras

Antes da extração/pré-concentração dos compostos de interesse, as amostras foram previamente filtradas em filtro de fibra de vidro (0,45 mm) sob vácuo. Em seguida, utilizou-se a técnica de extração em fase sólida (SPE) em cartuchos C18-Supelco, previamente limpos e condicionados. O eluente empregado foi o metanol (MeOH) e as extrações foram realizadas em duplicatas seguindo o fluxograma apresentado na Figura 3.5.

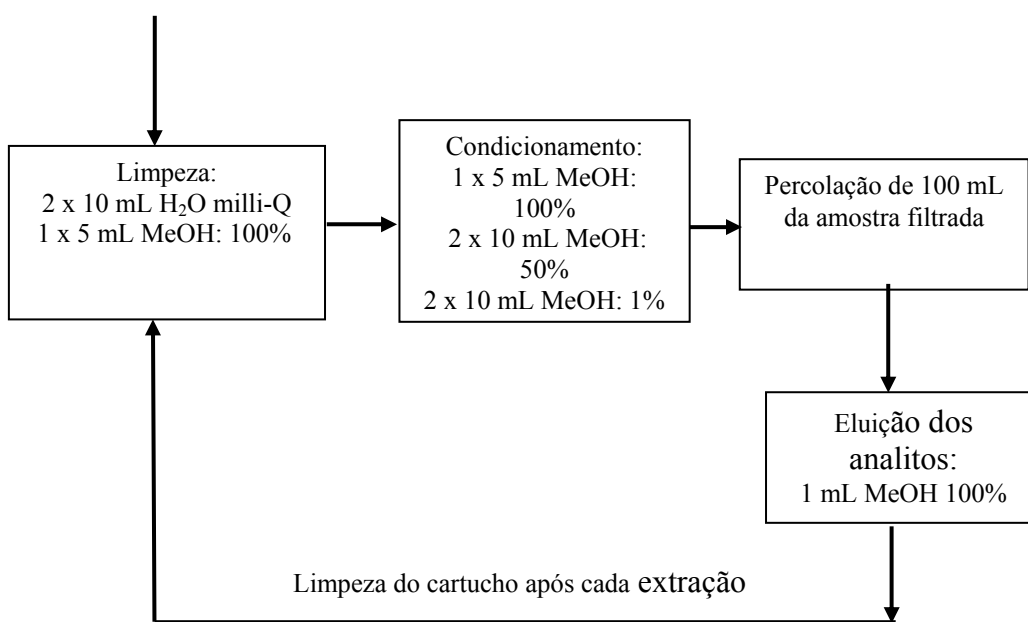


Figura 3.5: Fluxograma de SPE para os compostos aromáticos e organoclorados.

c) Eficiência da extração

A eficiência da extração consiste em avaliar o percentual de recuperação dos padrões aromáticos e organoclorados extraídos pela técnica de extração em fase sólida (SPE) em uma solução-teste.

Para determinação da eficiência do cartucho C-18, utilizou-se água Milli-Q adicionando volumes conhecidos das soluções dos padrões preparadas em metanol. O estudo de eficiência do cartucho para os compostos benzeno e tolueno foi realizado para concentração de 20 mg L^{-1} . Para o triclorofenol (TCF) e pentaclorofenol (PCF), a eficiência foi obtida nas concentrações de 50 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , respectivamente. A eficiência foi avaliada na faixa de concentração provável na amostra, sendo calculada a partir da Equação 3.1.

$$E(\%) = \left[\frac{C_{obtida}}{C_{adicionada}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

$E\%$ = eficiência de extração do cartucho C-18;

C_{obtida} = concentração obtida após a extração no cartucho;

$C_{adicionada}$ = concentração adicionada na solução.

d) Curva de Calibração

Soluções estoques dos padrões de benzeno, tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol foram preparadas em balões de 10 mL, com concentração teórica de 5000 mg L⁻¹, em metanol. Em seguida, foi preparada uma solução multielementar na mesma concentração em frascos de 25 mL. A partir desta solução multielementar foram preparadas soluções-padrão, em concentrações de 10 a 1000 mg L⁻¹, injetados no GC/FID e então, foi elaborada pelo Software Microcal Origin 7.0, a curva para cada composto (**Apêndice A**). A partir da curva as amostras foram quantificadas. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas sob congelamento.

3.2.2. Ésteres Ftalatos

a) Análise Qualitativa

As características dos seis ésteres ftalatos estão apresentadas na Tabela 3.6. A solução-padrão, em concentração de 200 mg L⁻¹, foi adquirida da Supelco-EPA 606M, a qual foi injetada em condições cromatográficas descritas na literatura científica para análise qualitativa da melhor condição de identificação dos mesmos (**Apêndice B**).

A condição cromatográfica descrita na Tabela 3.7 para identificação e quantificação dos ésteres ftalatos foi adotada após a otimização da rampa de temperatura e pressão, fatores importantes na redução do tempo e dos custos operacionais.

Tabela 3.6: Características de cada éster ftalato presente na mistura-padrão.

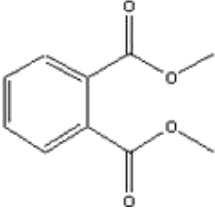
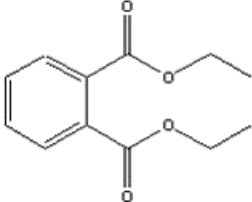
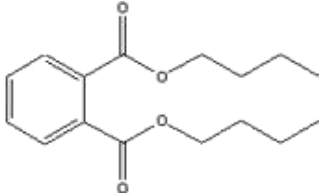
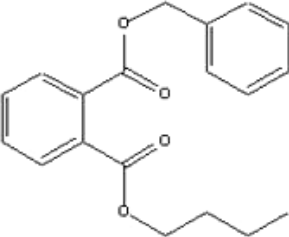
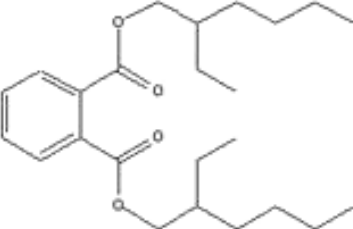
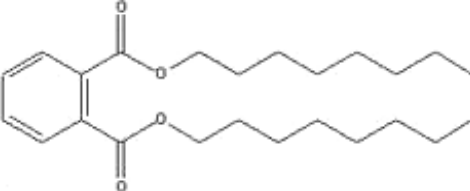
Padrão	Abrev.	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Estrutura
Dimetil-ftalato	DMP	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19	
Dietil-ftalato	DEP	$C_{12}H_{14}O_4$	222,30	
Di-butil-ftalato	DBP	$C_{16}H_{22}O_4$	278,35	
Benzil-butil-ftalato	BBP	$C_{19}H_{20}O_4$	312,35	
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56	
Di-n-octil-ftalato	DnOP	$C_{24}H_{38}O_4$	390,54	

Tabela 3.7: Condições cromatográficas para detecção de ésteres ftalatos no CG/FID.

Parâmetros	Método: Ftalato.met
Gás Carreador	H ₂
Vazão	1,68 mL/min
Modo de injeção	Splitless
Volume de injeção	1 µL
Temp. Injetor (°C)	280
Temp. Detector (°C)	280
Tempo de Equilíbrio	1 min
Programação de Temperatura	Início :90°C 1 ^a : Rampa: 35°C/min até 175°C 2 ^a : Rampa: 12°C/min até 290°C (1min)
Programação de Pressão	Início: 78 Kpa 1 ^a : Rampa: 5° Kpa/min até 155 Kpa

b) Eficiência da extração

A eficiência da extração para os padrões de ftalatos foi avaliada pelas técnicas: extração líquido-líquido (ELL) e extração em fase sólida (SPE). O cálculo foi semelhante à Equação 3.1, mas em vez de relacionar a concentração, foi utilizada a área do composto.

❖ *Extração Líquido-Líquido (ELL)*

Materiais: Béqueres; Balões volumétricos (10, 25 e 50 mL), Funil de separação (500 mL); erlenmeyers (150 mL), funil de vidro e frascos de vidros (10 e 20 mL). Metanol (grau PA – marca Dinâmica); Diclorometano (Grau PA - marca Dinâmica); Acetato de Etila (Grau PA – marca Dinâmica) e água milli-Q.

Metodologia de extração: A metodologia foi adaptada de Strelau (2006) e Dargnat *et al.* (2009), em que um determinado volume de solução foi adicionado num funil de separação (500 mL). Em seguida, adicionou-se, cuidadosamente, pela parede do funil, individualmente, 5 mL dos solventes: acetato de Etila (EtOAc), diclorometano (DCM) e uma solução de hexano:diclorometano (15:85). Posteriormente, selou-se o funil e o mesmo foi agitado por 2 minutos, aliviando a pressão periodicamente; depois, foi colocado em repouso. O tempo de repouso para separação das fases variou entre 10 e 15 minutos. A extração foi

repetida 2 vezes e o extrato final (resultante da triplicata) foi armazenado num erlenmeyer de 150 mL. Para eliminação da água foram adicionados, no extrato final, 10 g de sulfato de sódio anidro por um período de aproximadamente 2 horas, sendo posteriormente filtrados em papel de filtro comum. Duas condições de extrações foram testadas, conforme Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Condições de extração líquido-líquido para ésteres ftalatos.

Condição	ELL 1	ELL 2
Volume inicial (mL)	25	20
Concentração inicial (µg/L)	25	25
Solventes (3 x 5mL)	EtOAc DCM	
Secagem ($\approx 70^\circ\text{C}$)	Hexano:DCM Rotovaporador	Estufa
Volume final (µL)	50	50
Concentração final (mg/L)	12,5	10

❖ *Extração em Fase Sólida (SPE)*

Materiais: Metanol (grau PA – marca Dinâmica); Diclorometano (Grau PA - marca Dinâmica), HCl (grau PA – marca Synth), Hexano (grau PA – marca Cromoline); Acetona (Grau PA - marca Dinâmica), Acetato de Etila (grau PA – marca Dinâmica) e água milli-Q.

Metodologia de extração: Esta metodologia foi adaptada de Ghiselli (2006) e Roslev *et al.* (2007). Duas etapas de extrações foram realizadas. Na primeira extração (SPE 1) foram realizados dois tipos de condicionamento do cartucho (Cartucho I e II). As eluições de cada cartucho da SPE 1 foram diferenciadas. Na segunda extração SPE 2, além dos dois condicionamentos da SPE 1, foram incluídos, o condicionamento e a eluição com diclorometano (DCM), conforme Tabela 3.9. Nesta etapa, a secagem após a eluição dos extratos obtidos foi feita em fluxo de gás He.

c) Preparação, extração/pré-concentração das amostras

As amostras foram previamente acidificadas ($\text{pH} \approx 3$) e filtradas. A metodologia de extração/pré-concentração foi definida após o estudo da eficiência das extrações em fase

sólida (Tabela 3.9). A condição escolhida para condicionamento do cartucho C-18, pré-concentração e extração dos compostos na amostra do lixiviado foi de acordo com o procedimento realizado na SPE 2 – cartucho II (Tabela 3.9).

d) Curva de Calibração

As soluções utilizadas para curva de calibração foram preparadas, a partir da mistura padrão de ésteres ftalatos (Supelco), nas concentrações de 20-200 mg L⁻¹ em metanol, sendo armazenadas em frascos de vidro sob congelamento (**Apêndice C**). Posteriormente, as amostras foram analisadas quantitativamente e a curva de cada composto foi elaborada pelo Software SigPlot 10.

Tabela 3.9: Condições do método de extração em Fase Sólida (SPE) para ésteres ftalatos em solução-teste.

Condição	SPE 1		SPE 2		
	<i>Cartucho I</i>	<i>Cartucho II</i>	<i>Cartucho I</i>	<i>Cartucho II</i>	<i>Cartucho III</i>
Volume inicial (mL)	100		20		
Concentração inicial (µg/L)	25		25		
Volume final (µL)	100		50		
Concentração final (mg/L)	25		10		
Condicionamento	5 mL EtOAc + 5 mL MeOH + 5 mL H ₂ O milli-Q acidificada	5 mL Hexano + 5 mL Acetona + 5 mL H ₂ O milli-Q acidificada	5 mL EtOAc + 5 mL MeOH + 5 mL H ₂ O milli-Q acidificada	5 mL Hexano + 5 mL Acetona + 5 mL H ₂ O milli-Q acidificada	5 mL DCM + 5 mL H ₂ O milli-Q acidificada
Eluição	2,5 mL EtOAc (*) 2,5 mL MeOH: EtOAc 2,5 mL Hexano:EtOAc	2,5 mL Acetona 2,5 mL MeOH: Acetona 2,5 mL Hexano:Acetona	2 mL EtOAc	2 mL Acetona	2,0 mL DCM

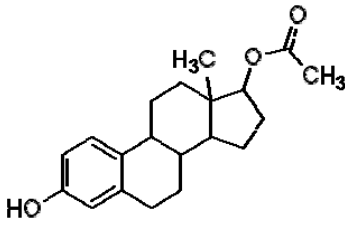
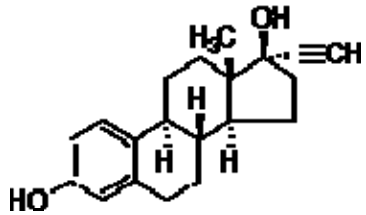
* O gás He terminou e tentou-se secagem no banho-maria, mas houve formação de vapor de água.

3.2.3. Hormônios

a) Preparo dos padrões

As características dos hormônios estudados estão apresentadas na Tabela 3.10. Um dos requisitos básicos para identificação de compostos por cromatografia gasosa é que os mesmos sejam voláteis ou semi-voláteis, o que não é o caso dos hormônios. Assim, fez-se necessário a etapa de derivatização, ou seja, a adição de um reagente sinalizante, sendo utilizado o reagente MTBSTFA+1%TBDSC–N-(terc-butil-dimetil-silil-N- metil trifluoracetamida). Os padrões foram pesados em uma micro-balança com precisão $\pm 0,01$ mg, modelo HR 300.

Tabela 3.10: Padrões utilizados na metodologia GC/FID.

Composto	Abr.	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Estrutura
17 β - Estradiol Acetato	EA2	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	314,42	
17 α -etinilestradiol	EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,40	

b) Derivatização

No estudo de derivatização foram testadas duas metodologias para os padrões de hormônios, e ainda foi testada a derivatização da amostra real (lixiviado).

1ª derivatização: Este procedimento foi realizado para os padrões de hormônios preparados em concentrações diferentes, EA2: 410 mg L⁻¹ e EE2: 700 mg L⁻¹, e foi baseado em Ghiselli (2006), conforme procedimento abaixo:

- ❖ Retirada de 1 mL da solução padrão estoque de cada hormônio;
- ❖ Secagem com fluxo de Hélio;
- ❖ Adicionado 200 μL de EtOAc (Acetato de etila) para redissolver;
- ❖ Adicionado 100 μL do derivatizante individualmente;
- ❖ Banho Maria em frascos tampados por 3 h a 75°C;
- ❖ Completar para 1 mL com EtOAc;
- ❖ Injeção GC/FID.

2ª derivatização: Esta nova derivatização foi baseada em Bila, Montalvão e Dezotti (2003). Então foram preparadas soluções estoques de cada padrão, na concentração de 1000 mg L^{-1} , e individualmente, foram derivatizados, conforme procedimento abaixo:

- ❖ Retirada de 0,5 mL de cada solução padrão estoque para preparar a solução multielementar;
- ❖ Secagem com fluxo de Hélio até segura;
- ❖ Adicionado 100 μL de derivatizante;
- ❖ Banho-maria, em frascos tampados por 30 minutos a 60°C;
- ❖ Injeção GC/FID.

Paralelamente, aos testes da 1ª derivatização, foi estudada uma condição cromatográfica para identificação conjunta dos ésteres ftalatos e hormônios em amostras ambientais, com o objetivo de redução dos custos, do tempo de análise e desenvolvimento de um procedimento adequado ao Labosan. Com base nos estudos de Giselli (2006) e Mol *et al.* (2000) decidiu-se estudar o efeito da adição de 200 μL de EtOAc, como meio reacional. O estudo do efeito do meio reacional foi realizado derivatizando o lixiviado com e sem a adição de 200 μL de EtOAc. Após a derivatização, as amostras foram injetadas no GC/FID nas condições cromatográficas definidas para uma solução-padrão multielementar de 100 mg L^{-1} de ésteres ftalatos e hormônios. A adição do meio reacional não melhorou os picos, o que pode ser constatado nos procedimentos e cromatogramas mostrados no **Apêndice D**.

A metodologia de derivatização adotada para amostras de lixiviados foi de acordo com o procedimento descrito na *2ª derivatização*.

c) Análise Qualitativa

A análise qualitativa foi inicialmente testada com base na condição cromatográfica descrita por Bila; Montalvão; Dezotti (2003), para identificação dos tempos de retenção de cada padrão. Nesta condição cromatográfica foi estudada a 1ª etapa da derivatização dos padrões. Contudo, mesmo sendo testadas modificações na rampa de temperatura, apenas era visualizado um pico. Essa situação, provavelmente, foi devido à adição do meio reacional, que interferiu no processo de derivatização dos padrões.

Então, novas soluções padrões de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas em metanol e derivatizadas conforme o procedimento adotado na 2ª derivatização. Foram estudados, tanto a variação da temperatura quanto de pressão na coluna em quatro diferentes condições, conforme mostrado na Tabela 3.11. As melhores respostas foram obtidas na condição **D**, a qual foi selecionada para análise dos hormônios na amostra real.

Tabela 3.11: Parâmetros cromatográficos testados para os hormônios.

Parâmetros	Condição A	Condição B	Condição C	Condição D
Gás Carreador	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
Vazão	1,5 mL/min	1,5 mL/min	1,5 mL/min	1,5 mL/min
Modo de injeção	Splitless	Splitless	Splitless	Splitless
Volume de injeção	1 µL	1 µL	1 µL	1 µL
Temp. Injetor (°C)	280	280	280	280
Temp. Detector (°C)	320	320	320	320
Tempo de Equilíbrio	1 min	1 min	1 min	1 min
Programação de	1ª:180°C	1ª:180°C	1ª:180°C	1ª:200°C
Temperatura	2ª:10°C/min até 300°C (1 min)	2ª:20°C/min - 250°C 3ª:5°C/min – 270°C 4ª:20°C/min – 290°C 5ª:5°C/min – 300°C (2 min)	2ª:15°C/min - 290°C (1 min) 3ª:2°C/min – 300°C	2ª:40°C/min até 290°C (1,5 min) 3ª: 1,5°C/min até 295°C
Programação de	1ª:94 kPa	1ª:94 kPa	1ª:94 kPa	1ª:110 kPa
Pressão	2ª:5 kPa/min até 155 kPa (1 min)	2ª:5 kPa/min até 155 kPa (1,5 min)	2ª:5 kPa/min até 155 kPa (1,3 min)	2ª: 6,5 kPa/min até 155 kPa
Tr EE2	11,484	10,187	9,257	5,569
Tr EA2	11,732	10,465	9,521	5,778

d) Eficiência da extração

A metodologia de extração adotada (Figura 3.6) para os hormônios foi a extração em fase sólida (SPE), com base nas metodologias descritas por Bila; Montalvão e Dezotti. (2003); Giroto (2007) e Ternes *et al.* (1999). Ressalta-se, que foi estudada a extração líquido-líquido (ELL) numa solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios, procedimento descrito na Tabela 3.8, mas, os resultados não foram satisfatórios para os hormônios .

Duas concentrações, 500 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , foram selecionadas para avaliar o percentual de recuperação dos padrões de hormônios. As duas soluções foram preparadas a partir de uma solução padrão-estoque em metanol, de concentração 20 mg L^{-1} , sendo diluída em água Milli-Q e derivatizadas conforme procedimento da 2ª derivatização. A eficiência foi determinada conforme a Equação 3.1.

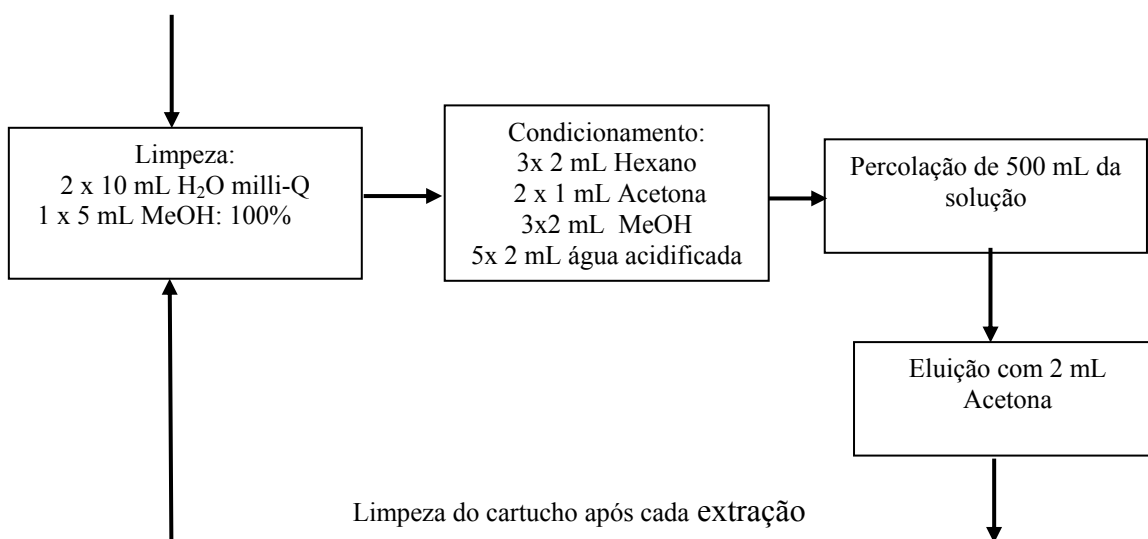


Figura 3.6: Fluxograma de SPE para detecção dos hormônios.

e) Preparação, extração/pré-concentração das amostras

As amostras foram previamente acidificadas ($\text{pH} \approx 3$), filtradas e seguiram todo o procedimento descrito no fluxograma da Figura 3.6. Após, a percolação da amostra e eluição, o solvente (acetona) foi evaporado na estufa ($\approx 50^\circ\text{C}$), e os analitos foram derivatizados conforme a metodologia da 2ª derivatização para os padrões, descrita no **item 3.2.3.b**.

f) Curva de Calibração

Após a otimização da condição cromatográfica, as soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas em metanol, a partir de padrões puros obtidos junto a Sigma-Aldrich para análise quantitativa das amostras.

A curva foi preparada nas faixas de concentração 10-100 mg L⁻¹ e 100-1000 mg L⁻¹ (**Apêndice E**), elaborada para cada composto pelo Software Microcal Origin 7.0. As soluções foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas sob congelamento.

3.2.4. Parâmetros de validação do método para GC/FID

Repetibilidade: determinada a partir de no mínimo 5 injeções sucessivas da solução-padrão dos compostos com base no tempo de retenção e área do pico.

Reprodutibilidade: obtida injetando a solução padrão em no mínimo três dias diferentes em duplicata.

Limite de detecção e quantificação instrumental: Ambos os limites de detecção (LD_i) e quantificação (LQ_i) foram determinados utilizando-se os parâmetros da curva de calibração (Equações 3.2 e 3.3).

$$\text{LD}_i = 3,3 \times (s/S) \quad \text{(Equação 3.2)}$$

$$\text{LQ}_i = 10 \times (s/S) \quad \text{(Equação 3.3)}$$

Onde:

s = Desvio-padrão da resposta, (coeficiente linear da curva analítica obtida, da equação da linha de regressão linear ou de um branco)

S = Inclinação da reta (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica obtida.

Eficiência de extração ou recuperação: Neste estudo, a eficiência de extração dos compostos aromáticos, organoclorados, ésteres ftalatos e dos hormônios foi de acordo com a metodologia descrita para cada composto. Contudo, tais resultados serão apresentados na parte de validação do método.

Linearidade: A linearidade foi determinada pelo valor do coeficiente de correlação Pearson (r), obtido da equação da reta correspondente às curvas de calibração dos compostos estudados.

3.3. Avaliação dos experimentos biológicos e oxidativos avançados como opções de pós-tratamento de lixiviado

3.3.1. Processos biológicos aeróbios

3.3.1.1. Reator Aerado Submerso - RAS

O reator foi dimensionado conforme Chernicharo *et al.* (2001), sendo o volume o parâmetro limitante, devido à inviabilidade de coleta diária do lixiviado. A responsabilidade pela confecção do reator foi da empresa **ACS Fibras**, especializada em construção de reatores anaeróbios e aeróbios em fibras de vidro, para o tratamento de efluentes em escala real. O RAS foi construído em fibra de vidro, com tubulações de saída do efluente na parte superior e registros na parte inferior para entrada do afluente, entrada do ar e descarte do lodo e fluxo hidráulico (ar e efluente) ascendente (Figura 3.7).

O leito do meio suporte foi preenchido com material de poliestireno de alto impacto, utilizando matéria prima reciclada, com dimensões de 20 x 20 mm, modelo MSS-545 com área 545 (m²/m³) e 90,7% de índices de vazios, fornecido pela empresa *Ambientalplast do Brasil* (Figura 3.8).



Figura 3.7: Reator Aerado Submerso.



Figura 3.8: Material de preenchimento do meio suporte do RAS.

A alimentação do reator foi realizada por uma bomba diafragma da Prominent Brasil Ltda e o fornecimento de aeração foi feito por um compressor de ar direto, marca SCHULZ - modelo HOBBY JET (vazão máxima de 20 L min^{-1}) ou por 5 (cinco) aeradores de aquário.

Na Tabela 3.12 são mostradas as principais características do RAS.

Tabela 3.12: Principais características do RAS.

Parâmetros	Reator
Geometria	Cilíndrica
Material	Fibra de vidro
Volume útil (m^3)	0,019
Volume Total (m^3)	0,0225
Vazão (m^3/dia)	0,015
Diâmetro interno (mm)	200
Altura útil (mm)	600
Altura total (mm)	850
TDH (horas)	30,5
Material suporte	Poliestireno de alto impacto (MSS -545)

a) Operação do RAS

O RAS foi operado em fluxo contínuo e iniciou suas atividades em janeiro de 2009. Inicialmente realizou-se uma fase de aclimatação do inóculo proveniente de um sistema de lodos ativados de uma indústria de cerveja – FEMSA, com uma solução sintética composta por acetato (CH_3COOH), a qual era preparada semanalmente, na concentração de 370g/L , correspondente a $3,8\text{gDQO L}^{-1}$ e, foi adicionado também no reator um meio basal composto com macro (Tabela 3.13) e micro-nutrientes (Tabela 3.14). O meio foi tamponado com $0,5\text{ g L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio, de forma a manter o pH próximo da neutralidade. O reator foi operado na faixa mesofílica, com temperatura ambiente próxima de 27°C .

Tabela 3.13: Solução de macro-nutrientes.

Nutriente	Concentração (mg L^{-1})
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	374
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	154
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4
KH_2PO_4	365
K_2HPO_4	665

Tabela 3.14: Solução de micro-nutrientes (elementos traço).

Nutriente	Concentração (mg L^{-1})
H_3BO_3	50
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
ZnCl_2	50
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	92
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	162
EDTA	1000
HCl 36%	1

Na Tabela 3.15 são resumidas as cinco fases de operação do RAS e os respectivos períodos de operação.

Tabela 3.15: As fases e período de operação do RAS.

Fases	Operação	Período
I	1ª Aclimatação	14/01/09 a 31/01/09
II	1ª Partida: Lixiviado 25%	02/02/09 a 06/02/09
III	2ª Aclimatação	06/02/09 a 28/02/09
	Estudo da diluição do lixiviado com adição	
IV*	de etanol	02/03/09 a 08/05/09
V	2ª Partida: Lixiviado 100%	11/05/09 a 28/08/09

* A fase IV foi subdividida em 4 etapas

As Fases I, II, III e IV foram monitoradas pelos parâmetros pH, oxigênio dissolvido e DQO. Sendo que a fase IV foi dividida nas etapas 1, 2, 3 e 4, as quais corresponderam às diluições de 10, 15, 25 e 100% de lixiviado com adição de etanol, na proporção de 0,3mL L⁻¹ de lixiviado, correspondente a DQO_{adotada} 0,5g L⁻¹.

Na Fase V, a eficiência e operação do RAS foram avaliadas pelos parâmetros: pH, oxigênio dissolvido, DQO, Amônia, Alcalinidade total, Ortofosfato, Nitrito e Nitrato. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005), exceto Alcalinidade Total que foi realizada segundo o método de Kapp (BUCHAUER, 1998).

Durante todo o período de operação do RAS, não foi necessário realizar o procedimento de retro-lavagem do reator, pois, visualmente não houve perda de sólidos no efluente pós-tratado.

3.3.1.2. Reator em Batelada Sequencial - RBS

O reator de lodos ativados foi confeccionado em acrílico, transparente, em formato cilíndrico e volume útil de 5,0L. Foram instaladas quatro torneiras sendo duas torneiras na parte inferior, para entrada do lixiviado e descarte do lodo, se necessário, na parte superior uma para descarga do efluente tratado e outra para o controle do volume. O suprimento de oxigênio foi realizado

por meio de aeradores de aquário, e pedras porosas foram usadas para distribuição do ar ao longo de toda massa líquida. (Figura 3.9).



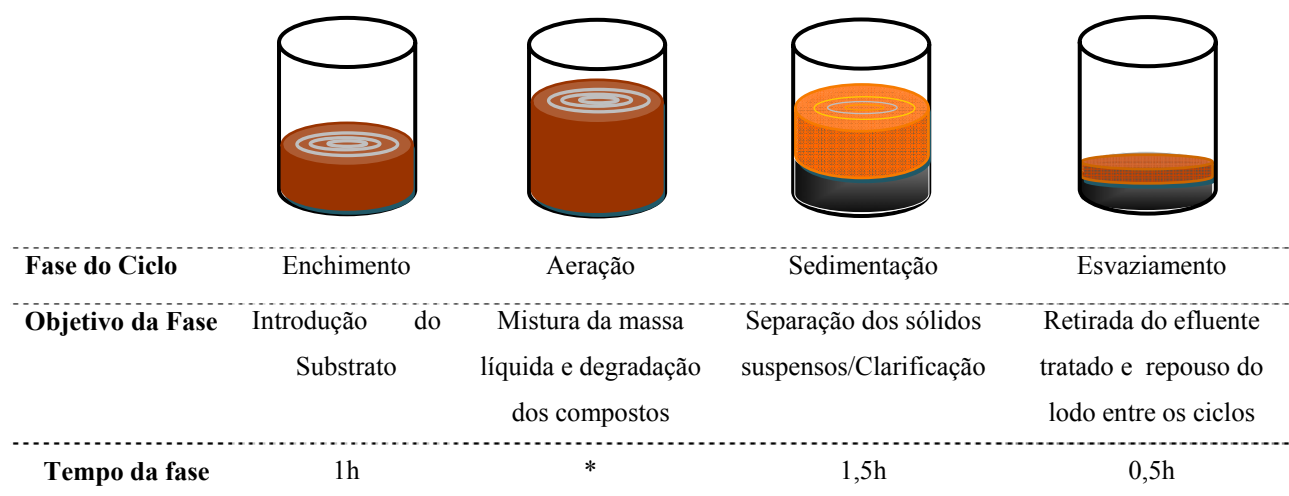
Figura 3.9: Reator em batelada seqüencial.

b) Operação do RBS

Os experimentos de batelada foram realizados entre os meses de abril a agosto de 2009. Preliminarmente, o reator foi inoculado com lodo proveniente de um sistema de lodos ativados de uma indústria de cerveja – FEMSA. No período de aclimação do lodo, o reator foi alimentado por uma solução sintética composto de etanol (C_2H_5OH), com carga orgânica volumétrica de 2,5 Kg de DQO/ m^3 *dia, e adição do meio basal com macro e micronutrientes utilizado para o reator aerado submerso- RAS (Tabelas 3.13 e 3.14).

O bombeamento foi realizado com uma bomba diafragma da Prominent Brasil com capacidade máxima de recalque de 1,6 L h^{-1} . Foram utilizados 2,5L de lodo e 1,5L de lixiviado em cada batelada; por fim, na etapa de esvaziamento do reator, era retirado igual volume de efluente tratado (sobrenadante) para realização das análises.

As etapas de uma batelada estão exemplificadas na Figura 3.10.



* Tempo de reação de acordo com o TDH

Figura 3.10: Ciclos de operação do RBS.

A operação do RBS foi dividida em 4 fases, conforme a Tabela 3.16. A Fase I correspondeu ao período de aclimação do lodo. Na Fase II foram realizados estudos do efeito da diluição do lixiviado (25, 50 e 100%), ciclo de operação de 24 horas e adição de fonte externa de carbono (etanol). A solução de etanol foi preparada na concentração de 190 g L^{-1} , a partir da concentração adotada de $3,8 \text{ g DQO L}^{-1}$, e dos valores estequiométricos, em que 1g de etanol corresponde a 2,09g DQO. Essa fase foi realizada paralelamente à fase IV do RAS, com intuito de comparar os resultados posteriormente. Na Fase III foram avaliados os tempos de detenção hidráulica (TDH) de 12, 24 e 48 horas para otimização de custos energéticos e, na Fase III foi avaliada a eficiência de operação do RBS com lixiviado não diluído, sem adição de etanol e o melhor TDH.

Tabela 3.16: As fases e período de operação do RBS.

Fases	Operação	Período
I	Aclimação	01/04/09 a 05/04/09
II	Estudo do efeito da diluição do lixiviado com adição do etanol e TDH 24 horas (25, 50 e 100%)	07/04/09 a 04/05/09
III	Avaliação do TDH de 48 e 12 horas	11/05/09 a 04/06/09
IV	Avaliação do RBS com lixiviado 100%, TDH 12 horas e sem adição de etanol.	09/06/09 a 28/08/09

Nas Fases II e III foram monitorados somente: pH, oxigênio dissolvido e DQO_{total} e $DQO_{filtrada}$, enquanto que, na Fase IV, para avaliar a eficiência e operação do RBS, foram determinados os seguintes parâmetros: pH, DQO, Amônia, Alcalinidade total, Ortofosfato, Nitrito e Nitrato. As análises foram realizadas de acordo com a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005), exceto Alcalinidade Total que foi realizada segundo o método de Kapp (BUCHAUER, 1998).

3.3.2. Processo Oxidativo Avançado (POA) com lâmpadas UV: Fotólise do H_2O_2

O fotorreator foi confeccionado em geometria anular, composto por um tubo de quartzo central, volume útil de 453 mL, com 7 lâmpadas germicidas (UV) de 15 W de potência, marca Phillips. Para obstrução dos reflexos da radiação ultravioleta, foi instalada uma proteção cilíndrica de aço inox (Figura 3.11). Para realização dos testes de fluxo contínuo ascendente e batelada com recirculação no fotorreator, utilizou-se uma bomba diafragma da Prominent Brasil Ltda com capacidade máxima de recalque de $1,7 L h^{-1}$.

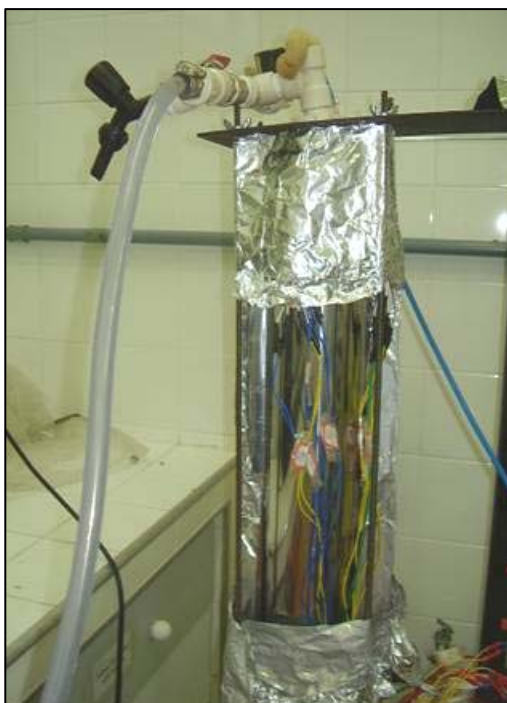


Figura 3.11: Fotorreator com 7 lâmpadas de radiação UV.

a) *Operação do Fotorreator laboratorial*

Para definição das melhores condições de operação do fotorreator foram estudadas 4 variáveis:

- i) Estudo da configuração: batelada ou fluxo contínuo;*
- ii) Efeito da concentração inicial de H₂O₂: 0,1%, 0,5% e 1% (m/v);*
- iii) Efeito do pH: 1, 3, 5, 7 e 9;*
- iv) Efeito da potência da lâmpada: 30, 60 e 105 watts.*

Os parâmetros analisados em todos os testes foram: turbidez (método nefelométrico), sendo utilizado um turbidímetro portátil – modelo 2100P, marca: Hach; DQO (método 5220 D - APHA,2005), pH, espectro UV/VIS e peróxido de hidrogênio residual pelo método de permangametria. Este método de permangametria consiste na titulação com permanganato 0,02M, na qual, retirou-se 1mL de amostra foto-tratada e diluiu-se para 100mL. Em seguida, adicionaram-se 10mL da amostra diluída e 5mL de H₂SO₄ (1:5) em um erlenmeyer e titulou-se com o permanganato.

A DQO das amostras, após a leitura no espectrofotômetro foi corrigida, pois, o H₂O₂ residual presente nas amostras, durante a digestão libera oxigênio, que reage e consome dicromato de potássio, conseqüentemente aumenta a DQO final. Sendo assim, para estimar a DQO real da amostra e a eficiência de remoção adotou os procedimentos descritos por KANG *et al.* (1999). Os autores adotaram uma DQO estimada para o H₂O₂ presente na amostra, com base em estudos com esgoto sintético contendo H₂O₂, nos quais observaram, por regressão linear, uma boa correlação ($R^2 = 0,9997$).

Sendo assim, considerou-se a correlação linear observada, mesmo em altas concentrações de H₂O₂, para se estimar os valores de DQO do lixiviado estudado nas concentrações residuais de H₂O₂, conforme a Equação 3.4.

$$\text{DQO (mg/L)} = \text{DQO}_{\text{medida}} - f[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{(Equação 3.4)}$$

Onde:

$$f = 0,4706 - 4,06 \times 10^{-5}[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{DQOH}_2\text{O}_2 ;$$

$$\text{DQOm} = \text{DQO medida no teste.}$$

Uma forma de evitar essa interferência do H_2O_2 é a eliminação desse residual utilizando a enzima catalase de fígado bovino 1%. Contudo, o laboratório (Labosan), ainda não conseguiu adquirir este produto por problemas com os representantes.

i) Estudo da Configuração do reator

O fotoreator pode ser operado em sistema de batelada ou fluxo contínuo, sendo que o sistema de batelada pode ainda ser dividido em sistema com e sem recirculação.

Os testes em batelada com recirculação foram realizados com um volume de recirculação total de lixiviado de 1000 mL, tempo de recirculação máxima de 5 horas e em 3 vazões distintas: mínima ($1L h^{-1}$), média ($1,5 L h^{-1}$) e máxima ($3L h^{-1}$).

O tempo de exposição da solução a radiação correspondente a cada vazão estudada, foi determinado a partir da Equação 3.5, adaptada de Polezi e Guimarães (2003):

$$Tr = Trec * (Vr/ V_{tot}) - (Q*Trec/Vr) \quad \text{(Equação 3.5)}$$

Onde;

Tr = tempo de exposição (min);

Trec= tempo de recirculação (min);

Q = vazão (L/min);

Vr = o volume útil do reator (L);

V_{tot} = volume total da solução (L).

A batelada sem recirculação foi realizada no tempo de exposição de 60 e 120 minutos, em duplicata. Neste ensaio, o reator foi totalmente preenchido (≈ 500 mL) e as amostras foram coletadas antes e após o término de cada ensaio.

O ensaio em fluxo contínuo ascendente foi realizado em triplicata com tempo de funcionamento de 8 horas/dia. O tempo de exposição à luz ultravioleta adotado foi de 2 horas, sendo coletadas duas amostras do lixiviado tratado em cada ensaio.

Todos os ensaios quanto a configuração, em batelada ou em fluxo contínuo ascendente, foram realizados com a concentração de H_2O_2 de 1% (m/v), que corresponde $0,29$ mol/L, pH 9 (natural da amostra) e potência máxima (105 watts – 253,7nm).

ii) Efeito da concentração inicial de H_2O_2

Foram realizados experimentos em batelada com e sem recirculação da solução e, não houve adição periódica de H_2O_2 . As concentrações iniciais de H_2O_2 avaliadas foram: 0,1%, 0,5% e 1% m/v, as quais foram adicionadas em 1000 mL de solução de lixiviado e tempo de reação de 3 horas nos experimentos de batelada com recirculação, com retiradas de alíquotas do lixiviado a cada hora. Para o sistema de batelada sem recirculação foram testadas as mesmas concentrações de H_2O_2 , volume de solução de 500 mL e o tempo de reação foi de 2 horas.

iii) Efeito do pH

Foram realizados testes em duplicata de uma faixa de pH, com o intuito de verificar qual o melhor pH para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, pois na literatura alguns autores sugerem um ajuste do pH para faixa ácida. O lixiviado foi previamente acidificado com HCl nos valores de pH 1, 3, 5, 7 e 9, em sistema de batelada com recirculação, volume de solução de 1000 mL, tempo de reação de 2 horas e concentração inicial de H_2O_2 de 1% (m/v).

iv) Efeito da Potência da lâmpada UV

Para definir qual seria a melhor potência adequada que garantisse a radiação UV necessária para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foram realizados experimentos em duplicata, em sistema de batelada com recirculação, para as potências de 30, 60 e 105 watts. O volume de solução foi de 1000 mL, pH 7, tempo de reação de 2 horas e concentração inicial de H_2O_2 de 1% (m/v).

3.3.3. Processos Oxidativos Avançados (POA) com radiação solar

A instalação piloto localizou-se no telhado do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Portugal, sendo composta por coletores parabólicos de área total igual a $4,6 \text{ m}^2$, 2 reservatórios (55 e 100 L), 2 bombas de recirculação (20 L min^{-1}), tubos conectores, tanque de sedimentação e reator biológico (Figura 3.12).



Figura 3.12: Coletores solares instalados no DEQ – FEUP-Portugal.

O coletor solar foi constituído por quatro unidades (CPC), cada uma com 1,15 m² de área iluminada, cinco tubos de borossilicato (Schott-Duran type 3.3, Alemanha, “cut-off” a 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento 1500 mm e espessura 1.8 mm), conectados por junções plásticas e inclinado a 41°, que é a latitude do local. A instalação piloto pode ser operada utilizando a área total dos coletores (4,6 m²) ou parcialmente, usando 2,3 m². Esta situação permite que dois ensaios sejam realizados simultaneamente, sob as mesmas condições de radiação solar. O sistema foi operado em modo de batelada com recirculação.

A intensidade da radiação solar UV foi medida por um radiômetro (ACADUS 85-PLS) montado na instalação e com o mesmo ângulo de inclinação, fornecendo dados em termos de radiação UV incidente por unidade de área (W_{UV}/m²). A Equação 3.6 permite obter a quantidade de energia UV acumulada que é recebida por qualquer superfície que se encontra na mesma posição em relação ao sol, por unidade de volume de água dentro do reator, num determinado intervalo de tempo.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} ; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{(Equação 3.6)}$$

Onde:

Δt : intervalo de tempo;

t_n : tempo correspondente à amostra_n;

V_t : volume total do reator;

A_r : área iluminada;

$\overline{UV}_{G,n}$: média da radiação solar UV medida durante o período Δt_n .

a) *Operação do Fotorreator Solar*

A operação da instalação piloto foi realizada de acordo com o processo estudado, conforme Tabela 3.17.

Tabela 3.17: Tipos de processos e período estudados na instalação piloto da FEUP.

Processo	Sistema	Período
Homogêneos	Foto-fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	28/05/09 a 01/07/09
	Foto-fenton seguido de um reator biológico anóxico	6/08/09 a 26/08/09
	UV/H ₂ O ₂	18/08/09 a 31/08/09
Heterogêneos	UV/TiO ₂	25/06/09 a 17/07/09
	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	23/07/09 a 31/07/09

Nos processos de fotocálise solar homogênea e heterogênea, com o lixiviado de Porto-PT, as amostras foram previamente filtradas em filtros de Nylon 0,2 µm (Millex) e para análises de espectro UV/Vis (200-700 nm), compostos aromáticos (254 nm), e demais análises descritas na Tabela 3.18 foi utilizado um espectrofotômetro Unicam, modelo Helios α. O pH e a temperatura foram monitorados ao longo dos ensaios utilizando um medidor multiparâmetro (Hanna Instrument, modelo 9828). Para determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) utilizou-se um analisador TC-TOC da Shimadzu, modelo 5000A, calibrado com solução-padrão de ftalato de potássio.

Tabela 3.18: Parâmetros e seus respectivos métodos realizados na fotocálise solar.

Parâmetros	Método
Ferro Total	Fenantrolina (ISO 6332)
Peróxido de Hidrogênio	Metavanadato de amônio
Polifenóis	Folin-Ciocalteau (mg/L de ácido cafeíco)
DQO	5220 D do Standard Methods e kits Merck [®] Spectroquant
Sulfatos, nitritos, nitratos e cloretos	cromatografia iônica - Dionex, modelo DX-600
Nitrogênio Total e Amoniacal	kits Merck [®] Spectroquant

3.3.3.1. Processo Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$)

No processo foto-Fenton inicialmente foi estudada a cinética de reação para 4 concentrações diferentes de ferro. Posteriormente, realizou-se o estudo do ponto de biodegradabilidade do lixiviado, ou seja, a partir de que momento o lixiviado reduzia sua recalcitrância e tornava-se novamente viável para um pós-tratamento por processo biológico. Por fim, foi realizado o estudo do processo foto-Fenton nessas condições previamente definidas, seguido de um reator anóxico.

❖ *Estudo da concentração de ferro: 20, 40, 60 e 80 mgFe⁺² L⁻¹*

No estudo da concentração de ferro utilizou-se apenas metade do coletor (2,3m²) e o volume de 50 litros de lixiviado. Inicialmente, os coletores estavam cobertos e realizou-se a homogeneização do efluente, recirculando-o pelos tubos. Após 15 minutos de recirculação, retirou-se uma amostra para caracterizar o efluente (amostra 1). Com o intuito de evitar a precipitação do ferro, adicionou-se, aproximadamente, 2 mL L⁻¹ de H₂SO₄ (98% de pureza, Panreac) até baixar o pH para 2,6-2,9. Após 15 minutos, outra amostra foi retirada para confirmação do pH (amostra 2). Posteriormente, adicionou-se sulfato de ferro hepta hidratado (FeSO₄·7H₂O Panreac) na quantidade correspondente à concentração de ferro desejada (20, 40, 60 or 80 mg Fe⁺² L⁻¹) e, após 15 minutos de recirculação retirou-se uma nova amostra (amostra 3). Em seguida, foi adicionado H₂O₂ (30% p/v - Panreac) de modo a se obter uma concentração entre 300 a 500 mg L⁻¹, sendo o processo foto-Fenton iniciado após os coletores terem sido descobertos.

O objetivo deste estudo foi a determinação da cinética da reação, sendo mantida a concentração de H₂O₂ na faixa de 300-500 mg L⁻¹, de modo a garanti-lo em excesso, evitando que o mesmo fosse um fator limitante para a reação. Por fim, várias amostras foram retiradas durante o experimento, de modo a avaliar o processo de degradação de acordo com as análises descritas na Tabela 3.18.

Na Figura 3.13 mostra-se o fluxograma desse estudo.

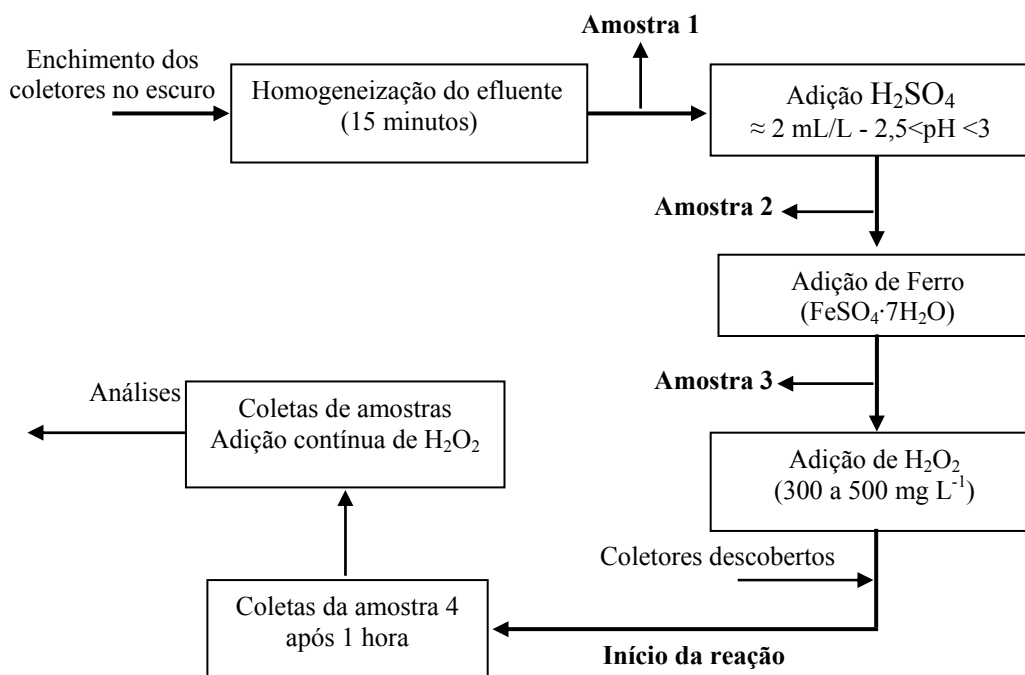


Figura 3.13: Fluxograma do procedimento experimental na Instalação piloto.

❖ *Determinação do ponto ótimo da biodegradabilidade*

O estudo para determinação do ponto ótimo de biodegradabilidade foi realizado após a avaliação da cinética de cada reação. O volume e a área de coletor utilizado foram os mesmos do estudo da concentração de ferro. As etapas do experimento também seguiram o fluxograma da Figura 3.13, exceto a quantidade de H_2O_2 , pois as quantidades foram adicionadas de acordo com a cinética escolhida e não houve excesso de H_2O_2 , visto que, o objetivo foi obter um efluente sem H_2O_2 para não comprometer a sua qualidade final para o processo biológico posterior.

Para determinação do ponto ótimo da biodegradabilidade do lixiviado além das análises descritas na Tabela 3.18, também foram realizados os testes de Respirimetria e Zahn-Wellens.

❖ *Teste de Respirimetria*

A avaliação da biodegradabilidade foi determinada através do consumo de oxigênio dissolvido utilizando um medidor da YSI Incorporated (modelo 5300) e um banho termoestático da YSI Incorporated (modelo 5301 B) (Figura 3.14).



Figura 3.14: Equipamento do teste de respirometria.

Na célula do medidor adicionaram-se 5 ml de amostra, saturou-se de oxigênio com um insuflador de ar, e calibrou-se o aparelho para 100%. Em seguida adicionou-se 1 ml de inóculo e introduziu-se a sonda de oxigênio, medindo-se percentagem de oxigênio, a cada minuto, durante trinta minutos.

O lodo ativado utilizado como inóculo foi proveniente do sistema de Lodos Ativados do próprio aterro em estudo, ao qual se adicionaram nutrientes minerais (tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, e cloreto férrico). Foi preparado um branco, com água destilada, inóculo e solução mista de ânions (cloretos, sulfatos e nitratos), os quais são normalmente interferentes. Os valores obtidos para a taxa de consumo de oxigênio em cada amostra foram calculados, com base na concentração média de cloretos no lixiviado, neste caso foi adotado 3.000 mg L^{-1} , utilizando a Equação 3.7.

$$X = \frac{\%OD * 7,96}{100} \quad \text{(Equação 3.7)}$$

Onde:

X: quantidade de oxigênio

%OD: taxa de oxigênio consumido medido a cada minuto

❖ *Teste de Zahn-Wellens*

O teste de Zahn-Wellens, foi utilizado para avaliar a biodegradabilidade das amostras parcialmente oxidadas pelo processo foto-Fenton, de acordo com as orientações da OECD-301(1992). Num frasco de vidro de 250 mL, adicionou-se lodo ativado proveniente da Estação de tratamento de Água Residuária (ETAR) do Freixo, localizada na cidade de Porto. Em seguida foram colocados os nutrientes minerais (tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, e cloreto férrico) e, 240 mL de cada amostra pré-tratada por foto-Fenton, como fonte de carbono. Os frascos foram mantidos no escuro, sob constante agitação e arejamento, a 25° C, durante 28 dias, Figura 3.15. Paralelamente, um branco com água destilada e um controle de glicose foram analisados nas mesmas condições. Em todas as amostras o pH foi mantido entre 6,5-7,5. Em dias pré-determinados alíquotas dos frascos foram retiradas, filtradas e analisadas quanto ao COD.



Figura 3.15: Câmara do teste de Zahn-Wellens.

A percentagem de biodegradabilidade para cada amostra e respectivo intervalo de tempo foi calculada com base na Equação 3.8. Se a percentagem de biodegradabilidade atingir 70%, considera-se a amostra biodegradável (OECD, 1992).

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad \text{(Equação 3.8)}$$

Onde:

D_t : degradação no tempo t (%);

C_A : concentração do COD_{amostra} após 3 horas e 30 minutos de incubação (mg L^{-1});

C_t : concentração do COD_{amostra} no tempo t (mg L^{-1});

C_{BA} : concentração do COD_{branco} após 3 horas e 30 minutos de incubação (mg L^{-1});

C_B : concentração do COD_{branco} no tempo t (mg L^{-1}).

3.3.3.2. Processo Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe$) e reator anóxico

Após a definição da concentração ótima de ferro, da energia solar necessária e o ponto em que o lixiviado torna-se biodegradável, foi realizado um experimento foto-fenton seguido do processo biológico anóxico.

O reator biológico anóxico de crescimento aderido (Figura 3.16) possuía volume aproximado de 50 litros, o qual foi inoculado com 70 litros de lodo ativado da Estação de Tratamento de Efluente de Freixo.

O lodo ficou armazenado em um reservatório plástico para recirculação, por aproximadamente 15 dias, para aderência e crescimento dos microrganismos no meio suporte constituído de esferas plásticas de propileno (Figura 3.17). Durante esse período, inicialmente foram adicionados sete litros de lixiviado bruto e depois de 48-48h foi adicionado 1000 mgC L^{-1} como fonte de carbono (Glicose), sendo que na última semana a glicose foi substituída por metanol na mesma concentração. Também foi controlada a relação carbono-nitrogênio (C/N), a qual deve ser na proporção 3:1, adicionando-se aproximadamente 350 g N L^{-1} (NaNO_3).

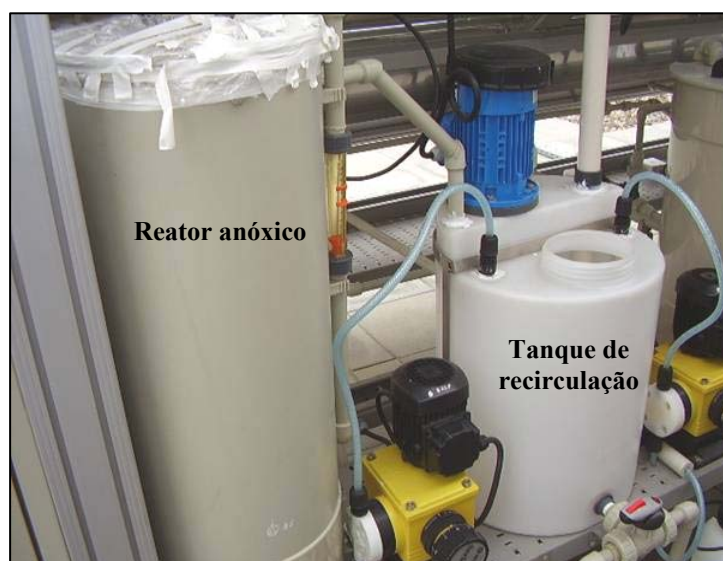


Figura 3.16: Reator anóxico e tanque de recirculação.



Figura 3.17: Esferas de propileno utilizada no enchimento do reator anóxico.

Cerca de 70 litros do lixiviado foto-tratado foi transferido para o tanque de sedimentação, onde foi neutralizado com NaOH e, em seguida, recirculado para o reator anóxico. Este experimento durou 15 dias, sendo o mesmo monitorado a partir dos seguintes parâmetros: carbono orgânico dissolvido (COD), pH, temperatura, nitratos, nitritos, sulfatos e fosfatos.

3.3.3.3. *UV/H₂O₂*

Neste experimento foram utilizados 35 litros de lixiviado e as etapas também seguiram o fluxograma da Figura 3.13, exceto a etapa de adição de ferro. As análises foram de acordo com a Tabela 3.18.

3.3.3.4. *UV/TiO₂*

Os testes com TiO₂ foram realizados com 35 litros de lixiviado e pH natural da amostra (pH 7,5-8,0). Após 15 minutos de homogeneização foi coletada a amostra 1 e, em seguida, foi adicionado TiO₂ (200 mg L⁻¹), sendo após 15 minutos coletada a amostra 2. Então os coletores foram descobertos e o processo fotocatalítico foi iniciado, com coleta de amostras diariamente para as seguintes análises: pH, Abs 254 nm e COD, conforme Tabela 3.18.

Com base na literatura foi realizado um experimento com UV/TiO₂ e ajuste do pH do lixiviado para pH 5 usando H₂SO₄ (Panreac, 98% pureza). O procedimento foi semelhante ao experimento sem o ajuste de pH.

3.3.3.5. UV/H₂O₂/TiO₂

No experimento UV/H₂O₂/TiO₂, o procedimento foi o mesmo, sendo o H₂O₂ (30% p/v) adicionado simultaneamente com o início da reação (coletores descobertos) e mantido, durante o processo, entre 200-500 mg L⁻¹.

3.4. Avaliação da eficiência dos pós-tratamentos à redução dos compostos recalcitrantes

Após o monitoramento dos experimentos biológicos e oxidativos avançados realizou-se uma avaliação da eficiência dos reatores aeróbios e do processo oxidativo avançados com lâmpadas UV e luz solar, quanto à redução dos compostos aromáticos, organoclorados e dos ésteres ftalatos, conforme o desenvolvimento analítico descrito no **item 3.2.**

A eficiência foi determinada pela redução dos compostos através da curva de calibração (método do padrão externo) ou pela redução da área dos picos desses compostos no efluente final dos experimentos.

Para os hormônios, as etapas de condicionamento do cartucho C-18 e a extração (SPE) seguiram o procedimento descrito no **item 3.2.3.d.** Mas, a etapa de derivatização foi diferente, pois utilizou-se o reagente silanizante (BSTFA) e as condições cromatográficas para identificação por GC/MS, foram adaptadas com base nos testes realizados para GC/FID no Labosan (*PESSOA et al. 2010*).

Foi também realizada uma avaliação qualitativa do lixiviado de entrada e de saída dos experimentos. Para isso as amostras foram preparadas, derivatizadas com reagente BSTFA. Em seguida, foram injetadas conforme condições descritas na Tabela 3.19 (*SILVA et al. em submissão*). Essa avaliação foi feita com base na biblioteca NIST05.LIB do GC/MS, sendo identificados os compostos que apresentaram o percentual confiável de similaridade igual ou superior a 90%.

O fluxograma das etapas de preparação do lixiviado para sua identificação por GC/FID e GC/MS esta descrito na Figura 3.18.

O lixiviado também foi avaliado, qualitativamente, com base nos espectros de absorção, no espectrofotômetro UV/VIS, marca Thermo – Nicolet evolution 100. A varredura consistiu na produção dos espectros na faixa de 190 a 700 nm e comparando-os entre os espectros do lixiviado inicial e final de cada experimentos.

Tabela 3.19: Parâmetros e condições do GC/MS.

Parâmetros	Condições
	HormfarmMS.qgm
Modo de ionização	EI
Modo aquisição de dados	SCAN
Temperatura Injetor (°C)	280
Temperatura inicial coluna (°C)	80
Temperatura da fonte ions (°C)	200
Temperatura da interfase (°C)	290
Tempo de corte do solvente	3 min
Relação m/z inicial	40
Relação m/z final	460
Rampa de aquecimento da coluna (°C/min)	80°C Tx: 30°C/min à 120°C Rampa 1:10°C/min à 280° C (4min) Rampa 2:10° C/min à 300° C(1min)
Modo de injeção	Split (1:50)
Gás de arraste	Hélio 1,93 mL/min
Pressão (kPa/min)	130
Tempo total	23.25 min

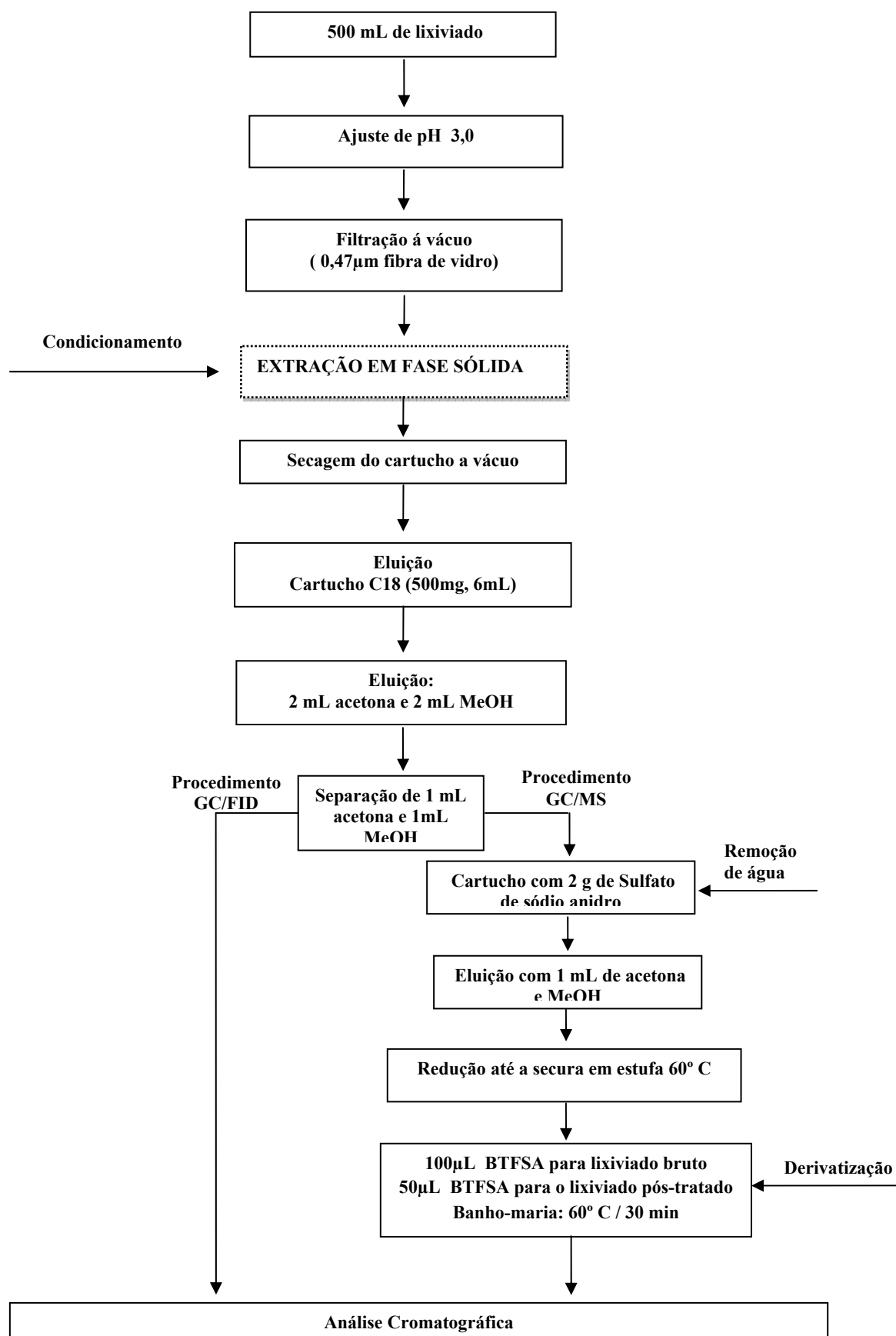


Figura 3.18: Fluxograma de preparação da amostra e extração SPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados conforme as etapas (I, II e III) descritas na metodologia (Capítulo 3). A etapa I correspondeu à caracterização do lixiviado. Na etapa II desenvolveu-se a metodologia analítica e, a etapa III abrangeu o estudo dos experimentos biológicos e de processos oxidativos avançados de pós-tratamento, a qual foi dividida em 4 fases.

4.1. Caracterização do lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC, nos períodos de estiagem e chuva.

A caracterização do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) no sistema de lagoas de estabilização (ASMOC) abrangeu os parâmetros físico-químicos, elementos inorgânicos e metais pesados. Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos durante os dois períodos de coletas, ou seja, estiagem (segundo semestre 2007) e chuvoso (primeiro semestre 2008), bem como a relação quanto ao atendimento do lixiviado tratado pelas lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC às normas ambientais.

4.1.1 Parâmetros Físico-químicos

Nas tabelas F.1 e F.2 do **APÊNDICE F** são mostrados os valores mínimos, máximos, médios e desvio-padrão do lixiviado_AF e lixiviado_EF (estatística descritiva).

❖ pH e Temperatura

O pH indica indiretamente a fase de decomposição de um aterro sanitário. De acordo com os dados obtidos durante a caracterização, o pH do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF), encontraram-se na faixa alcalina, independente se o período era de estiagem ou chuvoso (**Apêndice F**). Os valores médios de pH, do lixiviado_AF e EF, foram na estiagem de $8,2 \pm 0,2$ e $8,6 \pm 0,6$, respectivamente, e, no período de chuva foram de $8,2 \pm 0,3$ e $9,2 \pm 0,5$, respectivamente. Verificou-se que, não houve variabilidade em termos de valores médios do pH, tanto em relação ao período de coleta do lixiviado, quanto entre o lixiviado bruto e tratado pelas lagoas.

Os valores médios encontrados no lixiviado do aterro sanitário ASMOC estão em conformidade com Silva *et al.* (2007); Souto; Povinelli (2007). Silva *et al.* (2007) encontraram

pH médio de 8,25 para o lixiviado bruto do Aterro de Biguaçu-SC, enquanto que, Souto; Povinelli (2007) a partir de um compilação dos dados de 25 aterros sanitários, localizados em 9 estados brasileiros, constataram que 78% dos lixiviados apresentaram características alcalinas, com valores superiores a 7,2.

Ressalta-se que a elevação do pH em lagoas facultativas, para valores maiores que 8, em decorrência da atividade fotossintética das algas, tanto produz efeitos benéficos, como a precipitação de certos compostos como: fosfato de cálcio, metálicos, quanto efeitos adversos como a maior predominância do nitrogênio amoniacal na forma de NH_3 , tóxico para alguns macro-invertebrados, peixes e inibidor da fotossíntese e do crescimento de várias espécies de algas (UEHARA, 1989).

A coloração esverdeada acentuada em uma lagoa facultativa é normalmente um indicativo de pH alcalino, o que foi constatado em campo, em algumas coletas (Figura 4.1). Esta característica possivelmente foi mantida, ou seja, pH superior a 8 devido a intensa atividade fotossintética das algas favorecida pelas condições climáticas da região.



Figura 4.1: Lagoa facultativa do aterro sanitário ASMOC (16/01/2008).

De acordo com Uehara (1989) existem fatores não controláveis e controláveis que afetam o funcionamento das lagoas facultativas, em que estas necessitam de um ambiente ligeiramente alcalino para melhor desempenho do processo, e a temperatura conjuntamente com a radiação solar afetam tanto a velocidade da fotossíntese quanto o metabolismo das bactérias, pois à medida que a temperatura cai ocorre decréscimo da atividade biológica.

As condições climáticas da região nordeste do Brasil registram normalmente, temperatura superior a 26°C, que são temperaturas bem superiores se comparados com outras regiões brasileiras ou países. Por exemplo, Cintra, Hamada e Castilho Filho (2002) verificaram em seus estudos, entre julho e dezembro de 2000, que o lixiviado bruto do aterro controlado de Bauru-SP apresentou uma temperatura média de 23,5°C. Salem *et al.* (2008) encontraram na Argélia, no período de março-agosto de 2006, uma temperatura média para o lixiviado bruto e após sedimentação, de 20,5°C e 19,5°C, respectivamente. Resguardando as diferenças geográficas, é possível comprovar a elevada temperatura média, nesses mesmos períodos, para o lixiviado do aterro sanitário ASMOC em Caucaia – CE.

❖ DBO₅ e DQO

Em termos de DBO₅ os valores do lixiviado_AF e do lixiviado_EF foram semelhantes (Figura 4.2). Os valores de DBO₅ do lixiviado_EF foram, em média, na estiagem e chuva, respectivamente, 8 e 5 vezes superiores aos limites da resolução 154/02 da SEMACE de 60 mg/L para fração solúvel.

No período de estiagem, a falta de contribuição das chuvas para escoamento dos compostos solúveis presentes nos resíduos da célula de operação associada à elevada evaporação que reduziu a umidade da massa de resíduos, contribuíram inicialmente para a alta concentração de compostos no lixiviado_AF.

Destacam-se neste mesmo período, a quarta e a quinta coleta do lixiviado_EF, em que houve comportamento diferenciado. Na quarta coleta, a DBO₅ do lixiviado_EF foi superior à do lixiviado_AF, provavelmente decorrente da influência de fatores climáticos, que favoreceram a atividade fotossintética das algas e sua proliferação, ou seja, DBO algal. Ocorreu um aumento da concentração de DBO₅ do lixiviado_AF, na quinta coleta, provavelmente devido o funcionamento de todas as bombas de coleta do lixiviado, pois até esta coleta nem todo o sistema de coleta do lixiviado das células para a estação de tratamento estava em operação.

Quando se iniciou o período de chuvas ocorreu um pico de DBO no lixiviado afluente e efluente devido ao intenso escoamento dos compostos; com o aumento da frequência das chuvas.

Entre os meses de fevereiro e março de 2008 (coletas 9 e 10), o fator de diluição prevaleceu, assim houve influência no comportamento do lixiviado, em que foi observado um decréscimo nos valores de DBO₅ tanto do lixiviado_AF, quanto do lixiviado_EF.

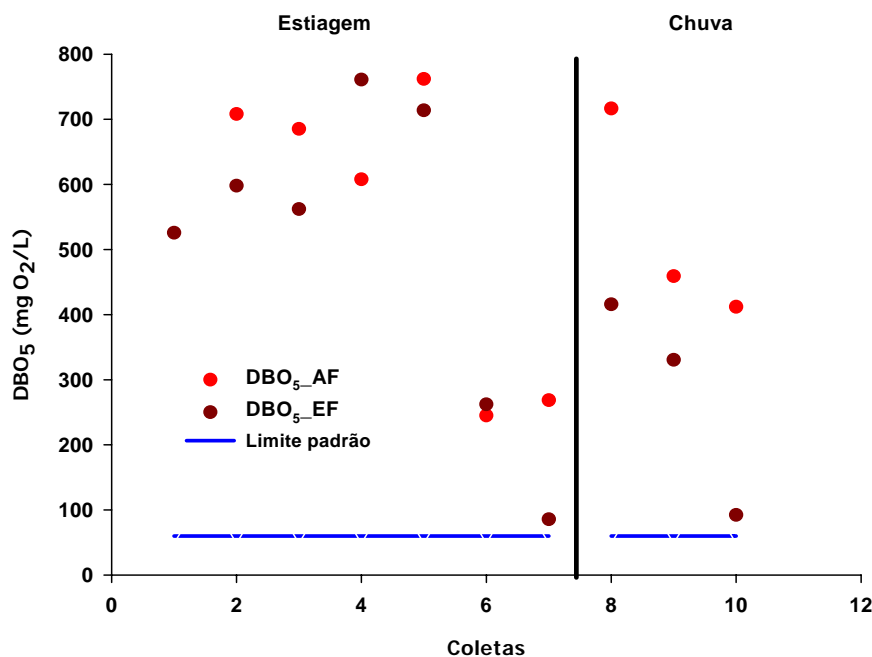


Figura 4.2: Comportamento do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) em termos de DBO₅ do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

Em termos de DQO, o lixiviado_EF foi, em média, na estiagem e na chuva, respectivamente, 5 e 17 vezes mais poluente em relação aos padrões ambientais (Portaria 154/02 – SEMACE) definido de 200 mg/L para DQO filtrada (Figura 4.3).

A DQO filtrada (solúvel) correspondeu a 80% da DQO total do lixiviado_AF, enquanto que, para o lixiviado_EF, ela representou 85% da DQO total. Conseqüentemente, ambos os percentuais indicaram que a maior parte dos compostos estava na sua forma solúvel, sendo que a parcela não filtrada teve um acréscimo no período de chuva, proveniente do maior carreamento de compostos em suspensão.

Os baixos valores de DQO no período de estiagem, para o lixiviado_AF, possivelmente ocorreram por falta de carreamento de compostos presentes nas células de resíduos. Os baixos valores da DQO do lixiviado_EF ao sistema de lagoas poderiam indicar uma razoável eficiência do sistema, mas ressalta-se que essa interpretação é errônea, pois, o lixiviado encontrava-se armazenado e sem fluxo há aproximadamente três meses. Esse fato ocorre devido à ausência de chuvas (redução da vazão de entrada do lixiviado), ao aumento da evaporação da superfície líquida das lagoas, ou super-dimensionamento do sistema. Durante o período de chuva, a vazão estimada do lixiviado é em torno de 50 litros/minuto, enquanto no período de seca esta vazão chega a ser nula em alguns dias. Assim, a eficiência de um sistema

de tratamento é um parâmetro que deve ser analisado em um processo de fluxo contínuo, o que não ocorreu durante o período de estudo entre a estiagem e chuva..

Com o início das chuvas, observou-se que a DQO do *lixiviado_EF* foi superior ao *lixiviado_AF*, indicando que o fluxo contínuo entre as lagoas havia sido retomado e, assim, ocorreu o carreamento de compostos orgânicos e inorgânicos e, subseqüentemente, o aumento na DQO (Figura 4.3).

O período de chuvas não é contínuo, porém é intenso. Assim, as concentrações de DQO foram oscilatórias. Em relação à DQO do *lixiviado_EF*, ainda foi possível observar que, o fator de diluição contribuiu para melhor desempenho das lagoas e, por conseguinte, houve uma redução nas concentrações finais do referido efluente quando comparado com o *lixiviado_AF*.

Observou-se que houve uma diferença no comportamento entre a DBO e DQO, o a qual pode ser justificada pela representação de cada parâmetro, pois a DQO representar indiretamente os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no *lixiviado*, enquanto a DBO apenas os compostos orgânicos degradados biologicamente.

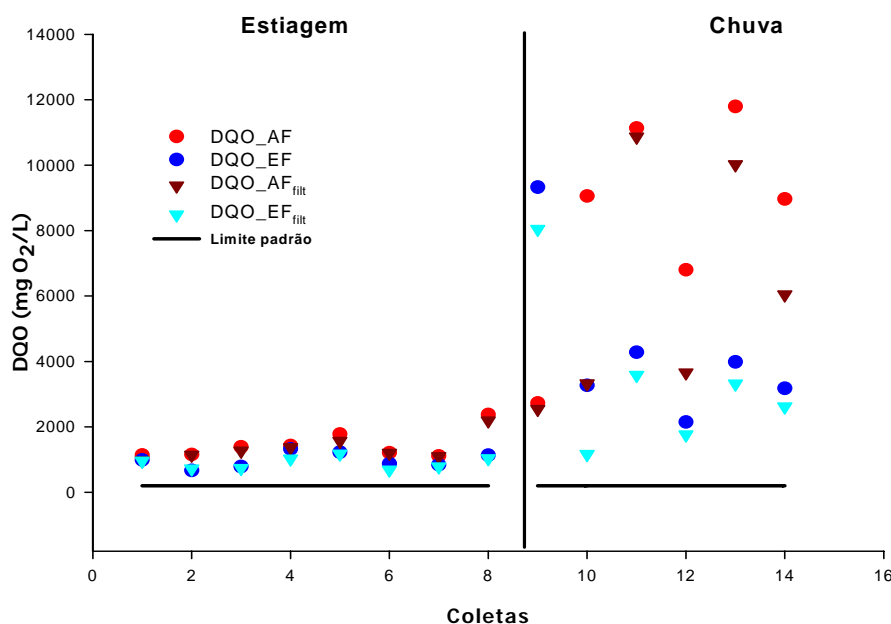


Figura 4.3: Comportamento do *lixiviado* bruto (AF) e tratado (EF) em termos de DQO, do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

A influência dos fatores climáticos, também foi avaliada por Lôbo *et al.* (2006), na análise da qualidade dos efluentes brutos do aterro metropolitano de João Pessoa (PB) e do aterro controlado da Muribeca (região metropolitana de Recife), no período de janeiro 2004 a julho de 2005. Os autores constataram que no período prolongado de baixas precipitações

ocorrem reduções dos parâmetros de DBO_5 e DQO devido à redução na quantidade de material arrastado da massa de lixo, sendo que no aterro da Muribeca, a DBO_5 foi mais sensível à influência da precipitação do que a DQO.

Salem *et al.* (2008) analisaram o potencial poluidor do lixiviado bruto e encontraram uma DBO_5 de 980 mg L^{-1} e DQO 3792 mg L^{-1} , sendo os valores do lixiviado final, após etapa de sedimentação de 900 mg L^{-1} para DBO_5 e, 3552 mg L^{-1} para DQO. Desta forma foi possível concluir que, em virtude das diferentes características dos resíduos, idade do aterro sanitário, fatores climáticos, sociais e econômicos, não houve a possibilidade de se adotar um valor padrão para o lixiviado bruto ou tratado. Entretanto, Tchobanoglous, Theisen e Vigili (1993) citam que os aterros sanitários com mais de 10 anos, como é o caso do aterro sanitário ASMOC apresentam DBO_5 entre $100\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ e DQO de $100\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$. Considerando esta informação verifica-se que os valores encontrados para o lixiviado bruto ainda estão superiores em comparação com a faixa de variação citada pelos autores. Esse fato poderá ser decorrente do aterro sanitário ASMOC ainda encontrar-se em funcionamento, recebendo diariamente mais de 3.000 toneladas de resíduos novos, e que no final, o lixiviado será uma mistura com compostos de resíduos novos e antigos.

❖ Relação DBO_5/DQO

Os valores médios obtidos para relação de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) do lixiviado bruto e tratado foram de 0,30 e 0,40, respectivamente. Esses valores são característicos de aterros novos (0,4-0,8), em que os resíduos estão em fase ácida de decomposição e também apresentam elevadas concentrações de DBO_5 e DQO. Porém, apesar dos valores terem sido próximo aos valores de um aterro novo, o Aterro Sanitário Metropolitano Oeste - Caucaia, encontra-se em funcionamento há mais de 10 anos, ou seja, caracteriza-se como um aterro antigo.

Na Figura 4.4 é apresentada a relação DBO_5/DQO do período estudado, sendo possível verificar que no início da caracterização (estiagem) a biodegradabilidade do lixiviado bruto (AF) era menor que o lixiviado tratado (EF), ou seja, menos biodegradável estava o efluente na entrada do sistema de tratamento. Possivelmente essa situação foi decorrente da falta de carreamento de compostos orgânicos no lixiviado bruto, enquanto que no lixiviado tratado (EF) a lagoa facultativa ainda tinha matéria orgânica suficiente. Entretanto, com o tempo e com a influência da elevada evaporação da massa líquida, a biodegradabilidade do lixiviado_EF diminuiu consideravelmente.

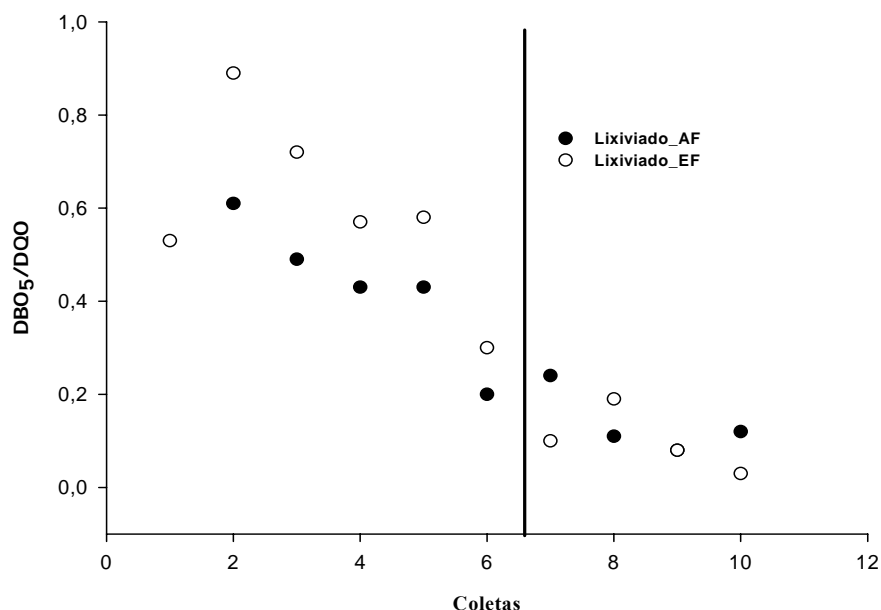


Figura 4.4: Biodegradabilidade do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

Rocha (2005) analisou durante intensa precipitação pluviométrica, o desempenho de um sistema de lagoas de estabilização para tratamento do lixiviado do aterro controlado da Muribeca, na Região Metropolitana de Recife. A referida autora constatou que nesse período não houve correlação da precipitação com a biodegradabilidade do lixiviado, sendo a relação DBO₅/DQO obtida de 0,26 e 0,34, para o lixiviado de entrada e saída, respectivamente. Tais valores caracterizam tanto o efluente bruto quanto o tratado, medianamente ou de difícil biodegradabilidade.

Cintra, Hamada e Castilho Filho (2002) caracterizaram no período de julho a dezembro de 2000, o lixiviado bruto do aterro controlado de Bauru e concluíram que, quanto mais tempo o lixiviado era armazenado, menor era a relação de biodegradabilidade. Se forem resguardadas as diferenças de procedimentos deste trabalho em relação aos autores acima citados, verificou-se que, neste estudo, não somente os processos químicos e biológicos influenciaram nos resultados do lixiviado_EF, mas também, as condições climáticas, principalmente a evaporação no período de estiagem, o processo fotossintético das algas e o aumento na concentração de outros compostos, como cloretos.

Mahler, Ferreira e Gunter. (2005) sintetizaram os dados de 6 aterros sanitários em diferentes regiões brasileiras e verificaram que a faixa de variação da DBO₅/DQO foi entre 0,04–0,38 para lixiviados brutos. Sendo assim, o valor médio encontrado neste trabalho ficou dentro da faixa determinada para alguns aterros sanitários brasileiros.

❖ Série de Sólidos

Os sólidos totais (ST) tiveram pequena variação em termos de valores médios, em relação ao *lixiviado_AF* e *lixiviado_EF*, nos dois períodos estudados. A fração dos sólidos que é volátil (STV), a qual representa uma estimativa da matéria orgânica, foi baixa, com percentuais médios de aproximadamente 20%. O restante da fração dos ST correspondeu aos sólidos totais fixos (STF), em média 80% dos ST, conforme Figura 4.5.

Observou-se também que a maior parcela dos STF encontrava-se na forma dissolvida. Tanto no *lixiviado bruto* quanto no *tratado*, os sólidos dissolvidos totais (SDT) corresponderam, aproximadamente, a 98% dos sólidos totais fixos.

A resolução 154/02 da SEMACE estabelece limites para os sólidos em suspensão totais (SST) de 100 mg L^{-1} para os efluentes industriais, e 50 mg L^{-1} para os efluentes predominantemente domésticos. A mesma resolução ainda estabelece o limite de 150 mg L^{-1} para efluentes provenientes de sistemas de lagoas de estabilização.

Com base nesses padrões constatou-se que, mesmo com o percentual baixíssimo da fração de sólidos suspensos (SS) no *lixiviado_EF*, aproximadamente 2%, os valores médios na estiagem ($177 \pm 67,4 \text{ mg L}^{-1}$) e na chuva ($284,3 \pm 141,7 \text{ mg L}^{-1}$) ficaram acima dos limites estabelecidos para efluentes industriais (100 mg L^{-1}), e dos limites determinados para efluentes oriundos de sistemas de lagoas de estabilização (150 mg L^{-1}).

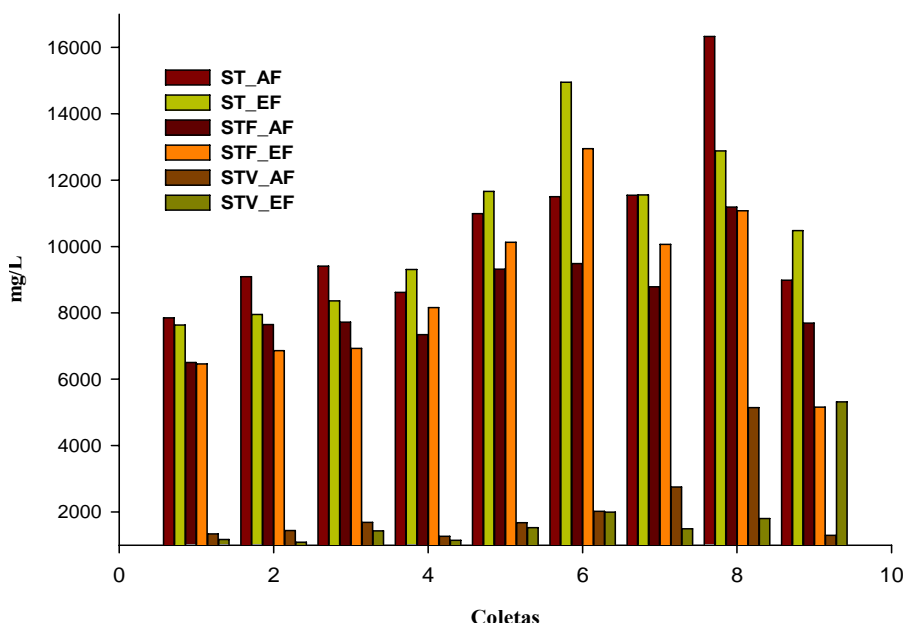


Figura 4.5: Sólidos Totais, Fixos e Voláteis do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

❖ Nutrientes: Compostos de nitrogênio e fósforo

De acordo com a resolução Conama 397/08, o padrão para lançamento de efluentes para nitrogênio amoniacal total é de 20 mg N L^{-1} , entretanto, a Portaria 154/02 da SEMACE define 5 mg N L^{-1} . Esse valor da SEMACE é tanto para o lançamento de efluentes oriundos de sistema de tratamento particular da própria indústria, quanto para os efluentes de lagoas de estabilização. O valor médio para amônia do lixiviado_EF foi de aproximadamente $42 \text{ mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$, independente se o período foi de estiagem ou chuva (APENDICE F). Esse valor convertido em $\text{NH}_3\text{-N}$ correspondeu a $35 \text{ mg NH}_3\text{-N/L}$, que foi superior aos limites estabelecidos pelas normas ambientais, em particular a Portaria 154/02 da SEMACE.

As concentrações de amônia para o lixiviado_EF, em comparação com o lixiviado_AF foram bem menores e os valores mais próximos do limite-padrão da SEMACE foram obtidos na época das chuvas e pH acima de 8 (Figura 4.6).

De acordo com Piveli e Kato (2005) atender ao padrão de emissão da Resolução CONAMA 357/05 para amônia total (20 mg L^{-1}), pode ser tarefa difícil para os sistemas de tratamento por lagoas de estabilização ou por processos anaeróbios, mesmo que complementados por processos físico-químicos, considerando o tratamento de efluentes domésticos. Se considerarmos efluentes industriais e lixiviados de aterros sanitários, essa condição é ainda mais difícil de ser atendida.

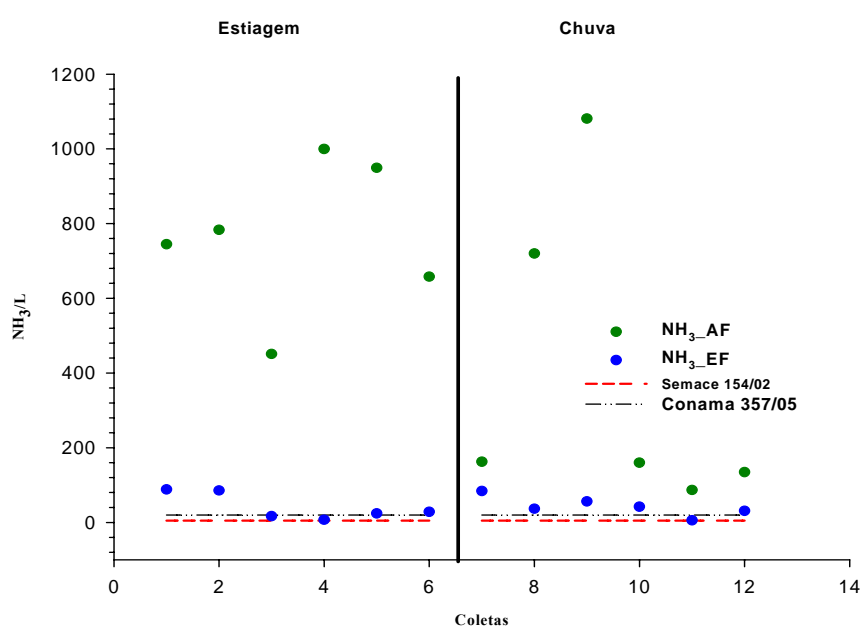


Figura 4.6: Comportamento da amônia do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

Para os compostos de nitrato, nitrito e ortofosfato não existem limites padrão para lançamento de efluentes na resolução Conama 397/08, porém esses compostos em excesso podem causar fortes impactos ao meio ambiente, como a eutrofização e, no caso do nitrato sua toxicidade poderá afetar a saúde de crianças através da Metaemoglobinemia infantil.

Os efeitos negativos decorrentes do excesso de nutrientes no meio aquático, e a facilidade de contaminação desses ambientes por lançamento de efluentes domésticos e industriais são os principais fatores que fundamentam a definição de valores máximos permissíveis em águas naturais e para consumo humano.

Ressalta-se que, a amônia e o fósforo são parâmetros de classificação de águas naturais e ainda compõem o índice de qualidade das águas.

Então, analisando o corpo receptor do lixiviado do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC, o riacho Garoto, o qual é um rio intermitente e, de acordo com as suas características, é um corpo d'água de uso menos restrito. Para uma comparação ilustrativa poder-se-ia admitir que o riacho Garoto é um rio de água doce, Classe 2, para o qual, os limites definidos na resolução CONAMA 357/05 são: Nitrogênio amoniacal total de $3,7 \text{ mg N L}^{-1}$ para $\text{pH} \leq 7,5$; de $2,0 \text{ mg N L}^{-1}$ para $7,5 \leq \text{pH} \leq 8$; de $1,0 \text{ mg N L}^{-1}$ para $8 \leq \text{pH} \leq 8,5$ e para $\text{pH} \geq 8,5$ o limite é de $0,5 \text{ mg N L}^{-1}$. Para nitrato o valor é 10 mg N L^{-1} , mesmo valor adotado para os padrões de Potabilidade, e para o nitrito, o limite é 1 mg N L^{-1} . Em relação ao fósforo os limites são definidos de acordo com o escoamento do corpo hídrico. Para ambientes lênticos, o limite é de $0,030 \text{ mg P L}^{-1}$ e para os intermediários, com tempo de residência entre 2 a 40 dias é de $0,050 \text{ mg P L}^{-1}$.

Considerando que é importante manter os padrões definidos para cada classe de corpo d'água, pode-se nessa situação verificar que, os valores médios encontrados para o lixiviado_EF que não atenderam aos limites estabelecidos foram: nitrogênio amoniacal e fósforo (**APÊNDICE F-** Tabela F.2), os quais podem comprometer a qualidade do riacho Garoto. Os valores médios de nitrito e nitrato foram inferiores aos limites estabelecidos para rio de Classe 2.

Frasconi *et al.* (2003) determinaram a eficiência do sistema de lagoas de estabilização, composto de duas lagoas anaeróbias e 3 lagoas facultativas, para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário Tre Monti (Itália) em funcionamento desde 1990. Para o lixiviado bruto, os valores médios foram: Amônia de 1330 mg L^{-1} , nitrato de 21 mg L^{-1} e fósforo de $18,1 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que, para o lixiviado tratado; 295 mg L^{-1} de amônia, $3,4 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato e $9,2 \text{ mg L}^{-1}$ para o fósforo, os quais corresponderam a 77%, 72% e 42% de

remoção, respectivamente. Observou-se que os resultados obtidos no presente trabalho, tanto para o lixiviado bruto quanto tratado, foram bem inferiores aos valores determinados pelos supracitados autores. Provavelmente, devido às diferenças de composição dos resíduos, da distribuição das lagoas para o tratamento do lixiviado e a possibilidade de precipitação dos fosfatos em pH elevado.

Quanto à eficiência média, não foi viável a avaliação do sistema de tratamento do aterro sanitário ASMOC por causa das condições operacionais do período de estiagem, em que não houve fluxo, e por falta de dados como vazão real do lixiviado, tempo de detenção hidráulica de cada lagoa e o próprio projeto do sistema de tratamento.

Em relação ao nitrito e nitrato, Souto e Povinelli (2007), em seus estudos de compilação dos dados de 25 aterros sanitários constataram que, 69% dos aterros estavam com valores abaixo de 15 mg L^{-1} e $3,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, dados esses condizentes com os nossos resultados. Entretanto, Souto e Povinelli (2007) comentam que, para efluentes de sistemas tipicamente anaeróbios, como é o aterro sanitário, os valores de nitrato são normalmente menores que os valores de nitrito, o que foi contrário às observações desta tese.

Para o fósforo total, Souto e Povinelli (2007) verificaram que 63% dos aterros sanitários avaliados estavam com valores abaixo de 15 mg L^{-1} . Segundo Piveli e Kato (2005) é possível a conversão de ortofosfato para fósforo, multiplicando o valor obtido em termos de ortofosfato por **0,326**. Desta forma, fazendo as referidas conversões, o valor médio de fósforo obtido para o lixiviado_AF foi de $1,53 \text{ mg L}^{-1}$ e para o lixiviado_EF de $0,78 \text{ mg L}^{-1}$. Assim, verificou-se que esses valores de fósforo calculados para o lixiviado do aterro sanitário ASMOC também estiveram dentro dos valores encontrados por Souto e Povinelli (2007).

Em relação às concentrações de ortofosfato, verificou-se que o lixiviado_EF não teve grandes variações em relação ao período de coletas, apenas o lixiviado_AF teve um acréscimo no período de chuva, possivelmente pelo carreamento de novos compostos (Figura 4.7).

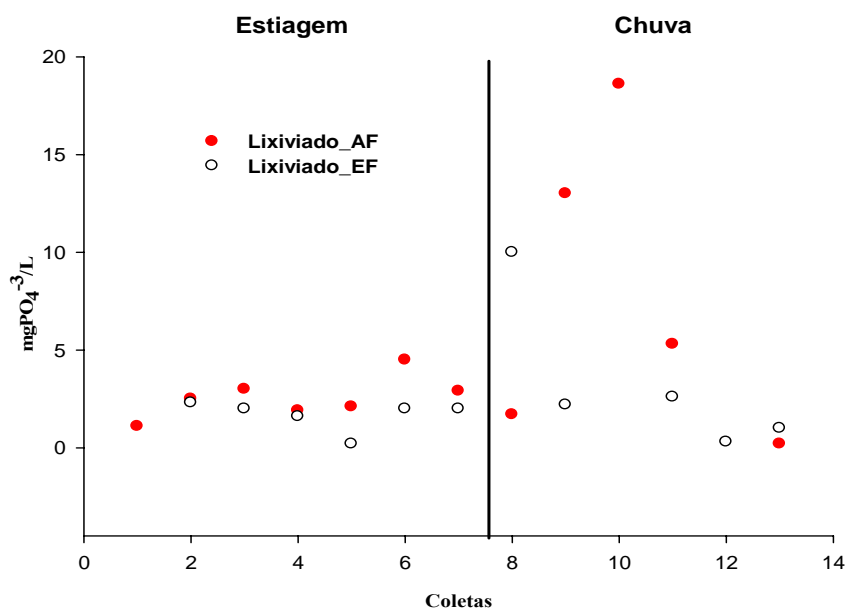


Figura 4.7: Comportamento do ortofosfato do lixiviado bruto (AF) e tratado (EF) do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

❖ Alcalinidade, Condutividade, Sulfato, Sulfeto e Cloretos

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios e desvio-padrão (D.P), encontrados para alcalinidade total, condutividade, sulfato, sulfeto e cloretos.

Verificou-se, durante o período de estiagem, que o nível do lixiviado em todas as lagoas do sistema reduziu consideravelmente devido ao aumento na evaporação. A lagoa facultativa chegou aproximadamente a 30% do seu volume total (Figura 4.8). Devido à elevada evaporação houve uma maior concentração de compostos iônicos no lixiviado_EF, conforme os elevados valores de condutividade elétrica e cloretos encontrados no referido período (Tabela 4.1).

Dentre os parâmetros apresentados na Tabela 4.1, apenas o sulfato e sulfeto possuem limites estabelecidos em normas. A Portaria 154/02 da SEMACE define de 500 mg L⁻¹, como o valor máximo para o sulfato, enquanto que para sulfeto, a mesma portaria define o valor máximo de 1,0 mg L⁻¹. Nos estudos de compilação dos dados de 25 aterros sanitários brasileiros, Souto; Povinelli (2007) verificaram que as concentrações de sulfeto no lixiviado são pequenas (78% dos casos abaixo de 10 mg L⁻¹), mas que as concentrações de sulfato são normalmente mais altas, com uma faixa de variação entre zero e 1800 mg L⁻¹ para 77% dos aterros analisados. Analisando os valores médios obtidos no período de chuva para o sulfeto, o lixiviado_AF apresentou 204 mg L⁻¹ e o lixiviado_EF de 231,5 mg L⁻¹, estando, ambos,

aproximadamente 200 vezes acima do limite padrão, além de estarem em desacordo com as observações de Souto e Povinelli (2007).

Em condições anaeróbias, as bactérias sulforredutoras podem utilizar o sulfato ou outros elementos à base de enxofre como acceptor de elétrons durante a degradação de compostos orgânicos, reduzindo-os a sulfeto. Essa situação pode ter ocorrido no período da estiagem e com a chuva, estes compostos foram carreados tanto das células do aterro sanitário ASMOC, quanto das 2 lagoas anaeróbias existentes no sistema de tratamento.

Tabela 4.1: Valores médios e desvio padrão (D.P), na estiagem e chuva, de alcalinidade total, condutividade, sulfato, sulfeto e cloretos para o lixiviado_AF e lixiviado_EF (ASMOC).

Composto	unidade	Média ± D.P			
		Estiagem		Chuva	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Alcalinidade Total	CaCO ₃	3.698,1 ± 669,2	2.404,4 ± 283,6	5.847,3 ± 1118,8	2775,8 ± 513,3
		18.178,6 ± 1304,1	14.940 ± 2764,3	15.166,7 ± 3227,7	15.043,3 ± 2815,1
Sulfato	mgSO ₄ ⁻² L ⁻¹	128,2 ± 101,8	58,0 ± 24,1	591,1 ± 514,5	465,2 ± 548
		2.628,0	5.581,0	3.100,3 ± 741,2	3.909,4 ± 1537,9
Sulfetos	mg S ²⁻ L ⁻¹	*	*	204 ± 741,2	231,5 ± 105,2

(*) não medidos



Figura 4.8: Nível da lagoa facultativa do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (novembro/2007).

De acordo com Frascari *et al.* (2003) os valores médios para condutividade, cloretos e sulfatos do lixiviado tratado durante 10 anos por um sistema de lagoas de

estabilização composto de 2 lagoas anaeróbias e 3 lagoas facultativas foram de 11.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2160 $\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$ e 125 $\text{mg L}^{-1} \text{SO}_4^{-2}$, os quais corresponderam a uma eficiência de remoção desses compostos de 43%, 27% e 44%, respectivamente. Como comentado anteriormente para os nutrientes, não foi prudente avaliar eficiência do sistema de tratamento ASMOC apenas analisando os valores obtidos para o lixiviado bruto e o lixiviado tratado. Contudo, os valores médios podem ser comparados, verificou-se que os resultados obtidos neste trabalho foram bem superiores em relação Frascari *et al.* (2003), podendo-se atribuir às diferenças climáticas e aos tempos de caracterização dos lixiviados, pois o estudo de Frascari *et al.* (2003) foi desenvolvido na Itália e abordou os resultados de 10 anos de funcionamento do sistema.

Na Figura 4.9 é mostrado o comportamento do Sulfato nos períodos de estiagem e chuva. Observou-se que houve um acréscimo na concentração, tanto do lixiviado_AF quanto do lixiviado_EF, no período de chuvas. Ressalta-se que na última coleta, o lixiviado_EF teve praticamente o mesmo valor do lixiviado_AF.

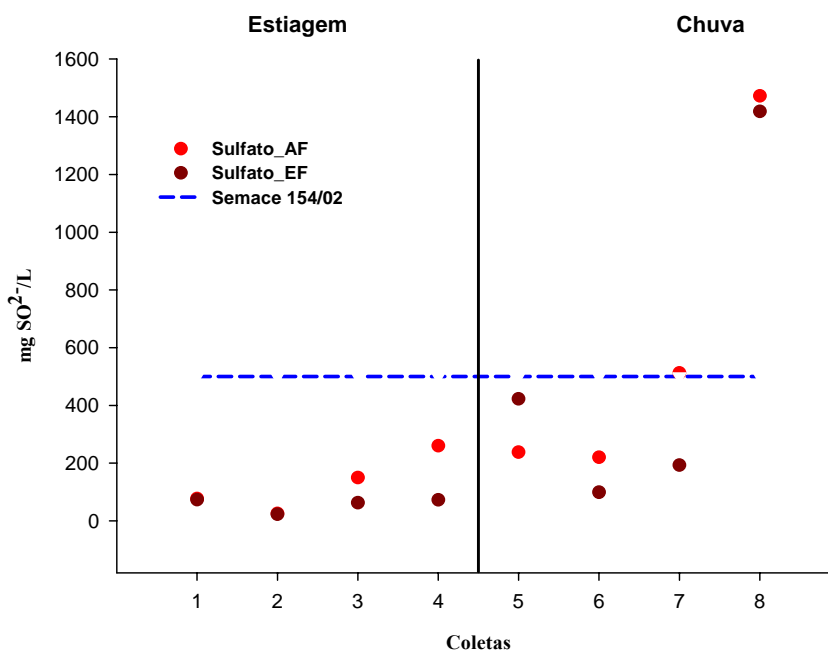


Figura 4.9: Comportamento do lixiviado_AF e EF em termos de Sulfato do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

O comportamento para o lixiviado bruto foi provavelmente devido ao carreamento dos compostos da massa de resíduos para o sistema de tratamento. Para o lixiviado tratado existiram alguns fatores interferentes como: o pH alcalino que favoreceu a presença de sulfetos, a adição de sulfato de alumínio na lagoa facultativa no mês de fevereiro/2008,

provavelmente causou uma proliferação de bactérias redutoras de sulfato na lagoa facultativa, conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.10.



Figura4.10: Lagoa Facultativa com algas verdes e róseas do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (fevereiro/2008).

Resumindo, entre os parâmetros analisados na caracterização físico-química, somente pH, DQO, DBO₅, SST, Sulfato e Sulfeto possuem limites definidos na Resolução CONAMA 357/05, CONAMA 397/08 e Portaria 154/02 da SEMACE, conforme valores apresentados no capítulo anterior, Tabela 2.6.

Analisando o lixiviado_EF, quanto ao atendimento dos padrões estabelecidos nas resolução do CONAMA 357/05 e Portaria 154/02 da SEMACE, para que não comprometa a qualidade do corpo receptor, constatou-se que, apenas o pH com 64%, os sólidos suspensos totais com 22% e o sulfato com 89% foram os parâmetros que estiveram na maioria das coletas dentro dos limites padrões. Os demais parâmetros, DBO₅, DQO, SST, NH₃⁻ e Sulfeto não atenderam aos limites, independentemente, da época da análise (estiagem ou chuva), conforme Figura 4.11. Esses percentuais ratificam a necessidade de um entendimento mais amplo quanto aos compostos orgânicos recalcitrantes e inorgânicos e a importância quanto aos estudos de pós-tratamento visando principalmente à preservação dos recursos naturais do estado do Ceará.

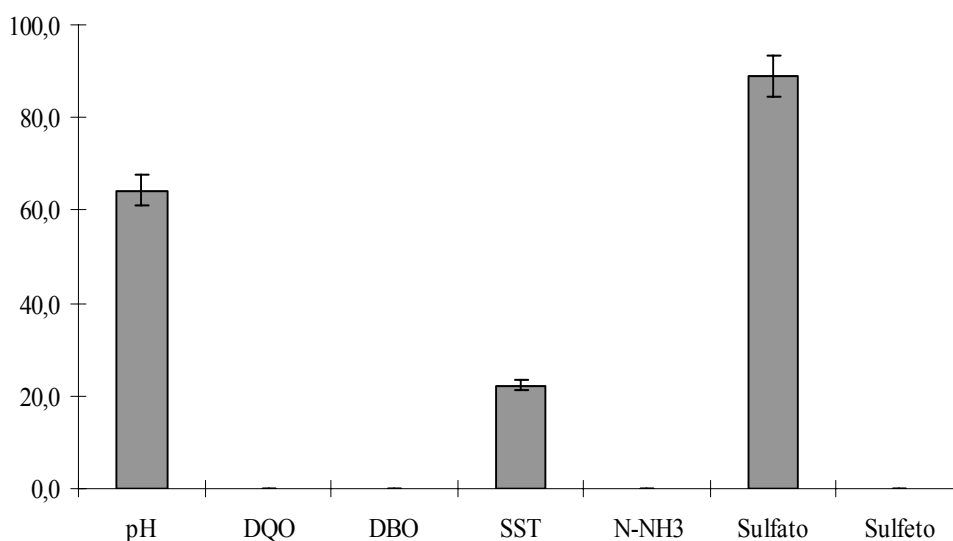


Figura 4.11: Percentual de atendimento aos limites padrão para lançamento de efluentes, do lixiviado tratado (EF) pelo sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC (2007/2008).

4.1.2 Elementos inorgânicos e Metais Pesados

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentados os valores médios, mínimos e máximos de cátions e metais pesados obtidos para o lixiviado_AF e lixiviado_EF. Foram realizadas 3 coletas no período da estiagem (outubro e novembro de 2007) e 4 coletas no período chuvoso (janeiro e março de 2008), totalizando 7 coletas.

Entre os principais metais pesados comumente estudados, o cádmio (Cd) apresentou valores abaixo do limite de detecção da análise ($<0,05 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}$) para todas as amostras.

A Resolução CONAMA 397/08 e a Portaria 154/02 da SEMACE estabelecem o limite máximo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio para lançamento de efluentes. Consequentemente, o lixiviado, no período analisado, teve valores de cádmio bem abaixo do que preconizam as normas ambientais.

Tabela 4.2: Concentrações de elementos inorgânicos e metais pesados do lixiviado bruto (AF) ao sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC(2007/2008).

LIXIVIADO_AF				
Elemento (mg L ⁻¹)	Mín	Máx	Média	(±) D.P
Na	212,10	2127,90	1049,80	811,57
K	115,00	2518,00	1346,43	904,27
Mg	233,00	507,50	312,15	110,80
Ca	61,60	351,60	154,35	100,55
Fe	5,56	18,27	10,11	5,53
Sr	1,09	15,40	3,93	5,10
Ba	0,15	2,50	1,27	1,02
Al	0,03	1,49	0,54	0,70
Cr	0,05	0,11	0,08	0,02
Ni	<0,05	5,08	1,05	1,98
Sn	<0,07	5,28	2,82	2,18
Se	<0,05	16,58	6,81	6,47
Co	<0,05	29,30	23,85	7,71
Pb	0,03	4,88	1,97	2,24
Cu	<0,03	0,17	0,11	0,08
Si	<0,05	34,59	24,03	10,65
Zn	<0,04	2,51	1,00	1,13
B	0,59	2,20	1,31	0,56
Mn	1,30	5,48	1,30	2,08

D.P = desvio padrão

Celere *et al.* (2007) caracterizam entre julho e agosto de 2004, o lixiviado bruto proveniente do módulo I, do aterro sanitário de Ribeirão Preto (SP), obtendo os seguintes valores, em mg L⁻¹: Cd: 0,010; Cr: 0,175; Mn: 0,676; Pb: 2,085, Zn: 8,429, sendo que Cu e Hg não foram detectados. Comparando com os resultados da presente investigação verificou-se que Cr e Zn foram inferiores, enquanto que, o Mn foi praticamente o dobro, e o Pb foi bem próximo. Ressalta-se que o cobre foi detectado mesmo que em mínimas concentrações.

Tabela 4.3: Concentrações de elementos inorgânicos e metais pesados do lixiviado tratado (EF) pelo sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC(2007/2008).

LIXIVIADO_EF					Conama
Elemento (mg L ⁻¹)	Min	Max	Média	(±) D.P	397/08 (mg L ⁻¹)
Na	284,00	3210,00	1416,13	1159,06	-
K	145,55	4270,00	2285,61	1581,02	-
Mg	304,40	708,30	522,17	151,56	-
Ca	32,01	131,40	64,16	32,45	-
Fe	0,20	2,63	1,16	0,82	15,00
Sr	0,50	2,86	1,45	0,88	-
Ba	0,28	1,34	0,67	0,39	5,00
Al	0,02	0,35	0,17	0,14	-
Cr	0,05	0,11	0,09	0,02	0,50/5,00*
Ni	0,12	4,82	0,96	1,89	2,00
Sn	0,16	3,98	1,37	1,52	4,00
Se	0,37	11,97	5,52	3,99	0,30/0,05*
Co	<0,05	29,10	19,53	15,80	-
Pb	0,03	5,47	2,21	2,28	0,50
Cu	<0,03	0,10	0,05	0,04	1,00
Si	<0,05	26,27	18,77	6,53	-
Zn	<0,04	2,05	0,99	0,91	5,00
B	0,75	3,61	1,70	1,06	5,00
Mn	0,08	1,73	0,59	0,59	1,00

D.P = desvio padrão; * SEMACE 154/02

Analisando, os valores médios, dos elementos detectados no lixiviado_EF apenas o chumbo e selênio não atenderam aos limites permissíveis na Resolução do CONAMA 397/08 e Portaria 154/02 da SEMACE (Tabela 4.3).

O chumbo (Pb) é um elemento cumulativo que pode ocasionar o envenenamento crônico denominado saturnismo. A doença oriunda do acúmulo do Pb atua sobre o sistema nervoso central, com conseqüências bastante sérias quando em grandes concentrações. Em pequenas doses ocorre alteração na produção de hemoglobina e de processos bioquímicos

cerebrais. O selênio é tóxico para o homem e animais, podendo causar “doença alcalina” no gado e aumentar a incidência de cáries dentárias.

O valor máximo permitido para chumbo (Pb) é $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, para lançamento de efluentes. Portanto, o teor de chumbo no lixiviado_EF foi, em termos de valores médios, mais de 4 vezes superior ao referido valor padrão.

O elemento Selênio (Se) apresentou valores superiores aos máximos permissíveis para lançamento de efluentes diferenciados. Na Resolução nº 397/08 do CONAMA, o valor é $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ e na Portaria nº 154/02 da SEMACE o limite é mais restrito, de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Assim, a média dos valores determinados para o selênio apresentou-se acima desses limites aproximadamente 18 vezes, em relação à Resolução nº 397/08 do CONAMA, e 110 vezes, quanto à Portaria nº 154/02 da SEMACE.

Em relação ao percentual de atendimento definido nas resoluções do CONAMA 397/08 e 357/05, bem como na Portaria nº 154/02 da SEMACE, verificou-se que a maioria dos teores dos elementos analisados no lixiviado atendeu aos limites estabelecidos, exceto o do selênio (Se), que não atendeu o limite de descarte em nenhuma das análises. Os níveis dos metais níquel (Ni) e manganês (Mn), apesar de, em termos médios, terem atendido aos limites de descarte, em algumas análises, principalmente no período de estiagem, extrapolaram os limites (Tabela 4.3).

4.2. Desenvolvimento da metodologia analítica para GC/FID

4.2.1. Compostos aromáticos e organoclorados

a) Padrões

Na Figura 4.12 é apresentado o cromatograma da solução multielementar dos padrões: benzeno, tolueno, triclorofenol (TCF) e pentaclorofenol (PCF) método **B**, descrito no capítulo de metodologia (Tabela 3.5).

De acordo com a Figura 4.12 foi possível constatar que o método B separou bem os picos dos compostos aromáticos e organoclorados. Verificou-se que, como esperado, os compostos com menor peso molecular ou mais voláteis ficassem menos tempo retidos na coluna cromatográfica, como por exemplo, o benzeno, que foi o primeiro pico identificado da solução multielementar. Os compostos organoclorados apresentam na sua estrutura moléculas

de cloro, as quais possuem maior afinidade por elétrons, o que diminui a sensibilidade do detector FID.

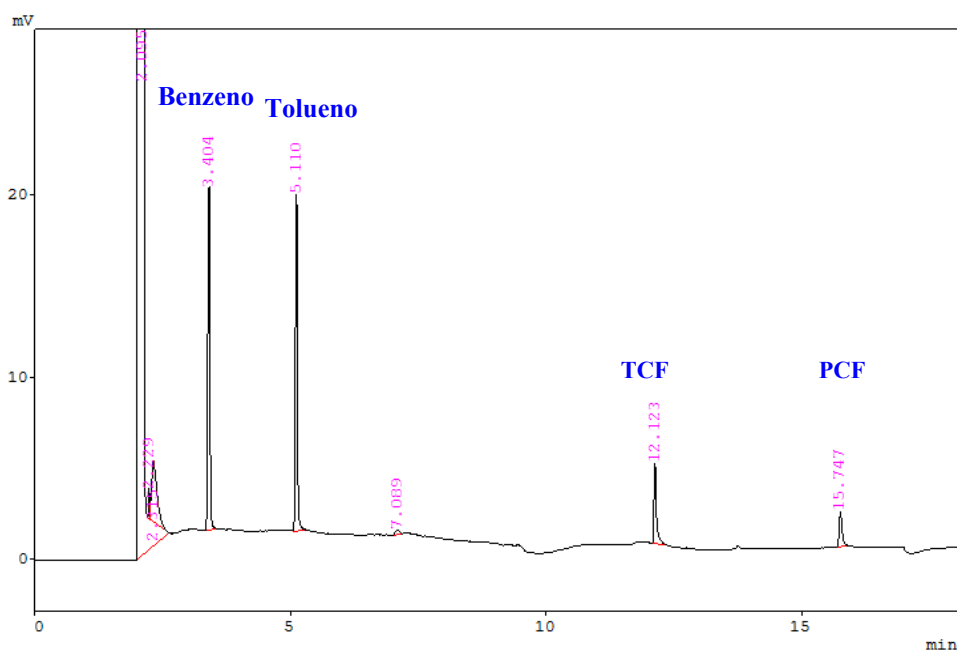


Figura 4.12: Cromatograma da solução multielementar de benzeno (1), tolueno (2), triclorofenol (3) e pentaclorofenol (4) na concentração 600 mg L^{-1} , temperatura do injetor: 250°C , temperatura detector 250°C , fluxo do gás: 1 mL/min e rampa de temperatura: início em 40°C , depois $7^\circ/\text{min}$ até 100°C , seguido de $60^\circ/\text{min}$ até 180°C e $10^\circ/\text{min}$ até 230°C .

b) Validação do método B

❖ Eficiência da extração SPE

A eficiência de extração para os compostos benzeno e tolueno (20 mg L^{-1}) foi avaliada para uma solução em água Milli-Q, objetivando uma pré-concentração final na ordem de 200 mg L^{-1} . Para os compostos, TCF (50 mg L^{-1}) e PCF (20 mg L^{-1}), a eficiência foi analisada a partir de um esgoto sintético, simulando uma amostra real.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os percentuais de eficiência da extração em fase sólida para os compostos aromáticos e organoclorados. Verificou-se que o benzeno e o PCF apresentaram percentuais abaixo de 50% de eficiência. O resultado com o benzeno pode ter sido devido a sua alta volatilidade durante a etapa de extração/pré-concentração, ao passo que o PCF pode ter sido em função da elevada afinidade por elétrons, ou seja, menor sensibilidade do detector FID em identificá-lo.

Tabela 4.4: Eficiência da extração em fase sólida para os compostos aromáticos e organoclorados.

Composto	% Eficiência
Benzeno	41,8
Tolueno	67,9
TCF	87,5
PCF	33,8

❖ Limite de detecção (LD_i), limite de Quantificação (LQ_i) e Linearidade

Para o cálculo do limite de detecção definiu-se que este limite seria igual ao limite de detecção do instrumento, utilizando a solução padrão. Os valores foram obtidos a partir da curva de calibração, de acordo com a equação 3.2, apresentada no capítulo da metodologia. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para compostos aromáticos e organoclorados.

Tabela 4.5: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para compostos aromáticos e organoclorados.

Composto	r	LD _i (mg L ⁻¹)	LQ _i (mg L ⁻¹)
Benzeno (n=7)	0,9903	2,080	6,304
Tolueno (n= 5)	0,9939	0,675	2,046
TCF (n= 5)	0,9516	0,066	0,200
PCF (n= 4)	0,9975	0,688	2,085

O coeficiente de correlação (r) é usado para representar o grau de linearidade da análise, sendo que $r^2 = 1$ indica uma linearidade perfeita. As curvas analíticas dos compostos estudados apresentaram r aproximados de 0,99, exceto o Triclorofenol que teve r de 0,95 (Tabela 4.6), o que indicou uma boa correlação linear entre a área do pico versus concentração, mesmo sendo utilizado o método de padronização externa, o qual exige grande controle na injeção e preparação dos padrões e amostras.

c) Análise Qualitativa

A análise qualitativa do lixiviado foi realizada com a amostra de lixiviado de agosto de 2008. A amostra de lixiviado foi injetada em triplicata e apenas o tolueno ($T_r = 5,231$ minutos) foi identificado no método B (Figura 4.13).

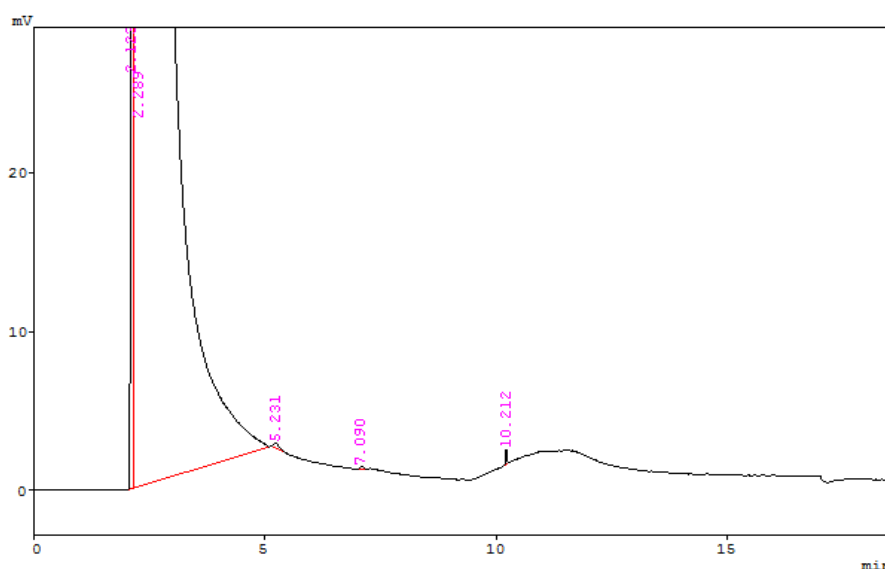


Figura 4.13: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado em agosto de 2008.

A segunda análise qualitativa foi realizada em fevereiro de 2009, durante o estudo de extração da fase sólida - SPE, em que foram estudados dois procedimentos de extração, SPE 1 e SPE 2 (Tabela 3.9), utilizando cartucho C-18 (octadecilsilano) e amostra real para identificação dos ésteres ftalatos e hormônios (resultados apresentados nos próximos itens).

Foram estudados vários solventes como eluentes (acetato de etila, metanol, acetona) na SPE 1 e SPE 2, sendo para cada extração retirada uma alíquota do extrato e injetada no **método B**. Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 são mostrados os cromatogramas do lixiviado extraídos com metanol, acetato de etila e acetona, respectivamente. O tolueno foi o único composto identificado, como ocorreu na identificação da amostra de agosto de 2008. Ele foi identificado tanto no extrato com metanol, como no extrato com acetato de etila, sendo que o tolueno apresentou melhor pico com acetona do que com o metanol. No extrato de acetona apenas o composto PCF foi identificado.

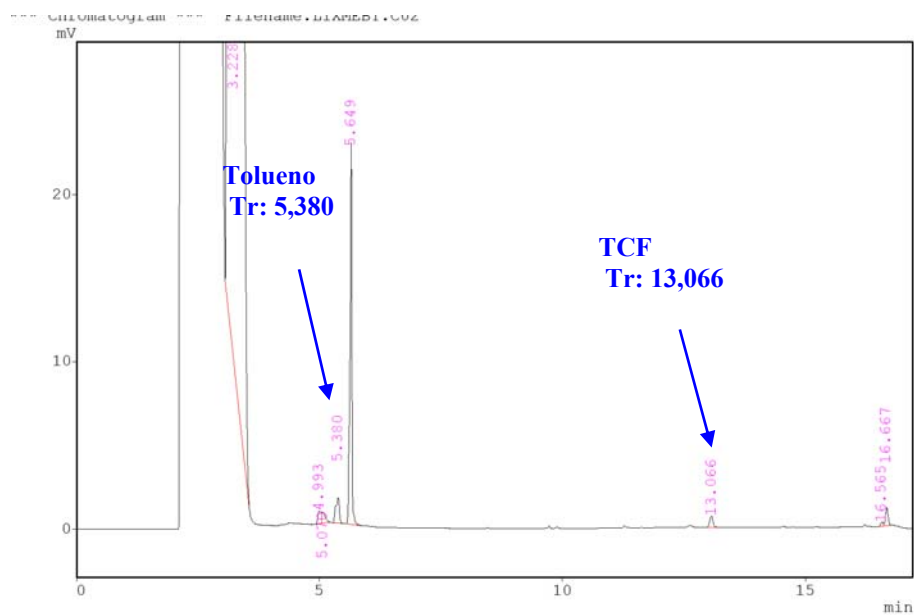


Figura 4.14: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com metanol.

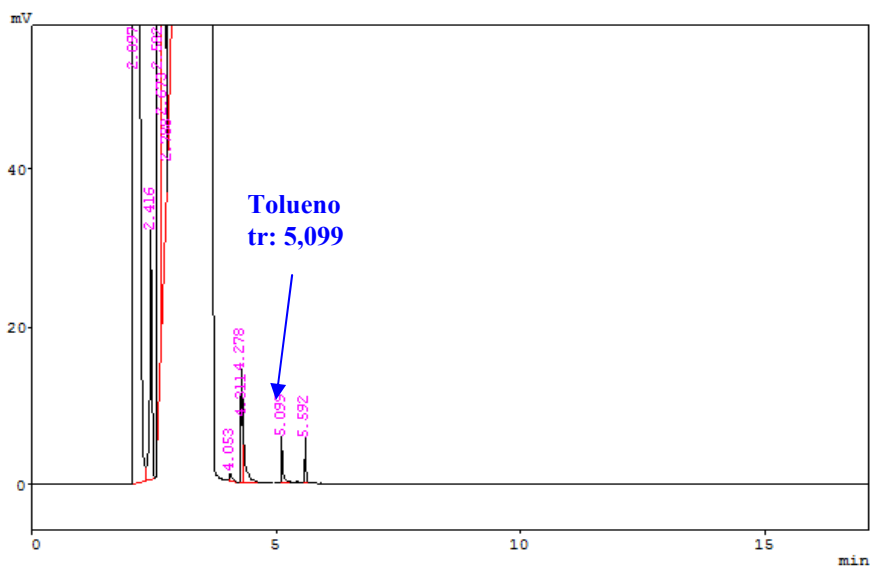


Figura 4.15: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com acetato de etila (EtOAc).

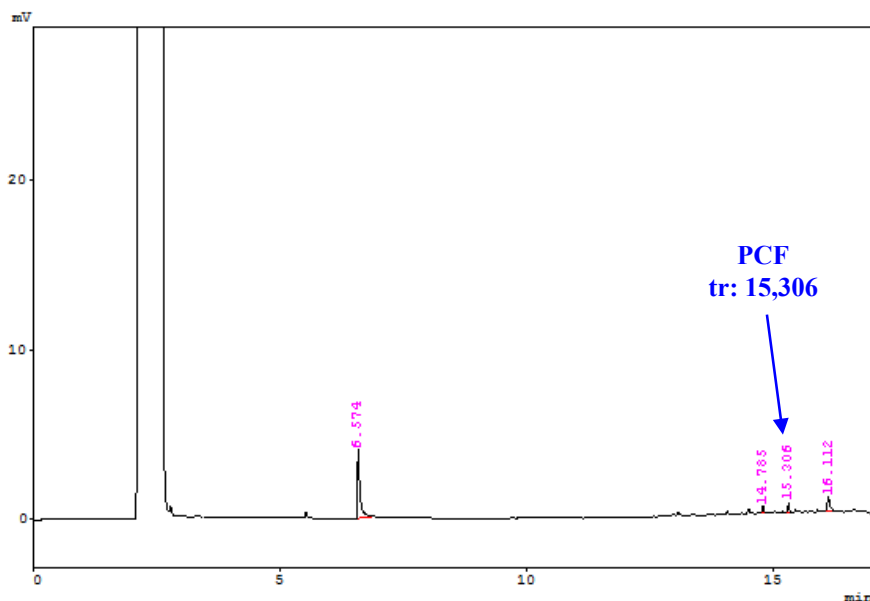


Figura 4.16: Cromatograma da análise qualitativa do lixiviado (fevereiro de 2009) extraído por SPE e eluído com acetona.

Outras análises qualitativas foram realizadas (**APENDICE G**), mas não produziram bons resultados. O lixiviado eluído com metanol, seguido de acetona, posterior homogeneização de alíquota dos dois solventes e, injeção no método B, foi o procedimento para identificação dos compostos aromáticos e organoclorados.

b) Análise Quantitativa

Na amostra de lixiviado eluído com metanol em fevereiro de 2009, apenas o tolueno foi quantificado, após a pré-concentração de 100 vezes, sendo encontrado a concentração real de **0,18 mg L⁻¹**. Apesar de o triclorofenol (TCF) ter sido identificado, o mesmo ficou abaixo do limite quantificação (**APENDICE A**).

Segundo a Resolução CONAMA 357/05, o teor máximo de concentração para tolueno é de 2 µg L⁻¹ para águas doces de classes I, II e III, portanto, o lixiviado não pode ser descartado nos corpos d'água que se enquadram nessa classificação.

4.2.2. Ésteres Ftalatos

a) Padrões

Após os testes com metodologias descritas na literatura, a condição cromatográfica 6 (**APENDICE B**) foi a melhor condição para separação dos picos (Figura 4.17). Contudo, desde que o desenvolvimento de uma metodologia visa redução de custos operacionais e tempo de análise, então foram realizadas novas injeções dos ésteres ftalatos, modificando a rampa de temperatura.

O desenvolvimento de um procedimento analítico no Labosan, para os ésteres ftalatos em conjunto com os hormônios, foram realizados em paralelo. As condições cromatográficas adotada para o novo método (FTALHORM.met), incluindo os dois grupos de compostos (ftalatos e hormônios), estão descritas na Tabela D.1 (**APENDICE D**).

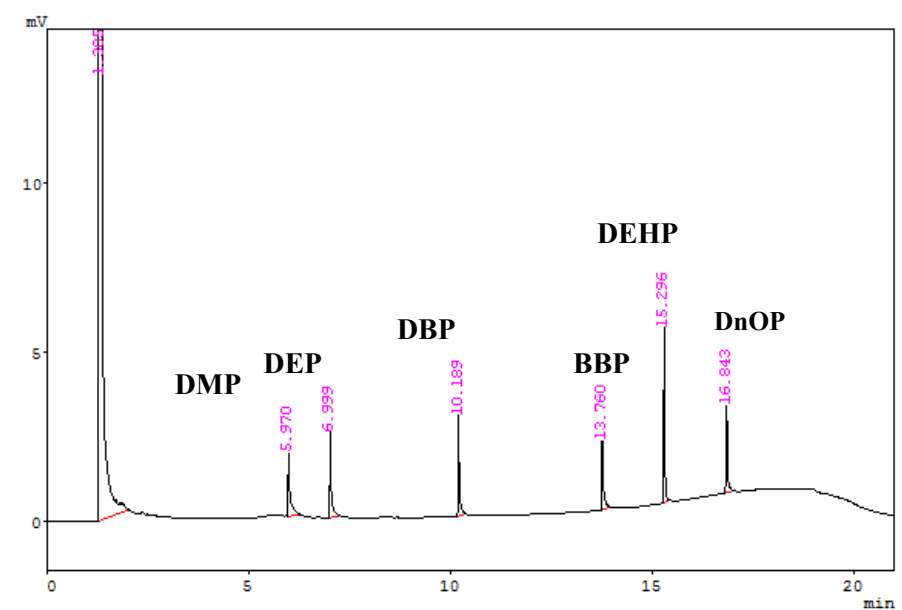


Figura 4.17: Cromatograma de ésteres ftalatos na concentração de 200 mg L⁻¹.

Na Figura 4.18 são mostrados os cromatogramas, e constatou-se que houve boa separação dos picos, sem coeluição entre os mesmos.

Entretanto, o desenvolvimento analítico não consiste apenas na definição das condições cromatográficas para uma boa separação dos picos. Os resultados obtidos para eficiência de extração são mostrados **Item b**, bem como a validação do método.

Após os estudos de extração e derivatização optou-se pela otimização das metodologias para cada grupo de composto (ftalatos e hormônios).

O procedimento escolhido para extração, pré/concentração e identificação cromatográfica dos ésteres ftalatos foram descritos na metodologia (Item 3.2.2 - Tabelas 3.7 e 3.9).

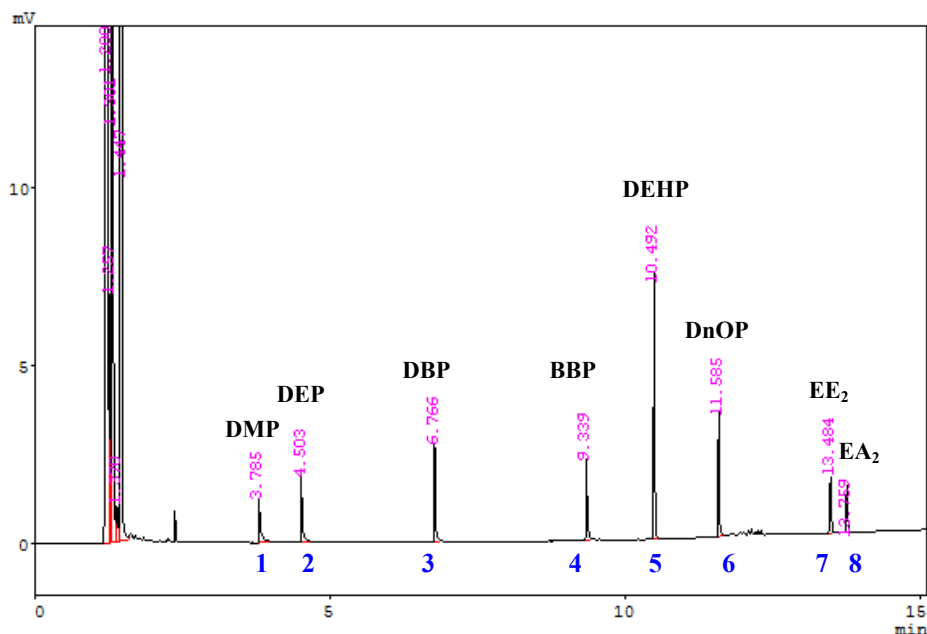


Figura 4.18: Cromatograma de ésteres ftalatos e hormônios-concentração de 100 mg L⁻¹.

b) Validação do método - Ftalato

❖ Eficiência da extração: ELL e SPE

A eficiência de extração foi avaliada adicionando uma concentração definida da solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios em água Milli-Q. Também foram testados os mesmos procedimentos das extrações na amostra real (lixiviado) sem dopagem.

Para extração Líquido-Líquido (ELL) foram testadas duas condições (ELL 1 e ELL 2), conforme Tabela 3.8, apresentada no capítulo da metodologia, ambas estudadas para uma baixa concentração do composto (10 e 12,5 mg L⁻¹).

Na ELL 1 (Figura 4.19), observaram-se picos bem definidos e expressivos, a partir de 10 minutos de corrida, e nenhum foi confirmado com a solução-padrão tanto na eluição com acetato de etila (EtOAc), quanto na mistura de hexano e diclorometano (DCM), na proporção 85:15(v/v). Este fato pode ter sido devido uma possível contaminação da solução durante a etapa de secagem no rotoevaporador, visto que esse equipamento foi utilizado com outros compostos orgânicos, pesticidas e solventes.

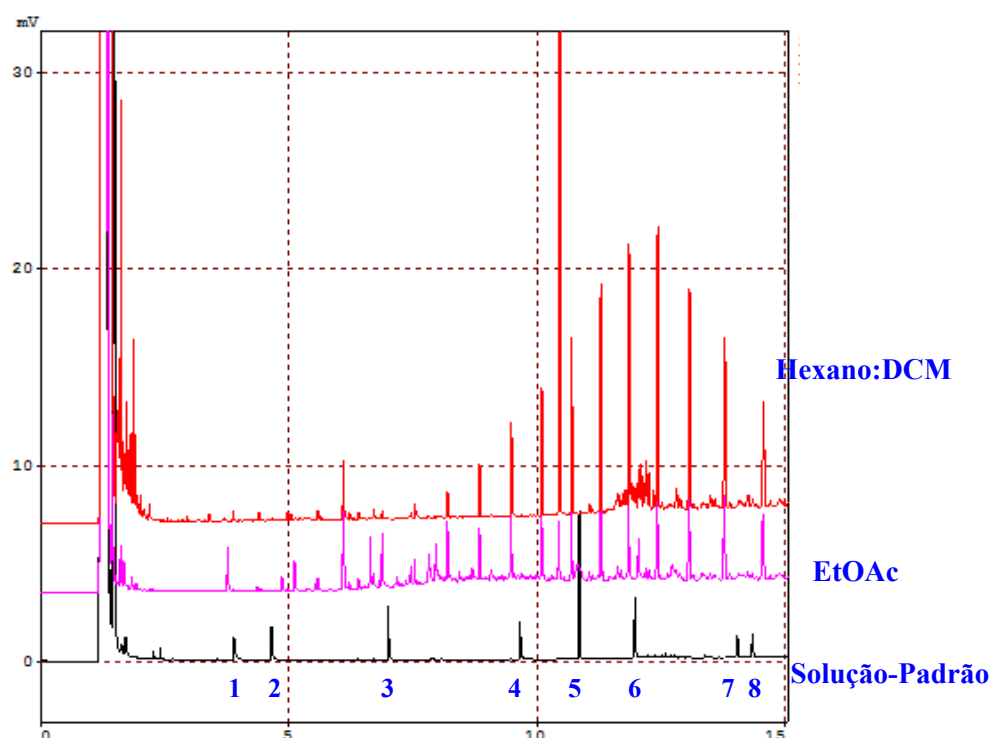


Figura 4.19: Cromatograma da ELL 1, com eluentes Acetato de Etila (EtOAc) e Hexano:DCM, e a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.

A ELL 2 foi realizada devido a contaminação ocorrida na ELL 1. Sendo assim, na ELL 2, a secagem foi feita em uma estufa localizada no Labosan, na temperatura aproximada de 70°C. Na Figura 4.20 são mostrados os cromatogramas com vários picos obtidos, além dos padrões adicionados na solução, praticamente no mesmo tempo de retenção. Entre, os três solventes estudados como eluente, o acetato de etila (EtOAc) foi o que melhor extraiu os compostos de interesse.

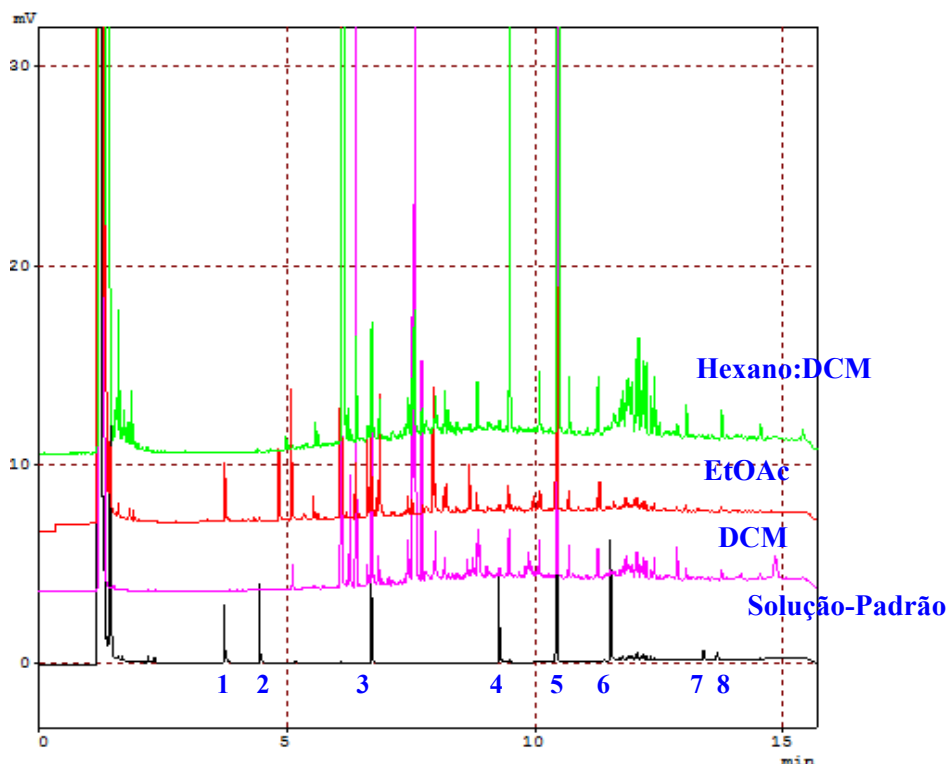


Figura 4.20: Cromatograma da ELL 2, com eluentes diclorometano (DCM), Acetato de etila (EtOAc) e Hexano:DCM em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.

Na extração em Fase Sólida (SPE) também foram estudadas duas metodologias, uma usando a concentração de 10 mg L^{-1} (SPE 1) e outra com a concentração intermediária de 25 mg L^{-1} (SPE 2), conforme Tabela 3.9, mostrada no capítulo da metodologia.

Na extração com acetato de etila (EtOAc), SPE 1 – cartucho I, houve problemas com a secagem devido ao término do gás Hélio. Então, foi utilizado o banho-maria, porém houve formação de vapor de água dentro do frasco (vial), não sendo possível sua identificação. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são mostrados os cromatogramas comparativos entre os eluentes empregados na extração dos cartuchos 1 e 2 - SPE 1, e a solução-padrão. A extração do cartucho I apresentou mais picos em relação à extração do cartucho II. Observou-se também que a acetona utilizada no cartucho II foi o eluente com picos mais semelhantes a solução-padrão.

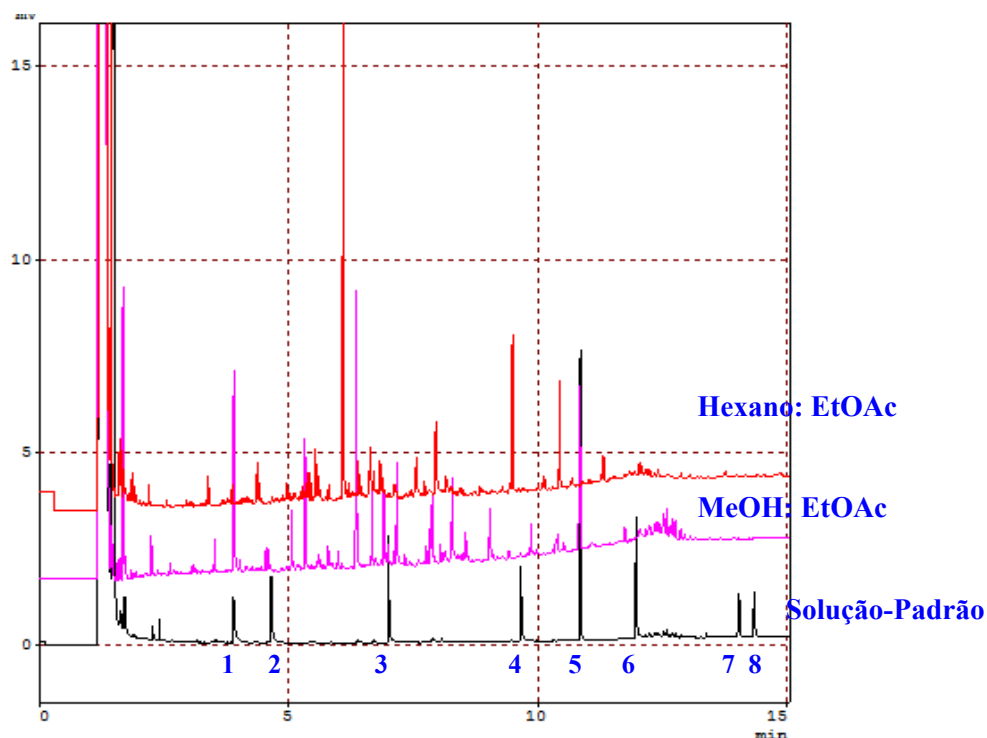


Figura 4.21: Cromatograma da SPE 1 – cartucho I, com eluentes metanol (MeOH): EtOAc e hexano: EtOAc em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.

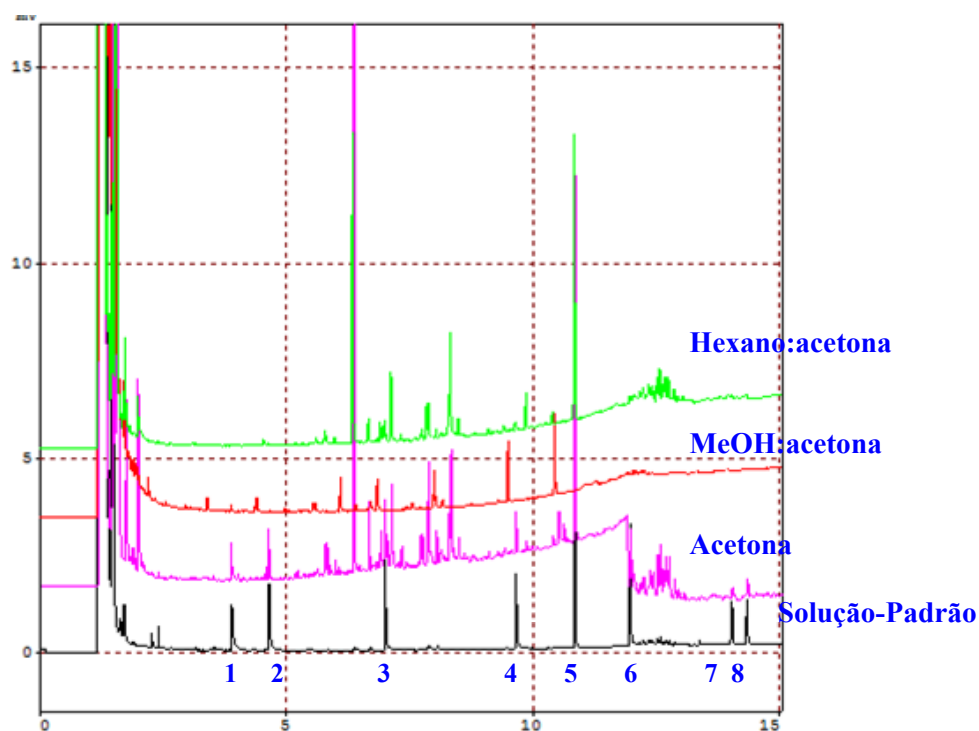


Figura 4.22: Cromatograma da SPE 1 – cartucho II, com eluentes metanol (MeOH): EtOAc e hexano: EtOAc em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.

Na SPE 2, foram empregados eluentes diferentes para cada cartucho (I, II e III), segundo Tabela 3.9. No cartucho I, foi utilizado somente acetato de etila (EtOAc), no cartucho II foi a acetona, e no cartucho III o eluente diclorometano (DCM).

Nesta extração, SPE 2, tanto a acetona quanto acetato de etila (EtOAc) foram bons eluentes, pois extraíram os compostos de interesse, de acordo com a comparação com a solução-padrão. Contudo, foi possível constatar que a extração com acetona além de extrair bem os compostos ainda apresentou melhor recuperação em relação ao EtOAc (Figura 4.23).

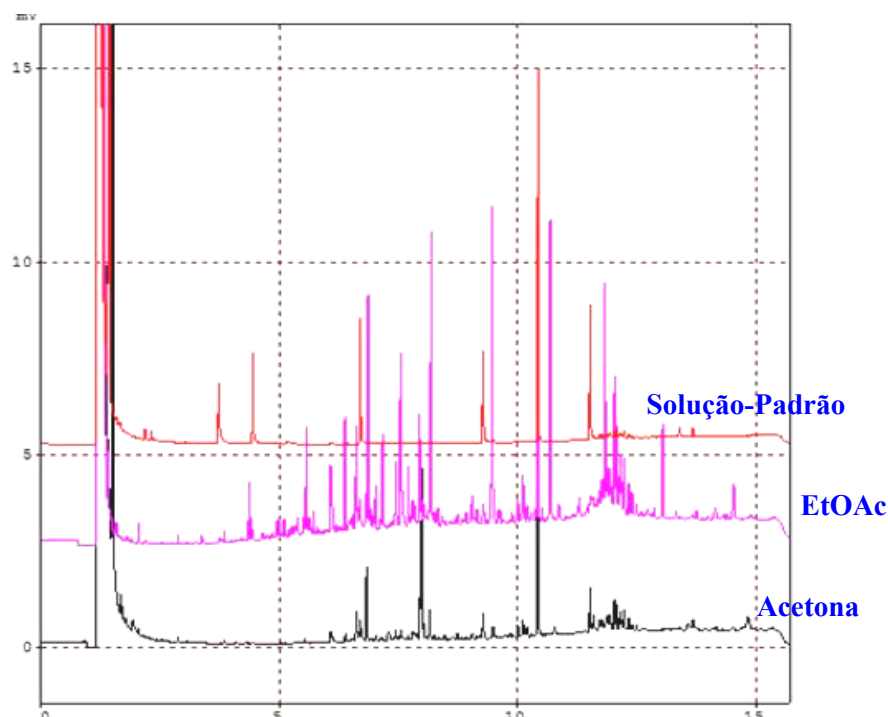


Figura 4.23: Cromatograma da SPE 2 –com eluentes acetona e acetato de etila (EtOAc) em relação a solução-padrão de ésteres ftalatos e hormônios.

Os percentuais de eficiência das extrações estão mostrados nas Tabelas 4.6 e 4.7. Concluiu-se com base no cromatograma com menos picos interferentes e no percentual de eficiência de recuperação do composto que a melhor extração para os ésteres ftalatos foi a extração em fase sólida (SPE), utilizando como eluente a **acetona**, seguindo os procedimentos de descritos na Tabela 3.9 para SPE 2 – cartucho II.

Segundo Lanças (2004b), a escolha de um solvente para ser empregado como eluente deve ser com base no seu valor eluotrópico (ϵ°), ou seja, a força de um solvente em remover (eluir) um composto da fase sólida. Segundo o autor supracitado, os processos de separação envolvendo analitos (compostos) não polares retidos em fase sólida apolar (C-18, como utilizado neste estudo), deve-se usar solventes com valores eluotrópico (ϵ°) superiores 0,4. A acetona possui valor eluotrópico (ϵ°) de 0,43, o que provavelmente favoreceu a interação e eluição dos compostos de interesse.

Tabela 4.6: Eficiência de extração líquido-líquido (ELL) da solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.

Composto	% ELL 1		% ELL 2		
	<i>EtOAc</i> (ϵ 0,45)	<i>DCM:Hexano</i> (ϵ 0,27)	<i>EtOAc</i> (ϵ 0,45)	<i>DCM:Hexano</i> (ϵ 0,27)	<i>DCM</i> (ϵ 0,32)
DMP	146,0	22,0	757,3	0,0	0,0
DEP	171,4	4,7	0,0	0,0	0,0
DBP	126,7	12,9	642,6	827,7	1183,8
BBP	46,6	0,0	0,0	350,3	290,9
DEHP	45,7	48,9	476,6	2828,3	921,0
DnOP	178,2	79,5	161,7	121,6	121,2
EE 2	49,9	82,7	0,0	0,0	0,0
EA 2	32,4	55,0	0,0	0,0	0,0

Dimetil-ftalato:DMP, Dietil-ftalato:DEP, Dibutil-ftalato:DBP, Benzil-butil-ftalato-BBP, Bis (2-etilhexil) ftalato: DEHP, Di-octil-ftalato:DnOP, Etinilestradiol: EE2, Estradiol-Acetato: EA2.

Tabela 4.7: Eficiência de extração em fase sólida (SPE) da solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.

Composto	% SPE 1					% SPE 2		
	<i>Cartucho I</i>		<i>Cartucho II</i>			<i>Cartucho I</i>	<i>Cartucho II</i>	<i>Cartucho III</i>
	<i>MeOH:EtOAc</i> (ϵ 0,53)	<i>Hex:EtOAc</i> (ϵ 0,32)	<i>Acetona</i> (ϵ 0,43)	<i>MeOH:Acetona</i> (ϵ 0,52)	<i>Hex:Acetona</i> (ϵ 0,30)	<i>EtOAc</i> (ϵ 0,45)	<i>Acetona</i> (ϵ 0,43)	<i>DCM</i> (ϵ 0,32)
DMP	262,3	22,6	35,4	0,0	6,9	0,0	0,0	0,0
DEP	17,9	0,0	41,8	0,0	0,0	248,6	0,0	99,5
DBP	3,6	28,2	62,8	27,9	30,5	140,4	219,2	931,9
BBP	0,0	0,0	44,3	13,3	67,2	172,8	203,7	505,6
DEHP	139,5	0,0	122,7	103,8	29,6	196,3	271,2	373,3
DnOP	0,0	0,0	48,1	0,0	0,0	119,9	171,0	395,5
EE 2	0,0	0,0	23,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
EA 2	0,0	0,0	56,1	0,0	0,0	0,0	26,2	0,0

Dimetil-ftalato:DMP, Dietil-ftalato:DEP, Dibutil-ftalato:DBP, Benzil-butil-ftalato-BBP, Bis (2-etilhexil) ftalato: DEHP, Di-octil-ftalato:DnOP, Etinilestradiol: EE2, Estradiol-Acetato: EA2.

Em comparação com SPE 2, a SPE 1, usando a acetona como eluente, extraiu todos os compostos. Mas, essa diferença foi atribuída ao volume de solução, pois o condicionamento e condições cromatográficas foram semelhantes. Na SPE 1 foi utilizada 100 mL de solução, enquanto que, na SPE 2 utilizou-se 20 mL.

❖ Limite de detecção (LD_i), limite de Quantificação (LQ_i) e Linearidade

Para o cálculo do limite de detecção definiu-se que este limite seria igual ao limite de detecção do instrumento, utilizando a solução padrão dos ésteres ftalatos. Os valores foram obtidos a partir da curva de calibração. Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para os ésteres ftalatos.

Tabela 4.8: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para os ésteres ftalatos (n=4).

Composto	r	LD _i (mg L ⁻¹)	LQ _i (mg L ⁻¹)
DMP	0,9992	0,303	0,919
DEP	0,9984	0,471	1,428
DBP	0,9912	0,458	1,389
BBP	0,9921	0,848	2,569
DEHP	0,9930	0,821	2,487
DnOP	0,9923	0,638	1,935

Dimetil-ftalato:DMP, Dietil-ftalato:DEP, Dibutil-ftalato:DBP, Benzil-butil-ftalato-BBP, Bis (2-etilhexil) ftalato: DEHP, Di-octil-ftalato:DnOP,.

O coeficiente **r** obtido para todos os compostos ficou próximo de 1, indicando boa linearidade. Os limites de detecção (LD) obtidos pela curva de calibração foram baixos, e diante da baixa sensibilidade do deteceptor FID, decidiu-se determinar esses limite pelo método visual, fazendo as diluições da solução-padrão e injetando-as em duplicata.. O limite de detecção obtido por este método visual foi **LD = 10 mg L⁻¹**.

❖ Repetibilidade e Reprodutibilidade

Na Tabela 4.9 são mostrados os valores obtidos para repetibilidade e reprodutibilidade. A repetibilidade foi determinada pelo tempo de retenção do composto presente na solução-padrão de 200 mg L⁻¹ após 10 injeções sucessivas. Segundo Lanças (2004b), a repetibilidade do tempo de retenção confirma a identidade do composto. A reprodutibilidade intra-laboratorial foi calculada também pelo tempo de retenção da solução-

padrão de 100 mg L⁻¹, após as injeções em duplicatas, em 4 dias diferentes (13/02/09, 16/02/09, 03/03/09 e 01/04/09).

Tabela 4.9: Valores da repetibilidade e reprodutibilidade, com respectivos desvio-padrão (D.P) e coeficiente de variação (CV%) para os ésteres ftalatos.

Composto	Repetibilidade	Reprodutibilidade
	Tr (minutos) ± D.P (CV%)	TR (minutos) ± D.P (CV%)
DMP	3,87 ± 0,09 (2,345)	3,82 ± 0,07 (1,894)
DEP	4,56 ± 0,13 (2,952)	4,56 ± 0,08 (1,848)
DBP	7,06 ± 0,27 (3,848)	6,84 ± 0,12 (1,692)
BBP	10,01 ± 0,38 (3,814)	9,42 ± 0,15 (1,553)
DEHP	11,34 ± 0,41 (3,595)	10,58 ± 0,17 (1,612)
DnOP	12,63 ± 0,48 (3,828)	11,68 ± 0,18 (1,570)

De acordo com Lanças (2004b), o desvio padrão de até 1% no tempo de retenção ou área do pico, é aceitável. Os desvios-padrão da repetibilidade e reprodutibilidade da solução-padrão de ésteres ftalatos foram bem abaixo desse limite, logo as condições instrumentais estão validadas.

O desvio-padrão relativo ou coeficiente de variação (CV%) fornece a precisão do método. Brendolan (2000) define os limites de precisão aceitáveis a partir da fórmula empírica de Horwitz em relação ao percentual do analito. Sendo assim, com base nos cálculos de Brendolan (2000), para o percentual de 0,01% do analito, que corresponde às concentrações da solução-padrão de ésteres ftalatos estudada tanto na repetibilidade (200 mg L⁻¹), quanto na reprodutibilidade (100 mg L⁻¹), o limite aceitável de CV é 5,3%. Sendo assim, os valores de CV% obtidos (Tabela 4.9) foram abaixo desse limite, logo, o método para a solução-padrão de ésteres ftalatos foram precisos.

c) Análise Qualitativa

A análise qualitativa foi realizada para identificação de quais compostos estavam presentes no lixiviado e se a etapa de extração/pré-concentração selecionada (SPE 2) teria alguma interferência devido aos vários compostos presentes no lixiviado, os quais poderiam competir pelos sítios ativos ou mesmo saturar rapidamente a fase sólida (octadecilsilano –

C18). Essa análise baseou-se na comparação dos cromatogramas do lixiviado e da solução-padrão multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.

Foi possível verificar que somente os ésteres ftalatos foram identificados no lixiviado (Figura 4.24). Ressalta-se que foram estudadas as outras extrações em fase sólida (SPE 1 e SPE 2) com o lixiviado, mas constatou-se que o procedimento na metodologia para SPE 2 – cartucho II (Tabela 3.9), empregando como eluente a acetona, apresentou melhor resultado. Possivelmente, a etapa de lavagem do cartucho com água Milli-Q antes da extração dos compostos, possa ter interferido na identificação dos hormônios. Isso também favoreceu a decisão de desenvolver a metodologia separadamente para cada grupo de compostos.

Foram identificados na amostra do lixiviado de fevereiro de 2009, 5 ésteres ftalatos, nos seguintes tempos de retenção (minutos): DMP (Tr:3,748), DEP (Tr: 4,313), DBP (Tr: 6,824), BBP (Tr: 9,506) e DEHP (Tr: 10,443), sendo o éster DEHP, o qual apresentou maior pico, ou seja, maior quantidade na amostra (Figura 4.24).

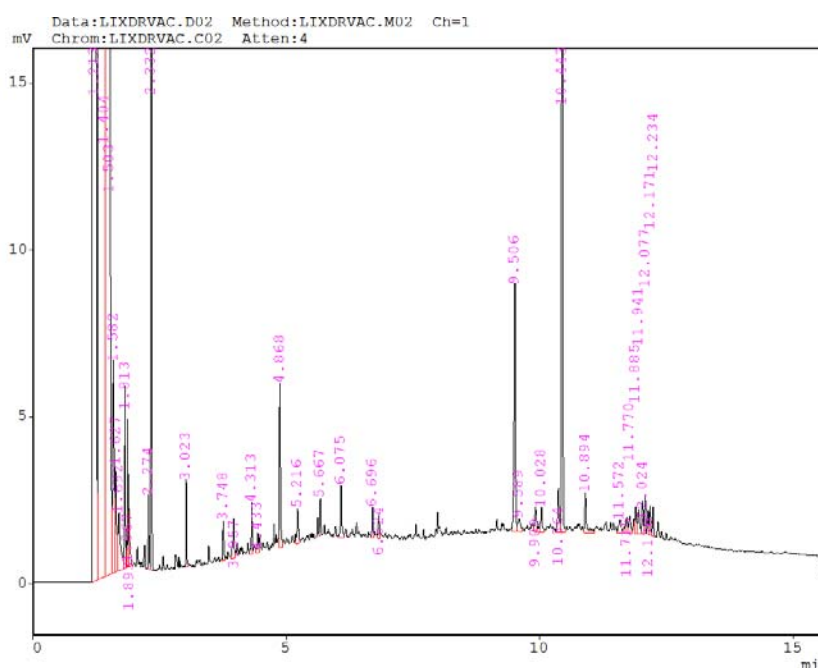


Figura 4.24: Cromatograma do lixiviado extraído segundo procedimento SPE 2- cartucho II- acetona (eluente).

d) Análise Quantitativa

Após a análise qualitativa, foi realizada mais uma extração do lixiviado para quantificação da amostra, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Quantificação dos ésteres ftalatos presente no lixiviado de fevereiro de 2009.

Composto	Área média	Concentração (mg L ⁻¹)
DMP	3226	0,425
DEP	3930	0,463
DBP	2696	0,278
BBP	2184	0,196
DEHP	38361	0,870

Dargnat *et al.* (2009) estudaram a identificação e a remoção de 6 ésteres ftalatos (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHP e DnOP), na estação de tratamento de esgoto (ETE) por lodos ativados de Aval Mame, França. Os autores utilizaram a extração líquido-líquido para separação dos compostos e a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD) para identificação dos compostos eletrofílicos (afinidade por elétrons) nas amostras de cada unidade da estação. O DEHP foi o composto majoritário ((9-44 µg L⁻¹) e o DnOP ficou abaixo do limite de detecção. No nosso estudo o DEHP também foi o composto em maior concentração no lixiviado.

4.2.3. Hormônios

a) Padrões

Como comentado na metodologia, os hormônios não são compostos voláteis, requisito principal para identificação por cromatografia gasosa, sendo a etapa de derivatização essencial ao desenvolvimento analítico.

Na Figura 4.25 é apresentado o cromatograma da solução multielementar dos padrões de hormônios, 17- α -etinilestradiol (EE2) e 17- β -estradiol-acetato (EA2), na concentração de 1000 mg L⁻¹, após o procedimento da 2ª derivatização. Esse cromatograma foi obtido na condição cromatográfica C, uma vez que, nas condições A e B, os padrões coeluíram (Tabela 3.11).

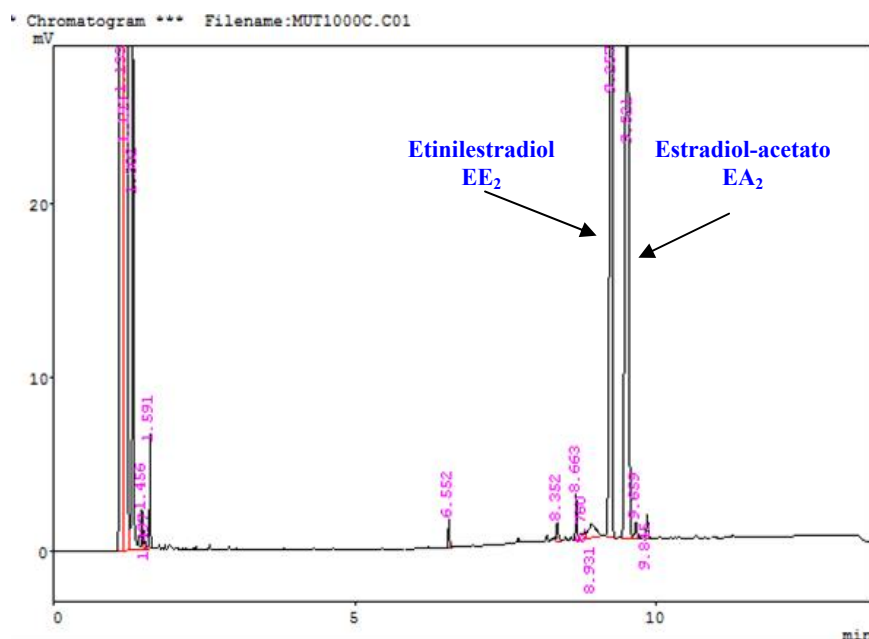


Figura 4.25: Cromatograma da solução multielementar de hormônios na concentração de 1000 mg L^{-1} .

Paralelamente, ao estudo das condições cromatográficas, para uma boa identificação dos padrões no GC/FID, foram estudadas as duas etapas de derivatização (**item 3.2.3.b**) bem como, suas variâncias: quantidade de derivatizante, temperatura do banho-maria, tempo de derivatização, eluição com e sem secagem em fluxo de gás, e secagem na estufa.

A partir da identificação dos padrões houve uma otimização na rampa de temperatura, sendo definida a condição **D** para detecção e quantificação dos hormônios em amostras ambientais (Tabela 3.11).

b) Validação do método – Hormônio

❖ Eficiência da extração SPE

Para avaliar a eficiência da extração para os padrões de hormônios, foram preparadas duas soluções nas concentrações de 20 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} , conforme descrito na metodologia (**item 3.2.3.d**). Na tabela 4.11 são mostrados os percentuais de eficiência obtidos para o 17- α -Etinilestradiol (EE2) e 17- β -Estradiol-Acetato (EA2).

De acordo com os percentuais encontrados na Tabela 4.11, a extração em fase sólida (SPE) utilizando um cartucho apolar como C-18 foi melhor para concentração baixa de

hormônios. Um dos possíveis problemas, provavelmente, tenha sido a solubilidade desses compostos. Em água, EE2 e EA2 apresentam solubilidade de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, contudo, os padrões foram adicionados de uma solução estoque preparada em metanol, o que pode ter interferido na solubilidade desses compostos na solução final.

Tabela 4.11: Área e eficiência da extração SPE para os hormônios.

Composto	20 mg L ⁻¹		500 mg L ⁻¹	
	Área média	% eficiência	Área média	% eficiência
EE2	170,0	70,2	242,5	3,5
EA2	95,0	44,0	178,0	2,40

❖ Limite de detecção (LD_i), Limite de Quantificação (LQ_i) e Linearidade

Na Tabela 4.12 são mostrados os valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para dois hormônios estudados, com base na curva de calibração de baixa concentração.

De acordo com os dados da Tabela 4.12, os limites de detecção (LD_i) obtidos pela curva de calibração foram baixos, e diante da baixa sensibilidade do detector FID, decidiu-se determinar esses limite pelo método visual fazendo as diluições da solução-padrão e injetando-as em duplicata.. O limite de detecção (LD_i) obtido por este método visual, assim como, para os ésteres ftalatos foi de **10 mg L⁻¹** para solução multielementar dos hormônios.

Tabela 4.12: Valores de coeficiente de correlação (r), limite de detecção do instrumento (LD_i) e limite de quantificação do instrumento (LQ_i) para hormônios (n=5).

Composto	r	LD _i (mg L ⁻¹)	LQ _i (mg L ⁻¹)
EE2	0,9911	0,533	1,616
EA2	0,9940	0,678	2,054

❖ Repetibilidade

A repetibilidade foi determinada pelo tempo de retenção da solução-padrão de 600 mg L⁻¹, após 5 injeções sucessivas (Tabela 4.13) .

Tabela 4.13: Valores da repetibilidade com desvio padrão (D.P) e coeficiente de variação (CV) para os hormônios.

Composto	Repetibilidade
	Tr (minutos) \pm D.P (CV%)
EE2	6,33 \pm 0,02 (0,238)
EA2	7,35 \pm 0,33 (4,460)

De acordo com Lanças (2004b), o desvio padrão de até 1% no tempo de retenção ou área do pico, é aceitável. Os desvios-padrão da repetibilidade da solução-padrão dos hormônios foram bem abaixo desse limite, indicando boas condições instrumentais para esses compostos.

A precisão do método geralmente é determinada pelo desvio-padrão relativo ou coeficiente de variação (CV%). De acordo com os cálculos de Brendolan (2000), para o percentual de 0,01% do analito, que corresponde a concentração de 600 mg L⁻¹ da solução-padrão de hormônios estudada na repetibilidade, o limite aceitável de CV é 5,3%. Conforme os dados apresentando anteriormente (Tabela 4.13), o método foi menos impreciso para EE2 em comparação com EA2 apesar de ambos terem sido abaixo do limite aceitável.

c) Análise Qualitativa

A análise qualitativa do lixiviado foi realizada com a amostra de fevereiro de 2009. A preparação e extração da amostra foram realizadas de acordo com fluxograma da Figura 3.6.

Nas figuras 4.26 e 4.27 são mostrados os cromatogramas da análise qualitativa do lixiviado eluído com acetato de etila, durante os estudos de derivatização e, posteriormente, com acetona, conforme a metodologia definida.

Em ambas as amostras houve dopagem para confirmação dos hormônios, mas não foi constatado nenhum dos hormônios pesquisados. Provavelmente a amostra possuía outros metabólitos semelhantes aos hormônios estudados, mas não foi possível comprovação por GC/FID.

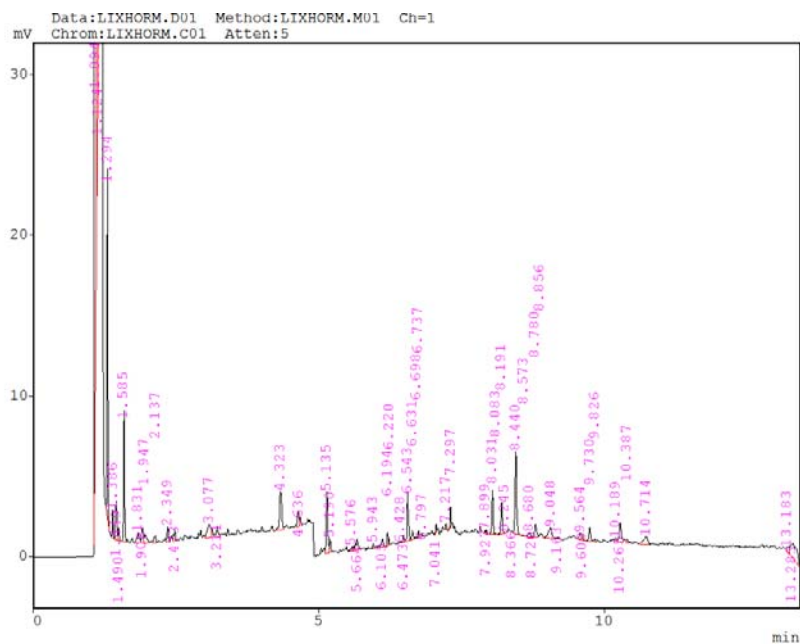


Figura 4.26: Cromatograma do lixiviado extraído com acetato de etila – 05.02.09.

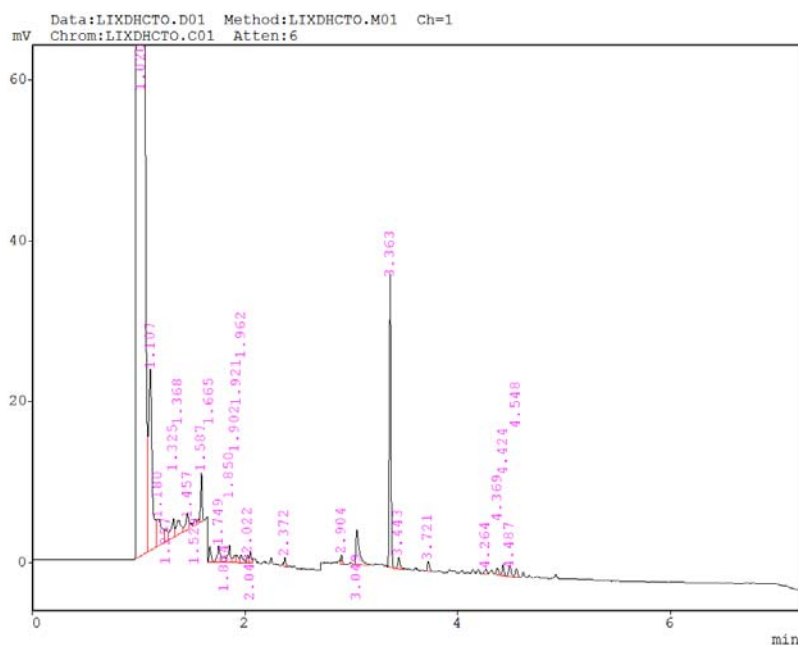


Figura 4.27: Cromatograma do lixiviado extraído com acetona.

4.3. Experimentos de pós-tratamentos

Nesta seção, são apresentados os resultados da avaliação dos experimentos biológicos e de oxidação avançada com radiação artificial e solar, como opções de pós-tratamento de lixiviado previamente tratado por sistemas biológicos.

4.3.1 Reator aerado submerso – RAS

O reator aerado submerso (RAS) foi desenvolvido para atender às normas ambientais, quanto à matéria orgânica, neste caso, expressa pela DQO e a amônia (NH_3). Esses parâmetros possuem limites máximos de 200 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} (CONAMA 357/05), respectivamente, para lançamento de efluentes. Esses parâmetros foram discutidos no item 4.1.1, deste capítulo referente a caracterização do lixiviado (Apêndice F).

Os resultados serão apresentados de acordo com as 5 fases de operação do reator descrita no capítulo 3 (Tabela 3.15), sendo que para fases iniciais de operação do RAS (Fases I, II e III), os resultados foram agrupados para facilitar a compreensão.

4.3.1.1. Fases I, II e III

As Fases I e III corresponderam aos dois períodos de aclimação do lodo aeróbio, inoculado em uma concentração média de $8,5 \text{ g SST L}^{-1}$ para acelerar a partida do sistema. Utilizou-se uma solução sintética composta por acetato, macro e micronutrientes (Tabelas 3.13 e 3.14). A Fase II abrangeu a primeira partida do RAS, com o lixiviado diluído a 25%.

Na Figura 4.28 são mostrados os perfis da eficiência de remoção da DQO e o pH afluente e efluente ao RAS nas três fases (I, II e III). A concentração de oxigênio dissolvido médio (OD) nas fases I e III, manteve-se próxima de $2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, enquanto que, na Fase II, ele foi mantido em torno de $5,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Esse valor médio indicou que o OD não foi um fator limitante para a eficiência na Fase II quando o RAS foi alimentado com lixiviado diluído 25%.

Em relação ao pH, observou-se que, na fase I, o pH do efluente reduziu rapidamente para 4, ou seja, logo após o início de aclimação do reator. Este fato indicou a formação de ácidos durante a utilização do acetato pelos microrganismos aeróbios, presentes no reator, logo, o lodo aeróbio utilizado na partida do sistema não havia perdido a sua atividade. Depois dessa verificação, adicionou-se $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio para o tamponamento do efluente sintético. O pH médio desta fase, para o afluente e efluente foi 7,5 e 8,2, respectivamente.

O pH do lixiviado bruto durante a Fase II foi 9,2, mas após a diluição, o pH foi corrigido com HCl para o valor 7. O pH médio do lixiviado afluente e efluente foi de 7 e 8,5, respectivamente.

A fase III foi um período de readaptação dos microrganismos aeróbios, ou seja, foi realizada a segunda fase de aclimação. Ocorreu, no início desta fase, a queda brusca do pH, o que constatou que não havia ocorrido colapso total do reator na fase II, mas sim, uma inibição. Para garantir a readaptação dos microrganismos, nesta fase, optou-se em adicionar inicialmente, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio na solução sintética e, após uma semana de operação, retornou-se à adição de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, conforme foi feito na fase I. O pH médio afluente e efluente desta fase foi, respectivamente, 6,2 e 7,5, valores um pouco abaixo dos valores encontrados na primeira fase de aclimação desse lodo (Fase I).

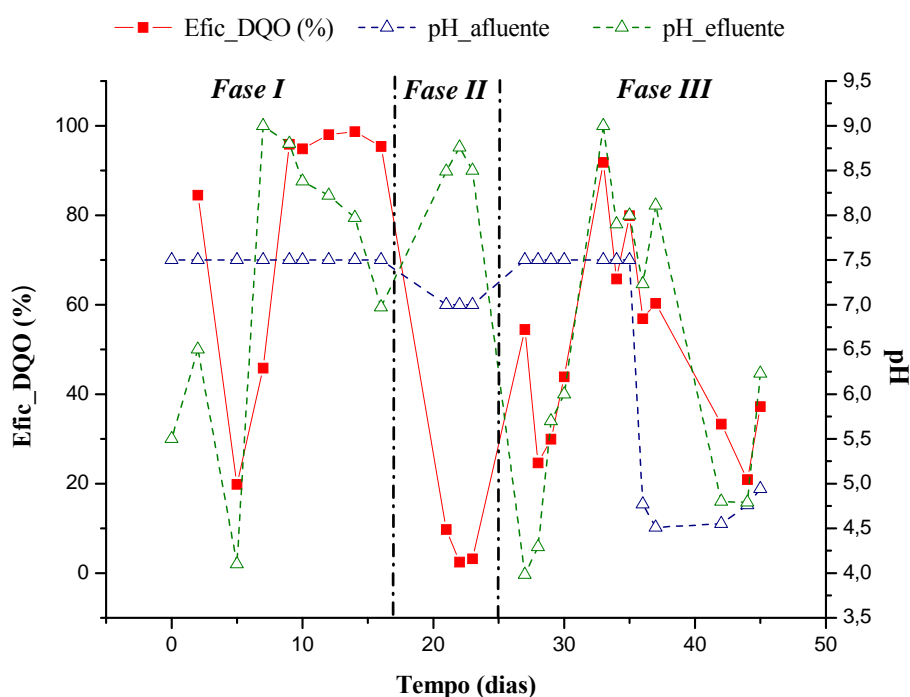


Figura 4.28: Perfis da DQO e pH do lixiviado afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, nas Fases I, II e III.

Em relação à DQO, verificou-se, logo no início de operação do RAS, que houve uma queda na eficiência da DQO (Figura 4.28), mas, em seguida ocorreu um restabelecimento do processo, sendo obtida uma remoção média de DQO_{total} de 95,1%, o que indicou uma boa aclimação do lodo aeróbio inoculado.

Com esses bons resultados, decidiu-se introduzir o lixiviado diluído a 25% e sem adição de macro e micronutrientes, denominada de Fase II. Contudo, houve uma redução drástica em termos de remoção de DQO_{total} , atingindo valores de apenas 3,2% de remoção.

Provavelmente, este fato ocorreu devido às características do lixiviado utilizado, sendo este bastante concentrado, pois a concentração de DQO_{total} do lixiviado sem diluição era superior $10.000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, e também devido à presença de outros elementos, que podem ter sido tóxicos aos microrganismos, inibindo o processo. A característica recalcitrante e tóxica do lixiviado também foi observada por Moraiva *et al.* (2007). Os autores estudaram, em escala de bancada, configurações variadas para definir a melhor partida de reatores aeróbios para lixiviados de aterros sanitários estabilizados. Eles verificaram que a melhor partida foi empregando o lixiviado diluído 10 vezes, em fluxo intermitente e adição de cargas de lixiviado com periodicidade de 2 dias. Segundo os autores, o lixiviado diluído 10 vezes favoreceu maior oxigenação do meio e favorecimento do crescimento de algas, importantes para o mecanismo simbiótico com as bactérias.

Na Fase III, período de readaptação do lodo, buscou-se verificar se os elementos presentes no lixiviado concentrado, utilizado na fase II, haviam causado completa toxicidade ao reator ou apenas inibição da atividade microbiana. Foi obtido nesta fase uma remoção média de DQO_{total} em torno de 49,2%, resultado que comprovou a readaptação do microrganismos, logo, verificou-se que houve uma inibição das atividade microbiana do reator durante a fase II e não a completa toxicidade.

4.3.1.2. Fase IV

Esta fase foi subdividida em 4 etapas (1, 2, 3 e 4), as quais corresponderam, respectivamente, às diluições de 10, 15, 25 e 100% do lixiviado. Foi adicionada uma fonte de carbono externa, neste caso foi adotado o etanol ($0,3 \text{ mL/L}$ de lixiviado). Segundo Contrera (2008), a adição de etanol também se faz necessária, mesmo em pequenas concentrações e por algum período de tempo, para se manter a biomassa ativa quando o sistema de tratamento estiver recebendo, momentaneamente, uma elevada carga de matéria recalcitrante ou inerte.

Na Figura 4.29 são mostrados os perfis do pH e alcalinidade do lixiviado afluente e efluente ao RAS, de acordo com cada etapa, ao longo da Fase IV. De acordo com a Figura 4.29, o pH afluente manteve-se na faixa neutra, enquanto que o efluente situou-se entre a faixa neutra e alcalina.

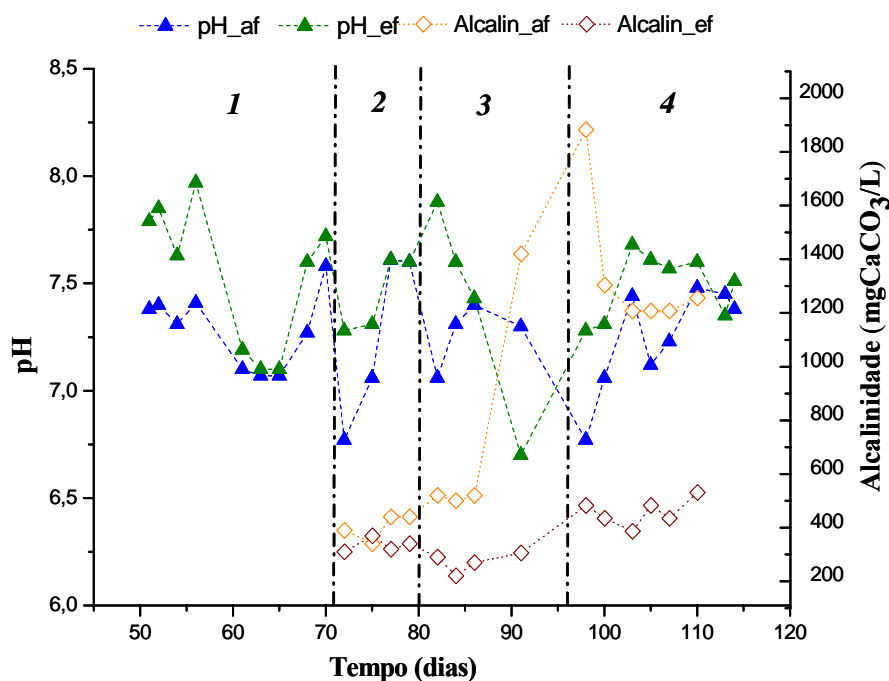


Figura 4.29: Perfis do pH e alcalinidade do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.

Conforme Metcalf e Eddy (2003), o pH na faixa de 7,2-8,0 é considerado ideal para nitrificação. Logo, os valores de pH medidos nesta fase, indicaram boa condição ambiental para ocorrência de nitrificação.

A alcalinidade presente no lixiviado afluente foi importante para manter a estabilidade do reator, ou seja, a alcalinidade presente foi suficiente para o tamponamento do pH durante o processo. Logo, não foi necessária adição de fonte externa de alcalinidade (bicarbonato de sódio), como foi realizado nas fases I e III (Figura 4.28).

Durante as etapas 2, 3 e 4 também foram medidos os ácidos graxos voláteis (AGVs), parâmetro muito utilizado no monitoramento de reatores anaeróbios. De acordo com Contrera (2008), os ácidos voláteis podem ser um importantíssimo indicador da biodegradabilidade anaeróbia dos lixiviados de aterros sanitários, pois, eles representam o produto final de processos fermentativos e hidrolíticos de gorduras, proteínas e carboidratos que constituíam a matéria orgânica presente nos resíduos. De acordo com o referido autor, as concentrações desses ácidos nos lixiviados podem variar bastante com a idade do aterro sanitário, ou seja, os lixiviados de aterros sanitários ditos “jovens”, ou mesmo das frações mais

jovens de aterros velhos costumam apresentar elevadas concentrações de AGV. Entretanto, em aterros sanitários mais velhos, a concentração desses ácidos pode ser muito baixa ou mesmo até zero nos lixiviados.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores médios e o desvio padrão da alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGV) totais e a razão entre AGV e alcalinidade, para o afluente e efluente ao RAS, os quais foram monitorados a partir da etapa 2.

Nas etapas 2 e 3, o efluente do RAS apresentou valores de AGV inferiores ao afluente. Na etapa 4, entretanto, ocorreu o inverso, ou seja, houve uma produção de ácidos dentro do reator (Tabela 4.14). Provavelmente isso ocorreu devido nesta etapa o lixiviado estava sendo usado sem diluição e as características do lixiviado também eram diferentes das etapas anteriores, pois as chuvas já haviam cessado.

Tabela 4.14: Valores médios e o desvio-padrão (D.P) da Alcalinidade total, ácidos graxos voláteis (AGV) e a razão entre eles para o afluente e efluente ao RAS durante as etapas 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.

Parâmetro	Etapa (média ± D.P)		
	2	3	4
Alcalinidade_Afluente (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	402,5 ± 47,9	513,3 ± 11,6	1352,40 ± 229,5
Alcalinidade_Efluente (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	335,0 ± 26,5	260,00 ± 36,06	440,74 ± 60,2
AGV_Afluente (mg L ⁻¹)	56,2 ± 24,9	71,31 ± 15,9	191,26 ± 63,9
AGV_Efluente (mgHAc L ⁻¹)	40,7 ± 12,2	34,38 ± 14,8	247,42 ± 89,9
AGV/Alcalinidade_Afluente	0,1 ± 0,05	0,14 ± 0,03	0,14 ± 0,1
AGV/Alcalinidade_Efluente	0,1 ± 0,03	0,1 ± 0,05	0,6 ± 0,2

No RAS, a alta alcalinidade presente no lixiviado manteve o tamponamento do reator e não ocorreu uma queda brusca do pH, conforme Figura 4.29. A razão de AGV/Alcalinidade apresentada na Tabela 4.14 também apresentou valores abaixo de 0,15, exceto no lixiviado efluente da fase 4, que apresentou valor superior a 0,5. Segundo a literatura, é recomendável que a relação seja inferior ou igual a 0,5.

De uma forma geral, concluiu-se que os resultados de pH, alcalinidade e AGV, durante a Fase IV, indicaram que o RAS manteve uma boa estabilidade, principalmente quando se avalia a boa capacidade de nitrificação.

Na Figura 4.30 é mostrado o perfil da DQO do lixiviado afluente e efluente ao RAS, e a porcentagem de eficiência nas 4 etapas (1,2,3 e 4) ao longo da Fase IV. Nas etapas 1, 2, 3 e 4 os valores médios de remoção obtidos para DQO_{total} foram de 48,0%, 73,9%, 60,3% e 60,3%, respectivamente. A etapa 4 foi com o lixiviado sem diluição e com adição de etanol, pois verificou-se que o lixiviado apresentava baixa DQO_{total} afluente ao RAS. Esse percentual de remoção indicou que o colapso verificado na fase II havia sido por causa da elevada concentração de compostos recalcitrantes e/ou tóxicos presentes no lixiviado, mesmo utilizando um lixiviado diluído (25%).

Observou-se que a DQO filtrada do efluente foi praticamente igual à DQO total, indicando que a matéria orgânica estava na fração solúvel e que não houve perda de sólidos durante a Fase IV.

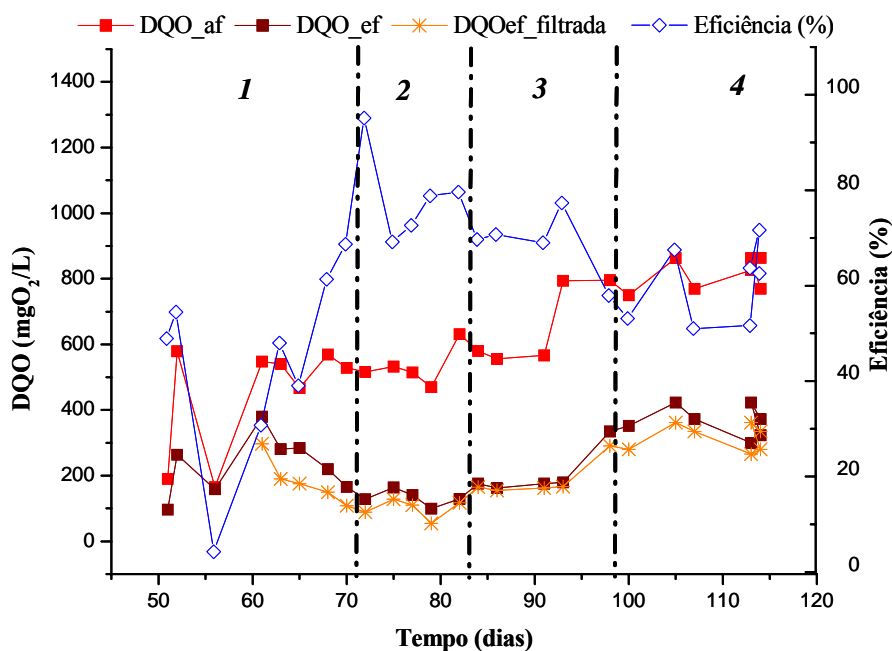


Figura 4.30: Perfis da DQO afluente e efluente ao RAS e a eficiência (%) em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.

Na Figura 4.31 são mostradas as oscilações na concentração de amônia afluente e efluente. Observou-se que nas etapas 1, 2 e 3, os valores de entrada de amônia foram abaixo de 100 mg L^{-1} , mas não ocorre uma remoção acentuada. Para as etapas 1, 2 e 3 foram obtidas eficiências de 9,7% ($\pm 3,8$), 14,1% ($\pm 21,3$) e 52,0% ($\pm 9,4$), respectivamente, as quais foram calculadas com o etanol adicionado. Mas, a etapa 4 apresentou um percentual de remoção de amônia de 89,1% ($\pm 17,7$), indicando uma adaptação dos microrganismos para nitrificação do

lixiviado antigo proveniente do sistema de lagoas de estabilização. A concentração média do lixiviado afluente, durante a fase 4, foi de $169,40 \text{ mgNH}_3 \text{ L}^{-1}$.

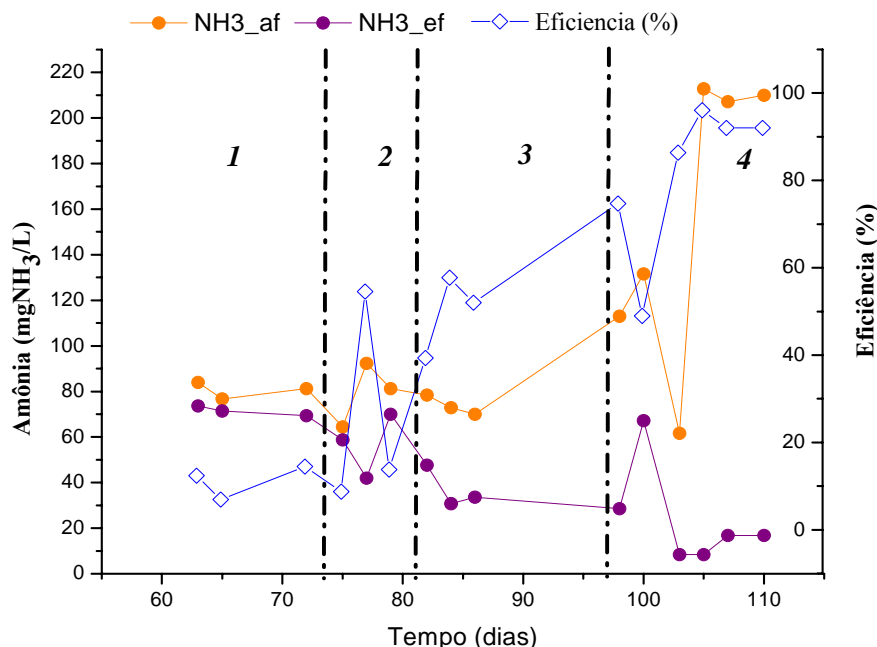


Figura 4.31: Perfis da DQO afluente e efluente ao RAS e a eficiência (%) em relação ao tempo, nas etapas 1, 2, 3 e 4 ao longo da Fase IV.

Hirakawa; Piveli e Sobrinho (2002) estudaram a utilização de um reator aerado submerso como pós-tratamento de um reator UASB para esgotos domésticos. Os autores obtiveram bons resultados em termos de remoção de DQO e DBO, mas, para a amônia, verificaram que ocorreu a nitrificação parcial. No supracitado experimento, valores de nitrogênio amoniacal abaixo de 5 mg L^{-1} foram obtidos somente após 5 meses de operação do sistema UASB-Biofiltro.

Em todas as etapas da Fase IV, o oxigênio dissolvido foi mantido em torno de $6 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ com a utilização de 5 aeradores de aquário. Como foram obtidos bons resultados de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ e amônia ($>50\%$), nesta etapa 4, optou-se em testar o lixiviado sem fonte externa de carbono (etanol), iniciando-se, assim, a Fase V.

4.3.1.3. Fase V

A fase V durou 120 dias e utilizou lixiviado a 100% e sem adição de etanol. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) média foi de 7 mg L^{-1} , não sendo limitante ao processo de oxidação biológica e nitrificação. Os valores médios obtidos, nesta fase, para o pH do lixiviado afluente e efluente ao RAS foram $7,5 (\pm 0,2)$ e $6,7 (\pm 0,6)$, respectivamente. Esses valores indicaram que o reator continuava com uma boa capacidade de tamponamento e estava trabalhando dentro da faixa considerada ótima para os processos biológicos.

Os perfis da alcalinidade e do AGV, do lixiviado afluente e efluente, no decorrer da fase V estão mostrados na Figura 4.32.

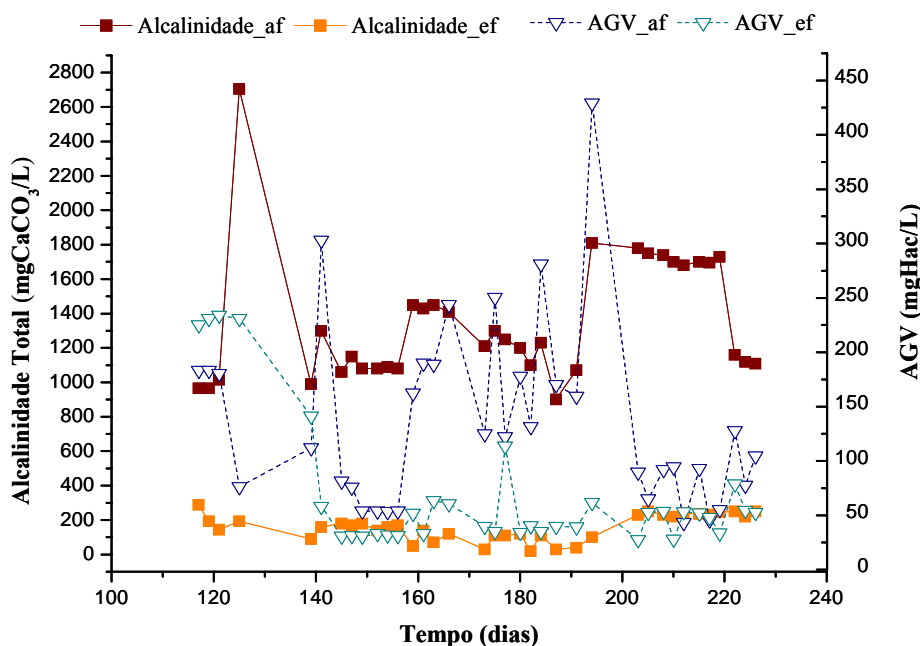


Figura 4.32: Perfis da Alcalinidade e AGV do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, ao longo da Fase V.

A alcalinidade total do lixiviado afluente e efluente, em termos de valores médios, foi de 1346 e $159 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, respectivamente, o que correspondeu a uma redução de $87,8\% (\pm 6,2)$ da alcalinidade total. O consumo de aproximadamente 90% da alcalinidade total se deve a presença de ácidos formados durante a degradação da matéria orgânica biodegradável, quanto para promover a nitrificação, em que são necessários $7,14 \text{ g}$ de alcalinidade (mg CaCO_3) para oxidar 1 g de N-amoniacal.

A variação temporal da DQO total do lixiviado afluente e efluente ao RAS, bem como a DQO filtrada está mostrada na Figura 4.33. Observou-se que a DQO filtrada do lixiviado efluente foi praticamente igual à DQO total, indicando que não houve perda de sólidos no sobrenadante, semelhante à Fase IV.

O reator, nesta fase, apresentou uma eficiência média em termos de remoção de DQO_{total} de 31,1%. A DQO média do afluente e efluente foi de $376,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $259,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Observou-se que a DQO do lixiviado afluente ao RAS era baixa e, possivelmente, continha uma grande fração não biodegradável, o que justificou os baixos valores de eficiência encontrados.

Stephenson, Pollard e Cartmell (2003) estudaram a viabilidade de um filtro aerado para tratamento de lixiviado com DQO afluente de 786 mg L^{-1} , sendo obtida uma remoção de DQO_{total} de 36%, possivelmente devido ao fato de o lixiviado conter uma grande fração não biodegradável.

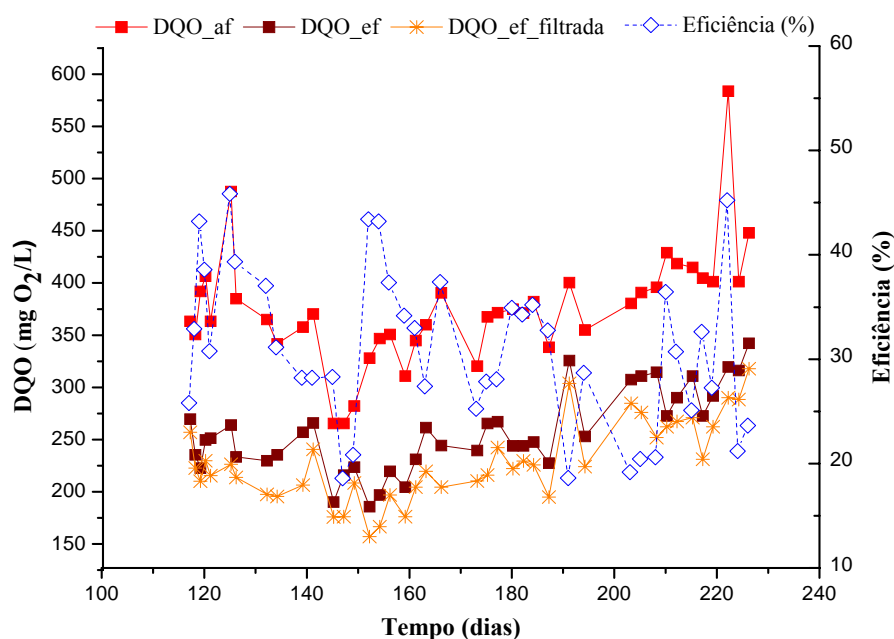


Figura 4.33: Perfil da DQO total e filtrada do afluente e efluente ao RAS em relação ao tempo, ao longo da Fase V.

Os valores de nitrogênio amoniacal afluente e efluente ao RAS e a eficiência do reator são mostrados na Figura 4.34. O valor médio de eficiência de remoção obtido foi de 98,5% ($\pm 1,5$). Verificou-se que houve uma redução acentuada do nitrogênio amoniacal, por meio da nitrificação, sendo atingido valores abaixo de $20 \text{ mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$, limite de descarte definido na Resolução Conama nº 357/05, portanto, o lixiviado atendeu a referida norma.

Jokela *et al.* (2002) trataram lixiviado (composição: $60\text{-}170 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4^+ e $230\text{-}1300 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO) em biofiltros utilizando recheio de tijolo triturado. Eles observaram que em alta DQO , a eficiência do processo de nitrificação diminuía provavelmente devido à competição das bactérias heterotróficas sobre as bactérias nitrificantes.

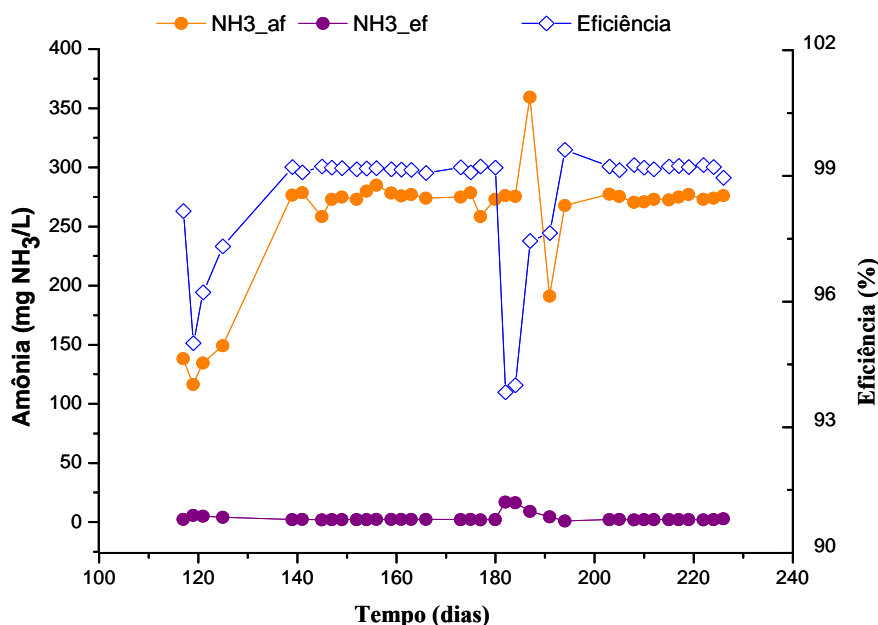


Figura 4.34: Perfil da amônia afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.

Na Figura 4.35 são mostrados os perfis do nitrato e nitrito, afluente e efluente ao RAS, ao longo da fase. Observou-se que o nitrogênio amoniacal convertido em nitrito foi imediatamente convertido em nitrato, já que não houve acúmulo de nitrito no reator, e as concentrações de nitrato aumentaram significativamente.

Em relação ao nitrato, o lixiviado afluente e efluente, respectivamente apresentaram valores médios de $1,6 (\pm 0,9) \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ e $132,9 (\pm 50,0) \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, indicando um aumento e aproximadamente 80 vezes. Para os nitritos, os valores médios do afluente e efluente foram $0,97 (\pm 0,3) \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$ e $0,12 (\pm 0,1) \text{ mg NO}_2^- \text{ L}^{-1}$, respectivamente. A eficiência de remoção de nitritos foi de 87,5%, nesta fase V.

Magri, Sezerino e Phillippi (2007) estudaram dois biofiltros aerados submersos com diferentes meios suportes (cascas de ostras e tampas de polietileno) para o pós-tratamento de efluentes de tanque séptico e verificaram que os referidos reatores foram efetivos na nitrificação (BAS 1: 100% e BAS 2: 62%), tendo em vista a formação de nitratos.

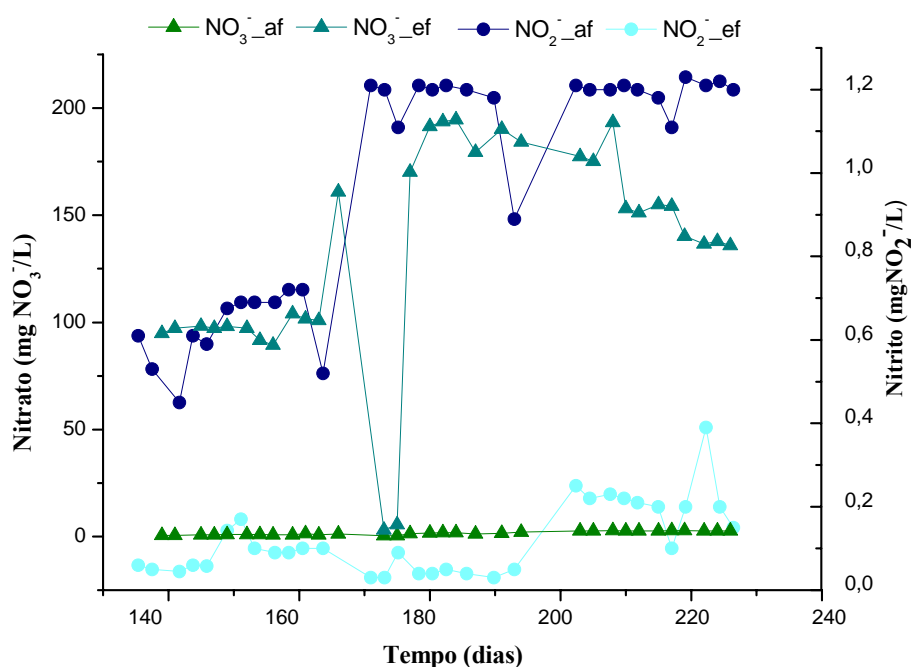


Figura 4.35: Perfil da amônia afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.

O perfil do ortofosfato, afluente e efluente ao RAS, durante a Fase V está apresentado na Figura 4.36. Os valores médios obtidos, para o lixiviado afluente e efluente foram $314,1 (\pm 132) \text{ mg PO}_4^{-3} \text{ L}^{-1}$ e $171,2 (\pm 52,7) \text{ mg PO}_4^{-3} \text{ L}^{-1}$, respectivamente, o que representou uma remoção média de $41,2\% (\pm 15,1)$. Tendo em vista a presença de vários metais pesados e outros cátions no afluente, o principal mecanismo de remoção de P foi provavelmente via precipitação, muito embora não se possa esquecer o mecanismo de assimilação biológica.

Para o fósforo, os limites são definidos de acordo com o escoamento do corpo hídrico. Para ambientes lânticos, o limite é de $0,03 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$ e, para os intermediários é de $0,05 \text{ mg/L P}$. Considerando que o lançamento de efluente não pode comprometer o corpo hídrico receptor, constatou-se nessa situação, que esses valores médios obtidos foram bem elevados para serem lançados nesses tipos de corpos d'água.

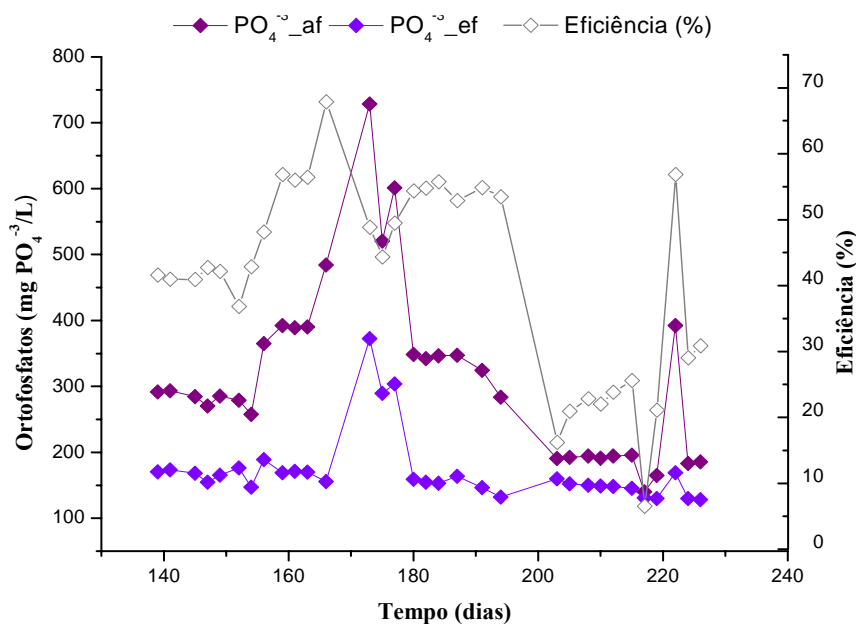


Figura 4.36: Ortofosfato afluente e efluente ao RAS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase V.

4.3.2. Reator em batelada seqüencial – RBS

O reator em batelada seqüencial (RBS) foi iniciado a partir dos valores iniciais do reator aerado submerso (RAS), com o intuito de avaliar o comportamento de ambos os reatores biológicos no pós-tratamento do mesmo lixiviado, quanto ao atendimento às normas ambientais, para matéria orgânica, neste caso, expressa pela DQO e a amônia (NH₃), semelhante ao RAS.

Os resultados serão apresentados de acordo com as 4 fases de operação do reator descrita no capítulo 3 (Tabela 3.16), sendo que os resultados referentes às fases iniciais de operação do RBS (Fases I, II e III) foram agrupados para facilitar a compreensão.

4.3.2.1. Fase I, II e III

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) média, mantida no reator, na etapa de aeração de cada batelada foi de 7 mg L⁻¹, não sendo, portanto, limitante ao processo de remoção de DQO ou nitrificação.

Na fase de aclimação (Fase I), o pH médio da solução sintética afluente e efluente ao RBS foi, respectivamente, 6,9 (± 0,2) e 5,3 (± 0,8). Esses valores indicaram que houve formação de ácidos durante a utilização do etanol pelos microrganismos aeróbios,

presentes no reator, mostrando que o lodo aeróbio utilizado na partida do sistema estava ativo. Em virtude da formação de ácidos, adicionou-se $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de bicarbonato de sódio para o tamponamento da solução sintético.

O RBS apresentou uma remoção acentuada de DQO durante a Fase I. A concentração afluyente média foi de $2782,6 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ($\pm 0,05$), e do efluente foi de $208,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ($\pm 91,8$). Isto evidenciou uma eficiência média de $92,5\%$ ($\pm 3,3$) de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$. Marais e Ekama (1976 *apud* Cybis *et al.* 2004) afirmaram que, a eficiência de sistemas de lodos ativados para remoção de DQO está relacionada ao metabolismo bacteriano, uma vez que um terço da matéria orgânica afluyente é oxidada, e dois terços são incorporados ao lodo.

Na fase II foram estudadas as diluições com o lixiviado, nas concentrações de 25, 50, 100%, tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 horas e adição de etanol. O pH médio das bateladas à 25, 50 e 100%, para o afluyente foram $7,25$ ($\pm 0,14$), $7,51$ ($\pm 0,08$) $7,47$ ($\pm 0,23$), e para o efluente foram $6,97$ ($\pm 0,52$), $6,09$ ($\pm 0,42$) e $6,54$ ($\pm 0,37$), respectivamente.

Na fase III utilizou-se o lixiviado a 100%, com adição de etanol, sendo avaliado o TDH, em 12 e 48 horas. O pH médio afluyente e efluente foi de $7,46$ ($\pm 0,21$) e $6,95$ ($\pm 0,11$), respectivamente.

Na Figura 4.37 está mostrada a variação temporal da DQO durante as fases II e III e a eficiência do RBS ao longo das duas fases.

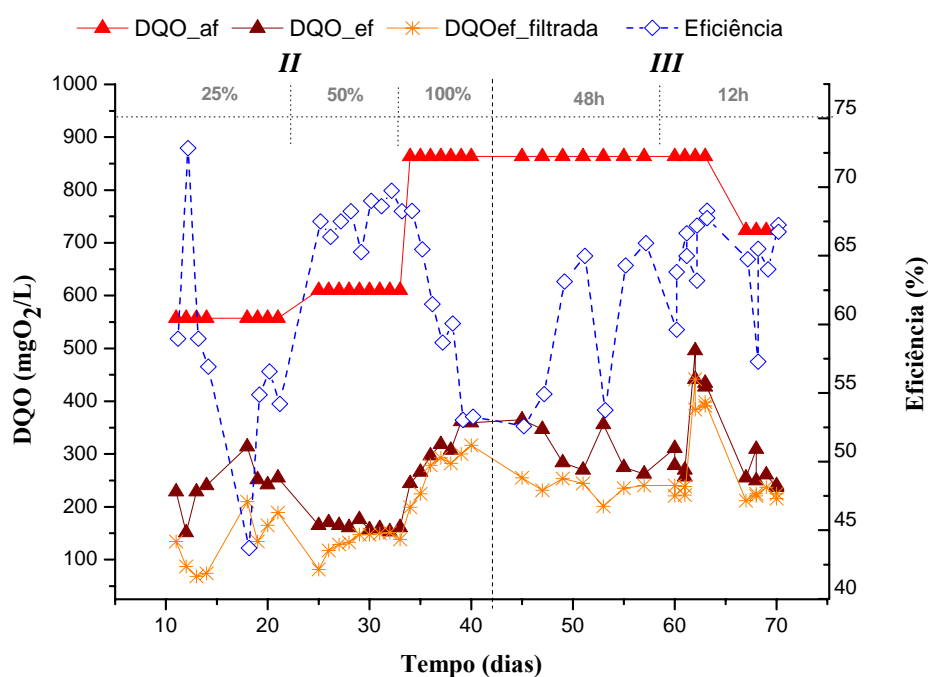


Figura 4.37: DQO afluyente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo das Fases II e III.

Para o lixiviado diluído a 25%, obteve-se uma remoção média de DQO de 56,7% ($\pm 8,0$). Já para o lixiviado diluído a 50% e sem diluição, as eficiências médias de remoção de DQO foram de 73,7% ($\pm 9,2$) e 64,4% ($\pm 5,1$), respectivamente. Esses valores mostraram boa capacidade na remoção da DQO residual do sistema de lagoas de estabilização, assim como, a presença de outros compostos que poderiam causar inibição do processo biológico de tratamento estavam em níveis aceitáveis.

Na fase III, para um TDH de 48 horas, foi obtida uma remoção média de DQO de 63,1% ($\pm 5,9$) e 99,3% ($\pm 0,1$) para nitrogênio amoniacal. Para o TDH de 12 horas, as eficiências de remoção obtidas para a DQO e o nitrogênio amoniacal foram, respectivamente, 65,0% ($\pm 13,7$) e 99,2% ($\pm 0,4$). Assim, as eficiências de remoção mantiveram-se nos mesmos níveis para um TDH bem mais reduzido, o que acarretaria em consideráveis economias no volume do reator biológico.

Sendo assim, no intuito de otimização do sistema e de custos, adotou-se o TDH de 12 horas para a próxima Fase (IV).

4.3.2.2. Fase IV

Depois de analisados os resultados obtidos em diferentes diluições e os tempos de detenção hidráulica, iniciou-se a fase de monitoramento do RBS, utilizando o lixiviado sem diluição, TDH de 12 horas e sem fonte externa de carbono (etanol).

Nesta fase o reator apresentou uma eficiência média em termos de remoção de DQO_{total} de 32,5% ($\pm 6,4$). A concentração afluyente média de DQO foi de 391 mg L^{-1} ($\pm 43,7$) e do efluente de 264 mg L^{-1} ($\pm 36,2$), sendo que, na Figura 4.38 está mostrada a variação temporal da DQO ao longo das bateladas realizadas.

Observou-se que a DQO do lixiviado afluyente ao RBS estava muito baixa e, possivelmente, continha uma grande fração de compostos não biodegradáveis, o que justificaria os baixos valores de eficiência encontrados para o reator.

Os valores de $DQO_{filtrada}$ do efluente foram próximos aos valores da DQO_{total} , indicando que não houve perda de sólidos durante a operação do reator.

Outros estudos também atribuíram à baixa remoção de matéria orgânica devido à baixa biodegradabilidade do lixiviado. Por exemplo, Bae *et al.* (1998) ao realizarem um teste de biodegradabilidade aeróbia de um lixiviado bruto, constataram que apenas 30% da matéria orgânica constituinte do lixiviado estudado não era biodegradável. Contrera (2008), utilizando um sistema de lodos ativados em batelada após um reator anaeróbio, também obteve

eficiências na faixa de 20 a 30%, de remoção de DQO, atribuindo tal situação à complexidade do lixiviado.

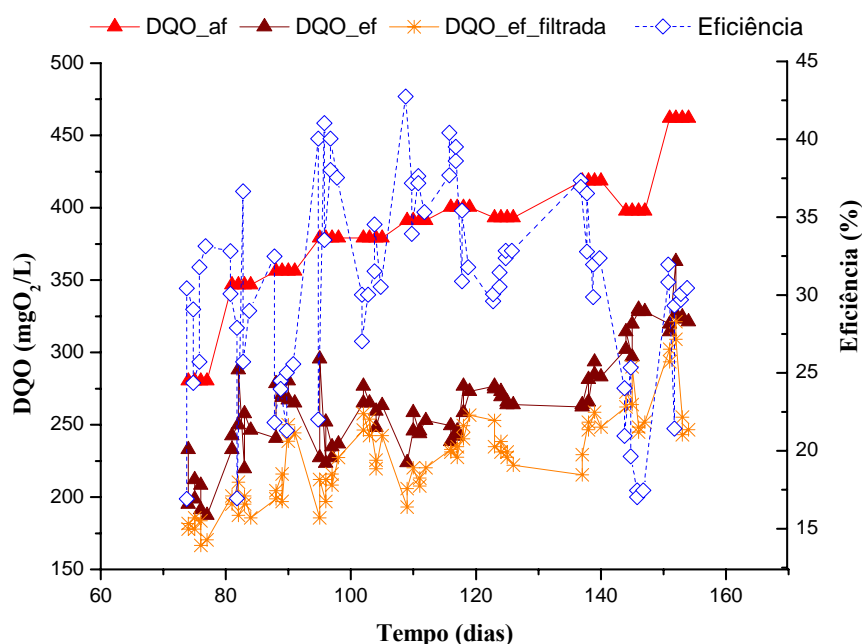


Figura 4.38: DQO afluyente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.

Na Tabela 4.15 são mostradas as concentrações médias dos nutrientes estudados, afluyente e efluente ao RBS.

O RBS apresentou melhor eficiência em termos de nitrificação, obtendo-se uma eficiência do RBS para o nitrogênio amoniacal e nitritos de 99,2% ($\pm 0,4$) mg NH₃ L⁻¹ e 91,8% ($\pm 4,2$) mg NO₂⁻ L⁻¹, respectivamente. Entretanto, os nitratos aumentaram durante o processo, ou seja, o processo de desnitrificação não ocorreu durante a curta fase anóxica do RBS por causa do tempo e a falta de fonte de carbono de fácil degradação.

Tabela 4.15: Valores médios e o desvio-padrão dos nutrientes monitorados durante a Fase IV.

Parâmetro	Concentrações (mg L ⁻¹)	
	Afluente	Efluente
NH ₃	262,7 \pm 35,0	2,2 \pm 0,7
NO ₃ ⁻	2,0 \pm 2,4	84,4 \pm 42,5
NO ₂ ⁻	0,9 \pm 0,3	0,17 \pm 0,02
PO ₄ ³⁻	336,5 \pm 134,0	169,1 \pm 53,5

Verificou-se que houve uma redução acentuada do nitrogênio amoniacal no RBS por meio da nitrificação, sendo atingido valores abaixo de 20 mgNH₃ L⁻¹, limite de descarte

definido na Resolução Conama nº 357/05. Resultados semelhantes foram encontrados por Cybis *et al.* (2004), os quais avaliaram a eficiência de um RBS na remoção de nitrogênio presente em esgoto doméstico com baixa DQO e obtiveram uma remoção média de 88% em três bateladas de oito horas.

A elevada eficiência de remoção dos nitritos indicou que houve uma conversão do nitrogênio amoniacal em nitrito e imediatamente a nitrato, já que não houve acúmulo de nitrito no reator enquanto as concentrações de nitrato aumentaram (Figura 4.39).

Os valores medidos ao longo da fase IV para as formas nitrogenadas estão mostrados na Figura 4.39.

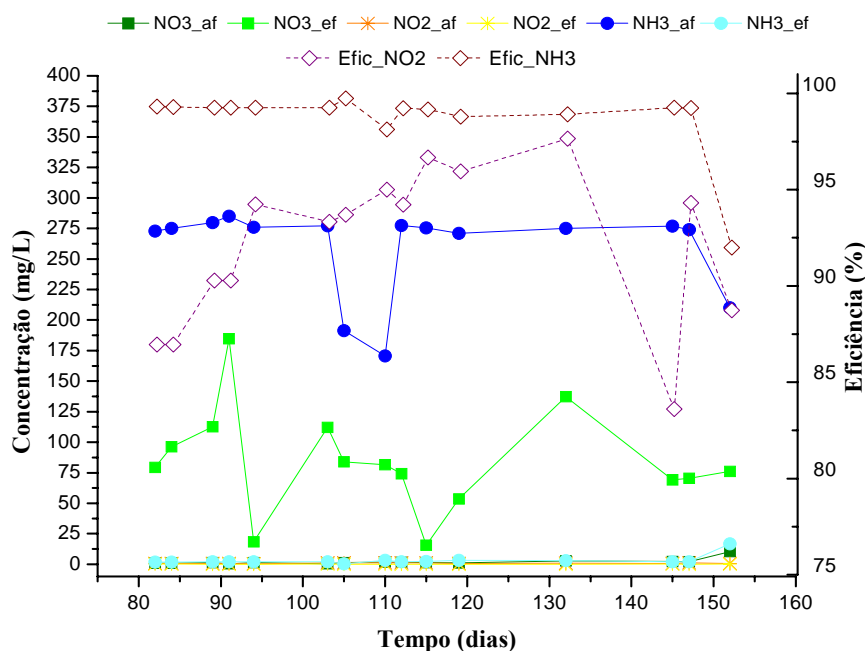


Figura 4.39: Formas nitrogenadas afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.

A capacidade de desnitrificação do sistema poderia ser melhorada, se fosse planejado que houvesse uma fase anóxica visando a desnitrificação no final dos ciclos do RBS, assim como houvesse um monitoramento da idade de lodo. Entretanto, não era objetivo principal do trabalho tal otimização. Neczaj *et al.* (2008) obtiveram uma redução de mais de 80% do Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), no estudo de co-tratamento de efluente de laticínio e lixiviado recalcitrante de aterro sanitário utilizando um reator em batelada seqüencial aeróbio-anóxico.

Garcia *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de um RBS no tratamento de efluentes de uma indústria de refrigerantes e obtiveram tanto na batelada de 12 e 14 horas (3

horas de fase anóxica), mais de 96% de remoção de DQO, nitrificação de 50-55% no final de cada ciclo e justificaram que o processo de desnitrificação não ocorreu devido ao tempo de aeração que reduziu a matéria orgânica disponível para bactérias desnitrificantes heterotróficas.

A relação de C/N também é um fator interferente no processo de desnitrificação. Spagni e Marsili-Libelli (2009) estudaram a remoção de nitrogênio via nitrito em um reator em batelada tratando lixiviado de aterro sanitário antigo. Os autores verificaram que o processo de nitrificação foi superior a 98,0%, a remoção de DQO foi aproximadamente 20-30% devido à baixa biodegradabilidade do lixiviado e que foi necessário a adição de uma fonte externa de carbono (acetato) para melhorar o processo de desnitrificação.

Entretanto, essa relação C/N depende do tipo de efluente, pois Moreira; Yamakawa e Alegre (2002) avaliaram a adição de fonte externa de carbono em um RBS na remoção de matéria carbonácea (DQO) e macronutrientes de águas residuárias de abatedouro avícola. Eles verificaram que a melhor condição estudada na remoção de amônia, nitrito e nitrato foi sem adição de carbono, num ciclo de 12 horas, obtendo-se remoção de 83, 54 e 72%, respectivamente, e para remoção de DQO (72,0%) e fósforo (90,0%), o melhor resultado foi obtido com adição de acetato num ciclo de 21 horas.

Os valores médios obtidos para ortofosfato afluente e efluente ao RBS estão mostrados na Tabela 4.15. A eficiência obtida nesta fase para os ortofosfato foi de 46,9% ($\pm 42,5$), sendo a via por precipitação, o meio mais provável para remoção do fósforo, devido à presença de vários metais pesados e outros cátions no lixiviado afluente, muito embora não se possa esquecer o mecanismo de assimilação biológica.

Sponza e Atalay (2004) estudaram o efeito da DQO e NO_3^- -N em um sistema em batelada anaeróbio/anóxico na remoção de PO_4^{3-} -P, e verificaram que o consumo máximo de P foi obtido entre 800 e 1500 mgNO_3^- -N L^{-1} e 2000-4000 mgDQO L^{-1} , o que correspondeu uma razão DQO/ NO_3^- entre 2 e 3,75.

Os valores médios encontrados para alcalinidade total afluente e efluente ao RBS foram 1342,7 ($\pm 268,7$) e 227,3 ($\pm 158,5$) $\text{mg CaCO}_3 \text{L}^{-1}$, respectivamente. Já os valores de AGVs do afluente e efluente foram 127,1 ($\pm 73,1$) e 45,2 ($\pm 15,2$) mgHAc L^{-1} , respectivamente.

Na Figura 4.40 são mostrados os perfis da alcalinidade total e AGV ao longo da Fase IV. Observou-se que houve uma redução da alcalinidade de 83,3% ($\pm 10,5$), ou seja, a alcalinidade foi consumida no RBS, tanto no combate aos ácidos formados durante a

degradação da matéria orgânica biodegradável, quanto para promover a nitrificação, como discutido anteriormente nos resultados do RAS (7,14 g de alcalinidade (mg CaCO₃) para oxidar 1 g de N-amoniaco). Em relação ao AGV, a redução foi de 60,8% (± 21,0) e a razão que relaciona a estabilidade do reator em média de 0,34.

Houve uma elevação de AGV e alcalinidade afluente, a partir de 120 dias de monitoramento devido à entrada de um novo lixiviado com uma alcalinidade superior ao lixiviado que estava sendo utilizado.

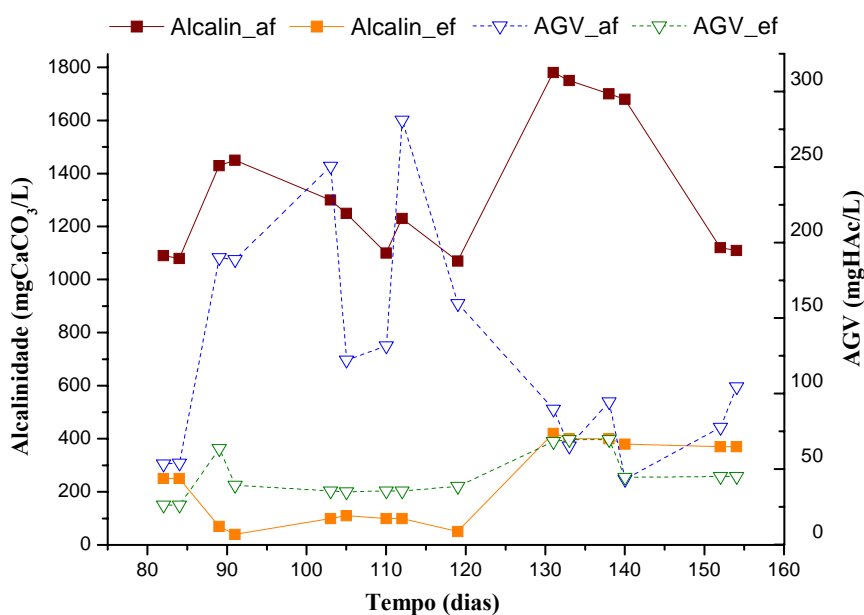


Figura 4.40: Alcalinidade e AGV afluente e efluente ao RBS e a eficiência em relação ao tempo, ao longo da Fase IV.

4.3.3. Fotorreator com lâmpadas UV: H₂O₂/UV

Como descrito no capítulo da metodologia, foram avaliadas 4 variáveis para melhor operação do fotorreator no pós-tratamento lixiviado. Inicialmente, foi estudada a configuração do reator em batelada (com e sem recirculação) ou fluxo contínuo. Depois, o efeito da concentração inicial de H₂O₂ adicionada na solução, posteriormente, analisou-se o efeito do pH entre a faixa ácida a alcalina, e por fim, avaliou-se a potência da lâmpada.

a) Estudo da configuração do reator: batelada ou fluxo contínuo

Os testes de configuração do reator foram realizados com a mesma concentração inicial de H₂O₂ – 1%, para garantir a geração de radicais hidroxilas; sem ajuste de pH 9

(lixiviado natural), e com a máxima potência das lâmpadas (105 watts). Foram estudados os sistemas de batelada com e sem recirculação e fluxo contínuo.

❖ Batelada com recirculação

Os experimentos de batelada com recirculação basearam-se na condição de que, quanto mais vezes houver o contato da amostra com a radiação ultravioleta, melhor será a eficiência do sistema. Desta forma os experimentos foram avaliados quanto a sua eficiência na redução da turbidez, em relação ao tempo de reação e à vazão de recirculação (Figura 4.34).

Foram realizados cinco experimentos com amostras definidas de AM_1 a AM_5. Os experimentos com as amostras AM_1 e AM_2 tiveram vazão de recirculação de 1500 mL h⁻¹, enquanto que os experimentos com as amostras AM_3, AM_4 e AM_5 foram realizados com as vazões de recirculação de 1000 mL h⁻¹, 1500 mL h⁻¹ e 3000 mL h⁻¹, respectivamente. O tempo total dos cinco experimentos foi de 300 minutos, exceto o experimento AM_1 que foi apenas de 180 minutos.

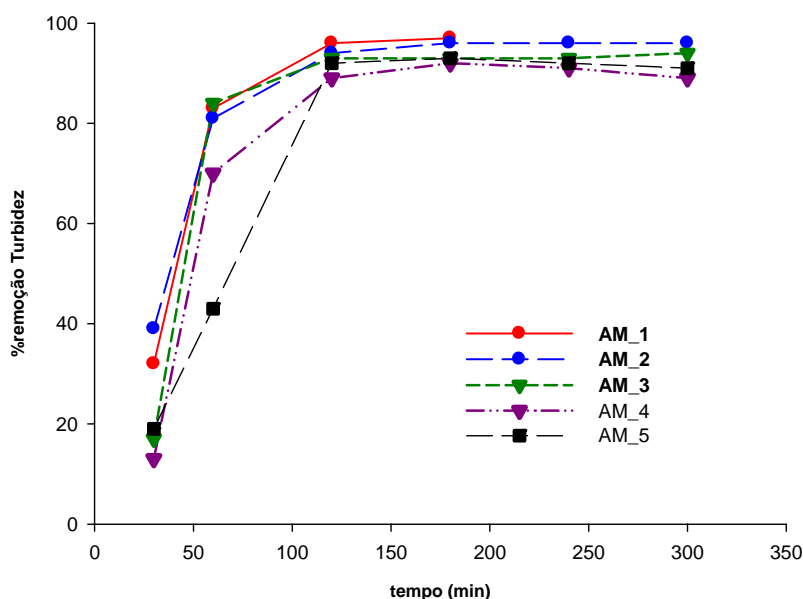


Figura 4.41: Eficiência do sistema H₂O₂ (1%)/UV (105 watts) com tempo total de 300 minutos de reação.

As remoções de turbidez para as amostras de 1 a 5 apresentadas na Figura 4.34, indicaram que, a partir de 120 minutos de reação, não houve diferenças marcantes de remoção de turbidez, com percentuais de remoção de: 96% para AM_1; 94% para AM_2; 93% para AM_3; 89% para AM_4; e 92% para AM_5.

Como as amostras AM_3, AM_4 e AM_5 foram testadas para diferentes vazões de recirculação, pode-se concluir que, independente da vazão de recirculação, foi possível obter remoções em torno de 90%, a partir de 120 minutos de experimento.

Entretanto, operacionalmente foram verificadas algumas diferenças entre as vazões analisadas. Para a menor vazão ($\approx 1000 \text{ mL h}^{-1}$), o reator aqueceu demais ($\approx 80^\circ\text{C}$) e a temperatura da sala manteve-se entre $20\text{-}22^\circ\text{C}$. Esse aquecimento interno pode ter favorecido à rápida degradação do H_2O_2 ou mesmo a formação de precipitados inorgânicos (cálcio, magnésio), que podem cobrir o tubo de quartzo e diminuir a transmitância e consequentemente, a eficiência do processo. Para vazão máxima (3000 mL h^{-1}), inicialmente ocorreu formação de muitas bolhas de ar, o que prejudicou a estabilidade da bomba, pois reduziu sua pulsação.

A vazão de recirculação que propiciou menos problemas foi de 1500 mL h^{-1} , sendo adotada para os estudos posteriores.

Na Tabela 4.16 são mostrados os resultados de $\text{DQO}_{\text{medida}}$ e $\text{DQO}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ que foi calculada, de acordo com a concentração residual do H_2O_2 , e as suas respectivas eficiências de remoção (%rem), durante 300 minutos de experimento, conforme a Equação 3.4. A eficiência foi obtida pela diferença entre, a DQO inicial (tempo zero) e a DQO final (tempo desejado), sendo que primeiro foi feita a somatória da $\text{DQO}_{\text{medida}}$ com a $\text{DQO}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ em cada tempo e depois calculado a eficiência do processo.

Tabela 4.16:: Eficiência de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ para as três vazões de recirculação testadas.

Tempo (min)	1.000 mL h ⁻¹			1.500 mL h ⁻¹			3.000 mL h ⁻¹		
	$\text{DQO}_{\text{medida}}$ (mg L ⁻¹)	$\text{DQO}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L ⁻¹)	%rem	$\text{DQO}_{\text{medida}}$ (mg L ⁻¹)	$\text{DQO}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L ⁻¹)	%rem	$\text{DQO}_{\text{medida}}$ (mg L ⁻¹)	$\text{DQO}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L ⁻¹)	%rem
0	3177	4503	-	3177	4503	-	3177	4503	-
30	6836	1325	28,3	2062	1266	89,6	7289	1364	22,9
60	1622	670	87,6	1206	712	93,6	1759	965	89,7
120	1780	429	82,4	968	493	93,8	788	493	96,2
180	611	429	97,6	709	363	95,5	639	363	96,4
240	418	397	99,7	636	295	95,6	402	363	99,5
300	415	397	99,8	529	225	96,0	352	295	99,3

Os tempos de exposição da amostra à radiação UV foram determinados de acordo com as vazões de recirculação estudadas, a partir da Equação 3.5 apresentada na metodologia.

Na Tabela 4.17 estão os valores obtidos dos tempos de exposição, para cada vazão durante o tempo total de experimento.

Tabela 4.17: Tempo de exposição (T_r) da amostra à radiação ultravioleta.

Q_{rec} (mL/h)	Tr (minutos)					
	30	60	120	180	240	300
1000	12,5	24,9	49,9	74,8	99,7	124,6
1500	11,9	23,9	47,7	71,6	95,5	119,3
3000	10,3	20,6	41,1	61,7	82,2	102,8

O efeito da recirculação da amostra na remoção de poluentes é um fator positivo na eficiência do sistema, contudo, tal eficiência também depende da concentração residual do peróxido. Kurniawan, Lo e Chan (2006); Shu *et al.* (2006) afirmam que, a radiação UV e H_2O_2 isoladamente não são tão eficientes, sendo necessário uma dosagem ótima tanto de radiação quanto de concentração de agente oxidante.

A concentração do agente oxidante residual ($H_2O_{2residual}$) foi determinado para todos os experimentos de batelada com recirculação (AM_1 a AM_5), conforme Figura 4.42.

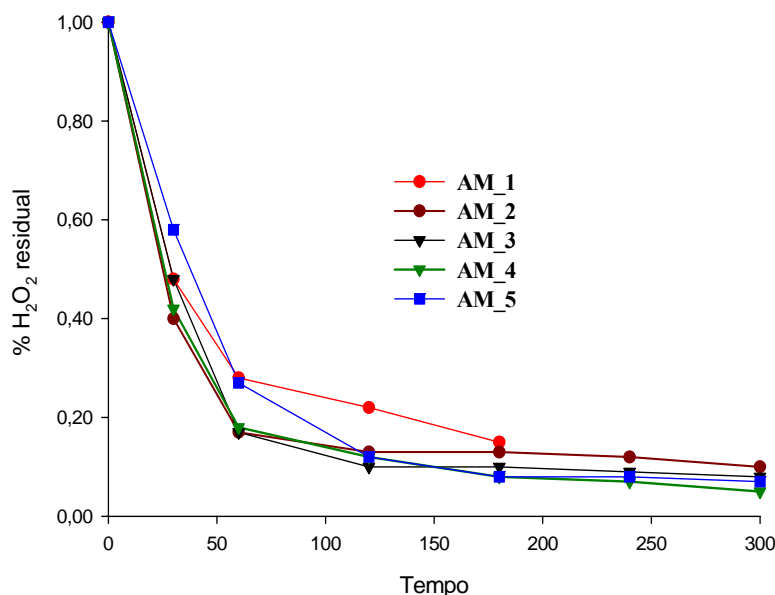


Figura 4.42: Percentual do H_2O_2 residual em sistema de batelada com recirculação com tempo total de 300 minutos.

Os percentuais de $H_2O_{2residual}$ em 120 minutos de experimento, para todas as amostras (1 a 5) analisadas foram inferiores a 15% da concentração inicial, exceto para a

amostra 1. Entretanto, esse percentual de $H_2O_{2\text{residual}}$ correspondeu aproximadamente a 1.000 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Segundo Oliveira *et al.* 2001, o processo de oxidação dos poluentes é totalmente dependente da concentração do H_2O_2 , visto que uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a sua reposição. Com base nos resultados do $H_2O_{2\text{residual}}$, verificou-se que esse não foi um fator limitante neste estudo.

Sendo assim, conforme os resultados obtidos em termos de remoção de turbidez, as condições operacionais verificadas, a mudança visual da descoloração do lixiviado (Figura 4.43) e, buscando um sistema eficiente e viável em termos de custos, conclui-se que, o melhor tempo de reação foi de 2 horas e a melhor vazão de recirculação aproximada foi de 1500 mL h^{-1} .

Pacheco e Peralta-Zamora (2004) avaliaram a integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de lixiviado de aterros sanitários e observaram 75% de remoção de DQO e 96% de redução da área espectral (descoloração) para um tempo de reação de 120 minutos. Resguardando as diferenças dos experimentos, verifica-se que o tempo de reação 120 minutos é um tempo adequado para remoção da cor, degradação dos compostos orgânicos (DQO) presentes em amostras complexas como o lixiviado.



Figura 4.43: AM_4 bruta e alíquotas do lixiviado coletadas em 30, 60 e 120 minutos de reação.

❖ Batelada sem recirculação

Com base nos resultados da etapa anterior, testou-se em duplicata o sistema de batelada sem recirculação para tempo de reação de 60 e 120 minutos, sob as mesmas condições operacionais: potência máxima – 105 watts; concentração de 1% de H₂O₂ e sem correção de pH. Neste experimento, o reator foi totalmente preenchido e a coleta das amostras foi feita no início e término de cada experimento.

Na Tabela 4.18 são mostrados os valores médios dos parâmetros analisados em sistema de batelada sem recirculação, em 60 e 120 minutos de radiação. De acordo com os dados percebeu-se que a diferença entre os resultados, para os dois tempos de experimentos estudados, foi apenas para a temperatura final da amostra, percentual de H₂O₂ residual e a eficiência de remoção de DQO. Em relação à turbidez, parâmetro que foi analisado no sistema de batelada com recirculação, verificou-se que não houve diferença nos resultados, logo, se considerarmos os custos energéticos, o tempo de 60 minutos seria satisfatório para turbidez, porém, quanto à eficiência de remoção da fração orgânica, representada pela DQO_{total}, o melhor resultado foi obtido em 120 minutos (91,3%).

Tabela 4.18: Valores médios do sistema UV/H₂O₂ operado em batelada sem recirculação.

Parâmetros	60 minutos	120 minutos
pH_inicial	9	9
pH_final	8	7,5
% H ₂ O ₂ residual	18	7
DQO _{medida}	2570	693
DQOH ₂ O ₂	803	312
%remoção DQO	72,3	91,3
%remoção Turbidez	89	88
Condutividade inicial (µS/cm)	9030	9030
Condutividade final (µS/cm)	8385	8772
Temperatura inicial (°C)	13	13
Temperatura final (°C)	65	75

Primo, Rivero e Ortiz (2008) investigaram o processo foto-Fenton, Fenton-like, Fenton, UV/H₂O₂ e UV para o lixiviado do aterro sanitário de Cantabria (Espanha). Os autores verificaram que o sistema UV/H₂O₂, com concentrações de peróxido de 5.000 mg L⁻¹ e 15.000

mg L⁻¹, apresentou, respectivamente, 30% e 36% de remoção de DQO. Os autores justificaram o baixo percentual de remoção de DQO a elevada coloração do lixiviado, que, segundo eles pode inibir a transmitância da luz e a ineficiência da fotólise do H₂O₂.

Visualmente, as amostras dos experimentos em 60 e 120 minutos, não apresentaram diferenças significativas, ambas estavam esbranquiçadas, possivelmente devido à presença do H₂O₂_{residual}, conforme a Figura 4.44. Ressalta-se que, durante o experimento sem recirculação foi observada uma intensa formação de espumas, principalmente nos 30 minutos iniciais da reação. Tal comportamento foi possivelmente oriundo da presença de substâncias de caráter tensoativo as quais acima da concentração crítica induzem à formação de espumas, fato que também foi observado por Pacheco (2004).



Figura 4.44: Lixiviado antes e após os testes de batelada sem recirculação.

❖ Fluxo contínuo

Este experimento foi realizado em triplicata (1, 2, 3), com tempo de funcionamento de 8 horas/dia. O tempo de exposição à luz ultravioleta adotado foi de 2 horas, sendo coletadas duas amostras (A e B) do lixiviado pós-tratado para as análises, sendo a amostra A coletada, no decorrer do experimento e a amostra B, no final do experimento.

Na Tabela 4.19 são apresentados os valores de cada experimento correspondente às duas coletas, bem como o valor médio com o desvio-padrão para amostra A e B correspondente aos três experimentos. Verificou-se que, em termos de remoção de turbidez os três experimentos foram satisfatórios e semelhantes com os percentuais de remoção obtidos no sistema de batelada sem recirculação.

O percentual de remoção de DQO foi baixo, e no caso da amostra B, experimento 1, o valor obtido foi negativo. Isso deve ter ocorrido devido ao excesso de H_2O_2 na amostra B. Como era um sistema de fluxo contínuo, à medida que o nível do lixiviado no reservatório baixava, havia reposição de H_2O_2 , proporcional ao volume de lixiviado adicionado, totalizando 1750 mL de lixiviado gastos por experimento. Essa situação de adição de lixiviado com mais peróxido H_2O_2 para garantir peróxido suficiente no reservatório, provavelmente afetou o processo de maneira negativa, ou seja, houve um excesso de H_2O_2 , que pode ter viabilizado condições favoráveis para efeito de seqüestro dos radicais hidroxila, diminuindo a velocidade do processo de oxidação dos compostos, como comentado por Kurniawan; Lo; Chan (2006).

Tabela 4.19: Valores individuais e médios para o pH, H_2O_2 , DQO e turbidez das amostras A e B dos experimentos realizados no sistema UV/ H_2O_2 em fluxo contínuo.

Parâmetros	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Média	
	A	B	A	B	A	B	A	B
pH_inicial	9	9	9	9	9	9	9,00	9,00
pH_final	7,47	7,52	6,53	6,96	6,91	7,05	6,91 ± 0,47	7,05 ± 0,30
% H_2O_2 residual	0,07	0,16	0,06	0,155	0,065	0,17	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,01
DQO _{medida}	4.781,94	7.625,98	5.472,02	6.361,96	-	-	5129 ± 487,96	6994 ± 893,80
DQO H_2O_2	260,20	964,80	224,7	943,40	242,5	1006	242,50 ± 17,75	964,80 ± 31,82
%remoção DQO	29,08	-4,48	17,70	15,01	*	*	23,39 ± 8,05	5,27 ± 13,78
Turbidez	254,00	254,00	254,00	254,00	254,00	254,00	254,00	254,00
%remoção Turbidez	89	87	88	87	88	86	88 ± 0,58	87 ± 0,58

*DQO não foi realizada.

Nesse experimento, com o tempo de reação de 2 horas e vazão aproximada de 250 mL h^{-1} , o aumento da temperatura interna do reator variou entre 75-80°C. Como já foi comentado antes, tal condição pode ter favorecido a degradação do H_2O_2 e precipitados inorgânicos, conseqüentemente, reduzido a eficiência do processo UV/ H_2O_2 .

Visualmente, a coloração da amostra foi turva, bem diferente do sistema de batelada com recirculação (Figura 4.45). Polezi (2003) avaliou o processo H_2O_2/UV em fluxo contínuo e sistema fechado com recirculação e constatou que no sistema contínuo não houve reduções de turbidez, condutividade e DQO, somente da cor. Segundo o referido autor, os possíveis fatores que interferiram nos seus resultados foram o pequeno tempo de reação ou baixa concentração de peróxido.

Apesar da maior claridade da amostra final em relação a amostra inicial, o tempo de exposição da amostra à radiação UV adotado pode ter sido longo demais e o H_2O_2 tenha sofrido maior degradação ainda dentro do reservatório. Logo, apenas a luz UV atuou na amostra, o que isoladamente não é eficiente. E ainda teve o excesso de H_2O_2 devido a sua adição ao longo do processo, o que também comprometeu o processo UV/ H_2O_2 e conseqüentemente, o sistema de fluxo de contínuo. Desta forma, essa configuração não foi selecionada para os estudos futuros.



Figura 4.45: Lixiviado bruto e tratado pelo sistema de fluxo contínuo.

Como conclusão do estudo da configuração do fotorreator, constatou-se que o sistema de batelada apresentou melhores resultados em relação ao sistema de fluxo contínuo.

b) Estudo da concentração inicial de H_2O_2

O estudo da concentração inicial de H_2O_2 foi realizado sem ajuste de pH, máxima potência das lâmpada (105 watts), em sistema de batelada com e sem recirculação. As concentrações testadas foram de: 1%, 0,5% e 0,1%, as quais corresponderam a 10 g L^{-1} , 5 g L^{-1} e 1 g L^{-1} , respectivamente, e foram adicionadas no início do processo.

Wu *et al.* (2004) observaram que em meio alcalino, a adição de peróxido de hidrogênio e máxima incidência de radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, de aumentar a degradação de um efluente. A quantidade de H_2O_2 é um fator fundamental e crucial no processo de UV/ H_2O_2 , como foi verificado no estudo da configuração do fotorreator, além de custos operacionais.

O lixiviado utilizado neste estudo tinha DQO inicial de $1.339,11\text{ mg L}^{-1}$ devido ser o início do período chuvoso, e o lixiviado estava mais diluído, mas com composição mais complexa decorrente do arraste de materiais. No sistema de batelada sem recirculação verificou-se que o pH não sofreu alteração, ao contrário da turbidez, que teve um resultado bem diferente daqueles obtidos anteriormente. Para concentração de 0,1% de H_2O_2 , houve um acréscimo na turbidez, ou seja, aumento de partículas que impediam a penetração da luz, possivelmente devido a quebra de alguns compostos que não foram totalmente mineralizados. O melhor percentual de remoção de turbidez (55% de remoção) foi obtido na concentração de 1% de H_2O_2 , em 120 minutos de experimento (Tabela 4.20).

Tabela 4.20: Valores de pH, turbidez, % de remoção de DQO e o % de peróxido residual para as três concentrações iniciais de H_2O_2 estudada no sistema em batelada sem recirculação.

Parâmetros	Lixiviado	60 minutos			120 minutos		
		0,10%	0,50%	1%	0,10%	0,50%	1%
pH	9	8,8	7,93	8,43	8,5	7,84	8,34
Turbidez (UNT)	33	80	26	20	73	34	15
% remoção DQO	-	68	71,9	70,4	67,8	72,7	74,5
% H_2O_2 residual	-	10	12	13	5	10	4

De acordo com a Tabela 4.20, o percentual de $H_2O_{2\text{residual}}$ foi abaixo de 20%. Se apenas o percentual de remoção de DQO fosse analisado, era possível considerar em termos de custo e benefício que em 60 minutos as concentrações de 0,1% e 0,5% foram melhores. Entretanto, faz-se necessário considerar o H_2O_2 residual, logo, o menor percentual foi para 1% H_2O_2 em 120 minutos, onde foi obtido o maior percentual de remoção de DQO (74,5%), o que

indicou que a melhor concentração inicial de H_2O_2 para o sistema UV/ H_2O_2 , em sistema de batelada sem recirculação, foi de 1% de H_2O_2 e 120 minutos de reação.

Nos estudos de Pacheco e Peralta-Zamora (2004), os autores além de estudarem diferentes sistemas de POAs (UV/ H_2O_2 , Fenton e Foto-fenton), eles testaram adições sucessivas de H_2O_2 , visando manter H_2O_2 no final dos experimentos. De acordo com os resultados dos autores, verificou-se que em 60 minutos de reação todo o H_2O_2 havia sido consumido, fato que propiciou a uma adição contínua de peróxido. Foi concluído que, a melhor estratégia seria a adição inicial de 1000 mg L^{-1} de H_2O_2 com adições sucessivas de concentrações menores (200 mg L^{-1}) para o tratamento do lixiviado pelo sistema UV/ H_2O_2 , após a etapa de precipitação em meio ácido. Nessa configuração de experimento os autores obtiveram uma redução da ordem de 75% em termos de DQO, em 120 minutos de reação.

Resguardando as diferenças, entre o lixiviado deste trabalho e o lixiviado bruto testado por Pacheco e Peralta-Zamora (2004), foi possível constatar a importância da concentração de H_2O_2 adicionada na amostra, o tempo de exposição da amostra à radiação UV e que, em tempo de reação de 120 minutos, não foi necessário adições sucessivas de H_2O_2 .

Na Figura 4.46 são apresentadas as alíquotas do lixiviado, após 120 minutos de reação, correspondente ao lixiviado antes e após cada experimento. Constatou-se visualmente a descoloração gradativa do lixiviado proporcionalmente a concentração do peróxido adicionado.



Figura 4.46: Alíquotas do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 120 minutos de reação.

Nas Figuras 4.47 e 4.48 são apresentados os espectros de absorção de luz entre os comprimentos de onda de 190 nm a 475 nm, para o lixiviado bruto e pós-tratado, nas três

concentrações de H_2O_2 (0,1%, 0,5% e 1%), em 60 minutos e 120 minutos de reação. Foi observado que tanto em 60 minutos quanto em 120 minutos houve uma redução considerável na banda de absorção entre 300 e 350 nm, da amostra com 1% H_2O_2 , sendo bem diferente das outras concentrações principalmente no experimento com 120 minutos de reação.

Kang, Shin e Park (2002) investigaram a presença de substâncias húmicas, em três aterros de diferentes idades (<5anos, entre 5-10 anos e >10anos), na Korea, por vários métodos espectroscópicos. Na análise do espectro UV/Visível, os autores verificaram que os lixiviados dos aterros apresentaram baixa absorbância (< 2A) e que os ácidos húmicos e fúlvicos dos aterros com idade intermediária e antigo, apresentaram intensidades de absorção similares, porém maiores em relação ao aterro novo, sugerindo maior aromaticidade e substâncias com maior massa molecular nesses aterros.

Os autores supracitados selecionaram um coeficiente de absorção em 280 nm, como indicativo de aromaticidade e constataram que a aromaticidade do lixiviado geralmente é baixa, mas que aumenta com a idade do aterro.

Assim, com base nos estudos desses autores, a avaliação quanto à redução da aromaticidade do lixiviado após os experimentos foi feita utilizando-se o mesmo coeficiente de absorção (280nm).

No sistema de batelada sem recirculação, tanto em 60 minutos quanto em 120 minutos, houve uma redução da aromaticidade do lixiviado com o aumento da concentração de H_2O_2 , sendo que no tempo de 120 minutos, essa redução foi de aproximadamente 61%, conforme a Figura 4.48.

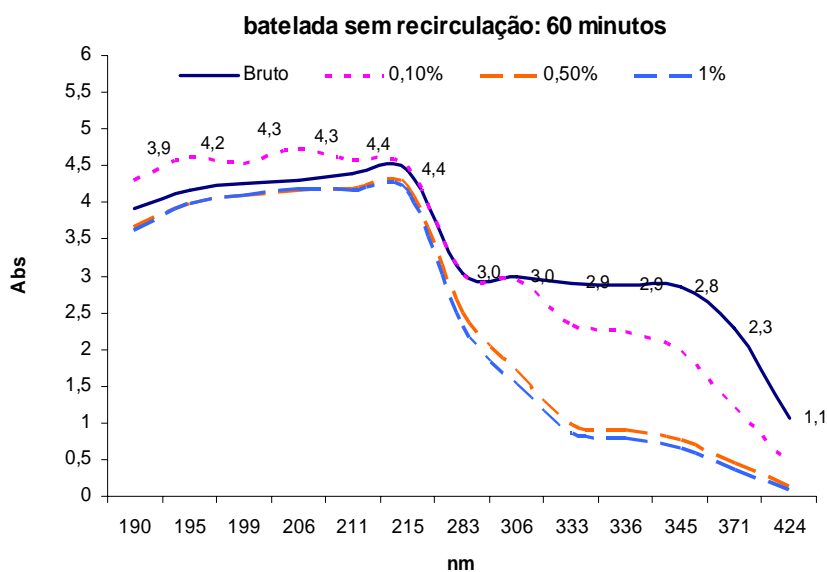


Figura 4.47: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 60 minutos de reação.

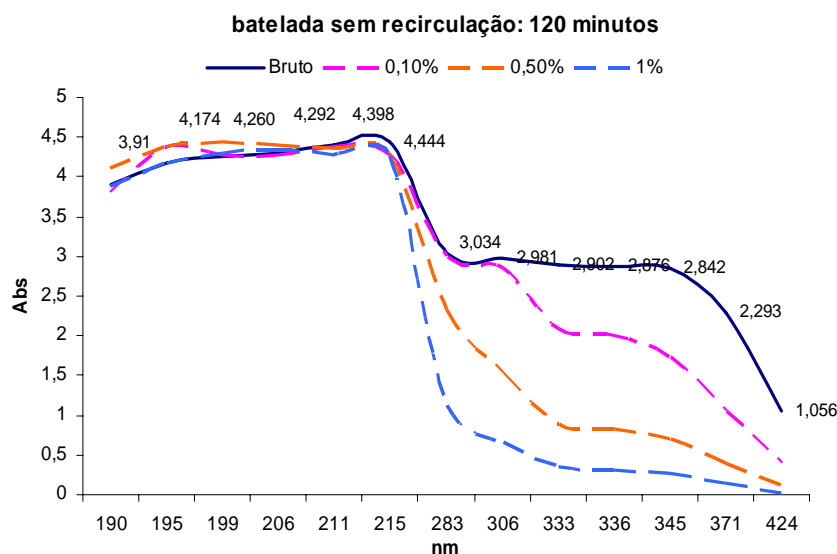


Figura 4.48: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada sem recirculação, 120 minutos de reação.

No sistema de batelada com recirculação a análise foi feita quanto à redução da concentração de DQO inicial (C_0) e final (C) do lixiviado, em relação ao tempo de experimento, para as três concentrações de H_2O_2 , conforme Figura 4.49. Observou-se que a concentração de 1% de H_2O_2 foi a que degradou melhor a amostra, semelhante ao sistema de batelada sem recirculação. No tempo de 120 minutos, foi verificada uma remoção de aproximadamente 80%, enquanto que para as outras concentrações, neste mesmo tempo, não atingiram 60% de remoção.

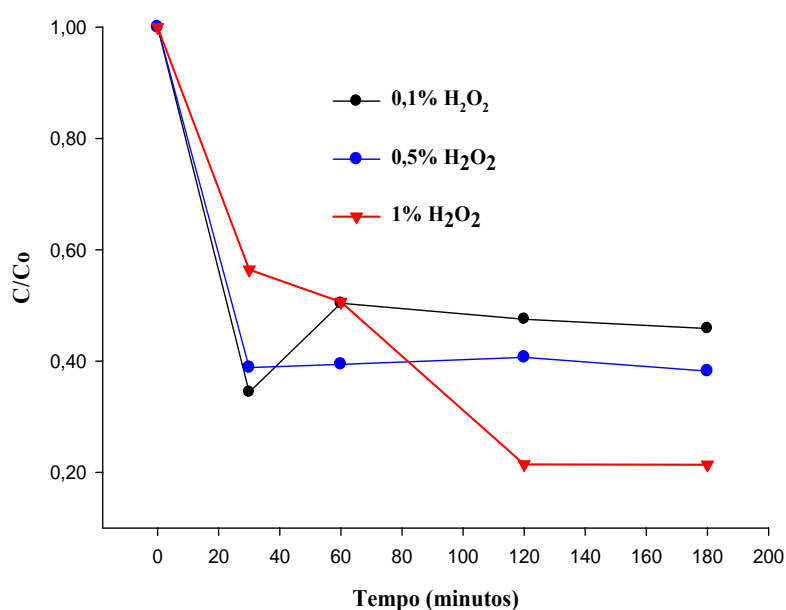


Figura 4.49: Variação da concentração em termos de DQO do lixiviado (C/C_0) versus tempo para as três concentrações de H_2O_2 estudadas no sistema de batelada com recirculação.

A redução do H_2O_2 ao longo dos experimentos, ou seja, o H_2O_2 residual para as três concentrações iniciais de H_2O_2 estudada está mostrada na Figura 4.50. De acordo com a Figura, verificou-se que, o experimento com 0,5% foi o que apresentou maior percentual de H_2O_2 residual ao longo do experimento, e mesmo com um percentual maior de H_2O_2 , outros fatores devem ter interferido no processo de oxidação dos compostos orgânicos (DQO) para a concentração de 0,5% de H_2O_2 (Figura 4.50).

Kurniawan, Lo e Chan (2006) afirmam que o sistema UV/ H_2O_2 é dependente de algumas condições como: tipo e concentração de contaminantes orgânicos, a transmitância da luz na solução indicada pela turbidez ou cor, da concentração de compostos inorgânicos (carbonatos e ferro), dose de H_2O_2 e o pH do meio.

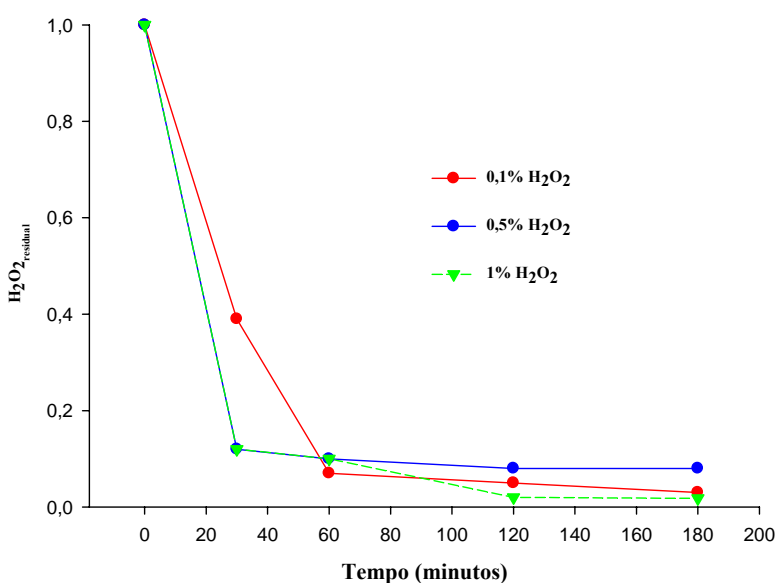


Figura 4.50: Percentual do H_2O_2 residual para 0,1%, 05% e 1% de H_2O_2 no sistema de batelada com recirculação.

A descoloração do lixiviado pode ser observada na Figura 4.51, sendo verificada a diferença drástica do lixiviado bruto e as alíquotas retiradas em 30, 60, 120 e 180 minutos de experimento, nas três concentrações H_2O_2 .

A redução das absorvâncias dos espectros, que também indica a descoloração dos lixiviado foi observada, entre os comprimentos de 190 a 433 nm, das respectivas alíquotas de lixiviado pós-tratado, no sistema de batelada com recirculação, conforme as Figuras 4.52 a 4.54.

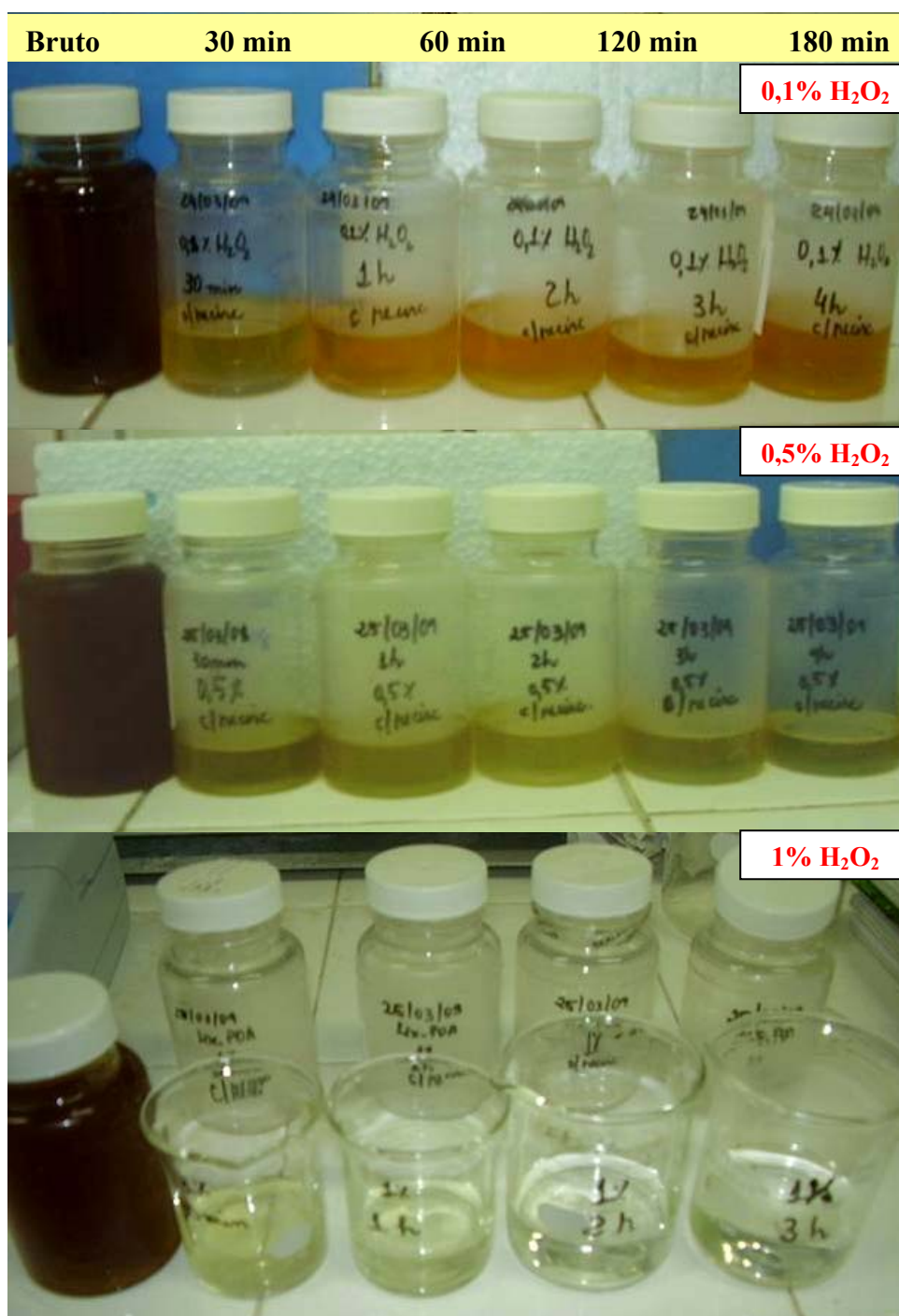


Figura 4.51: Alíquotas do lixiviado bruto e pós-tratado em 0,1%, 05% e 1% de H₂O₂, sistema de batelada com recirculação.

Em termos de aromaticidade (280 nm) foi possível verificar que, na concentração de 0,5% houve um aumento na aromaticidade do lixiviado (Figura 4.53) e, somente na concentração de 1% H₂O₂ ocorreu uma redução acentuada, a partir de 30 minutos de ensaio.

Sendo que, a partir de 120 minutos foi de aproximadamente 90% de redução da aromaticidade (Figura 4.54).

De acordo com os resultados obtidos, a concentração de H_2O_2 adotada para os próximos experimentos foi de 1% H_2O_2 , em sistema de batelada com recirculação.

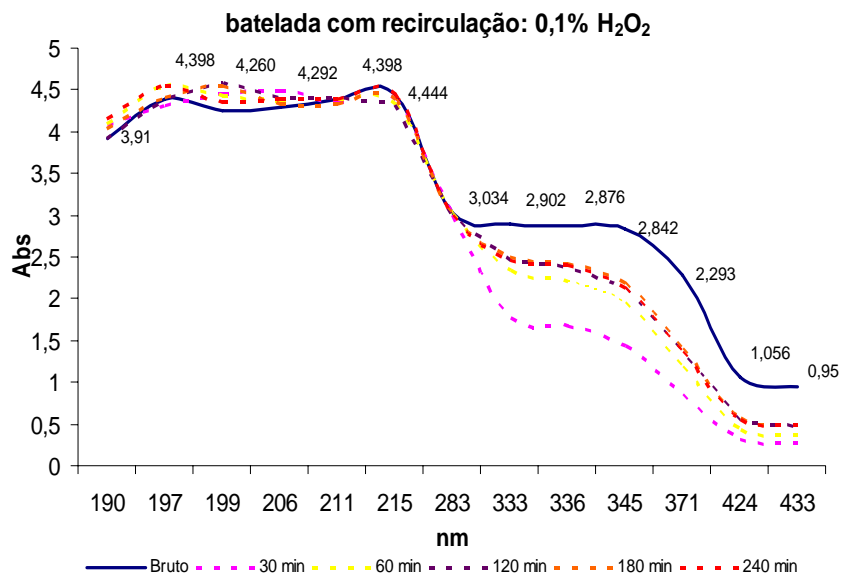


Figura 4.52: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado na concentração inicial de 0,1% de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada com recirculação.

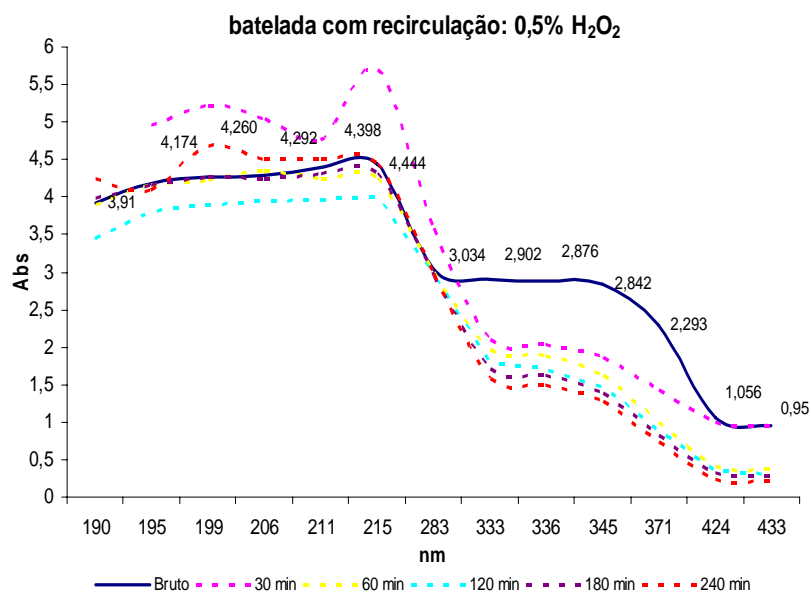


Figura 4.53: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado na concentração inicial de 0,5% de H_2O_2 , sistema de fluxo de batelada com recirculação.

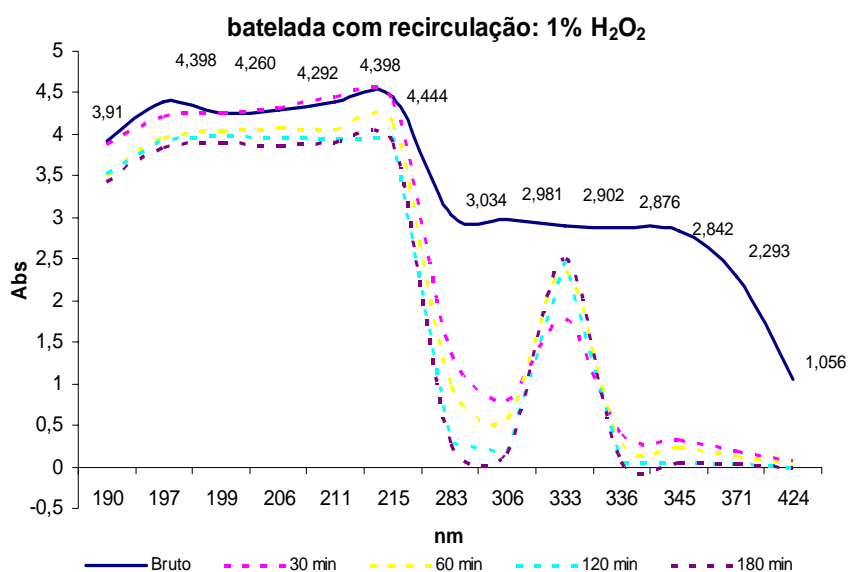


Figura 4.54: Espectro do líquido residual bruto e pós-tratado na concentração inicial de 1% de H₂O₂, sistema de fluxo de batelada com recirculação.

c) Efeito do pH inicial

O estudo do efeito do pH inicial foi realizado nos valores de 1, 3, 5, 7 e 9, concentração inicial H₂O₂ de 1%, máxima potência das lâmpada (105 watts) e sistema de batelada com recirculação. Para este estudo foi utilizado um novo líquido residual com DQO de 2.204 mg L⁻¹. Na Tabela 4.21 são mostrados os valores obtidos para os parâmetros analisados, sendo observado que o pH 7 foi que apresentou melhor percentual de remoção de DQO e turbidez e menor quantidade de peróxido residual no líquido residual pós-tratado. Entretanto, o percentual de remoção de DQO, independente do pH ficou abaixo de 50%. Provavelmente, a composição do líquido residual tenha interferido no processo, pois como comentado anteriormente para o efeito da concentração inicial de H₂O₂, a composição da amostra e a presença de compostos inorgânicos interferem nos percentuais de remoção da DQO (Kurniawan; Lo; Chan, 2006).

Alguns autores afirmam que para sistemas que utilizam UV/H₂O₂, a faixa de pH entre 3 e 4 tem sido a ideal para remoção de DQO. Entretanto, Stasinakis (2008) ressalta que o valor de pH depende do pKa dos compostos desejados. Os resultados apresentados na Tabela 4.21 indicam que para o líquido residual estudado o pH ácido não apresentou bons resultados.

Tabela 4.21: Valores de pH, turbidez, % de remoção de DQO e o % de H₂O₂ residual para valores de pH de 1, 3, 5, 7 e 9, sistema em batelada com recirculação, 1% H₂O₂ e 105 watts.

Parâmetros	pH				
	1	3	5	7	9
pH_final	1,53	5,36	6,59	6,97	7,41
% H ₂ O ₂ residual	9	11	18	10	1
DQO _{medida}	5.489	6.740	6.669	3.991	5.525
DQOH ₂ O ₂	396,5	461,3	725,1	396,5	92,3
%remoção DQO	12,8	6,4	11,4	46	19
%remoção Turbidez	12	-3	21	32	45

A descoloração do lixiviado pode ser observada na Figura 4.55. Verificou-se pelos espectros de absorção de luz entre os comprimentos de 190 a 400 nm, que ocorreu uma redução gradual da absorbância dos espectros para cada pH estudado, sendo essa redução mais acentuada em pH 9, principalmente em relação a redução da aromaticidade do lixiviado pós-tratado (280nm).

Concluiu-se que, apesar do pH 9 ter apresentado melhor redução da absorbância do espectro e aromaticidade, os demais parâmetros analisados apresentaram melhores resultados em pH 7, sendo este o adotado para aplicação do sistema UV/H₂O₂ na degradação dos compostos presentes no lixiviado.

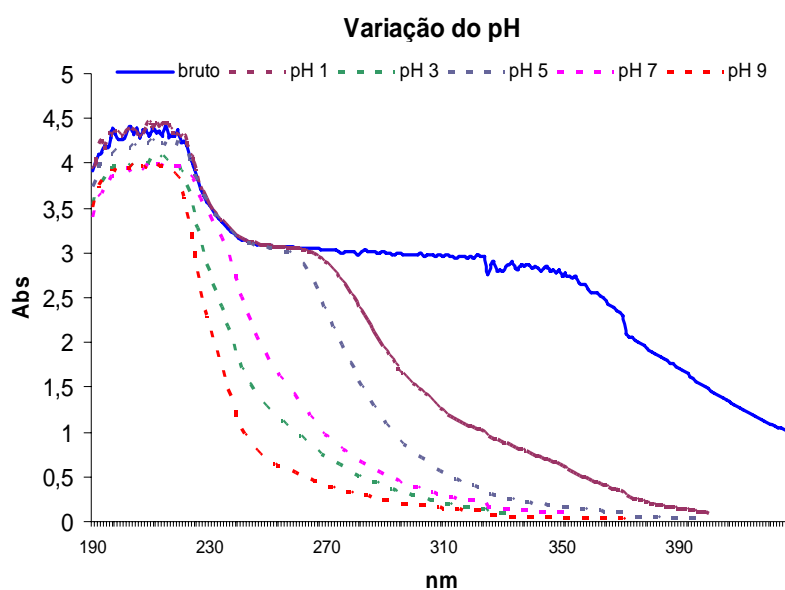


Figura 4.55: Espectro do lixiviado bruto e pós-tratado em pH 1, 3, 5, 7 e 9, 1% de H₂O₂, 105 watts e sistema de fluxo de batelada com recirculação.

d) Efeito da potência da lâmpada

A avaliação do efeito da potência da lâmpada foi a última variável analisada, pois os experimentos anteriores foram realizados na potência máxima (105 watts). Então, resolveu-se testar o sistema nas potências de 30 e 60 watts. Os experimentos foram realizados em sistema de batelada com recirculação, pH 7 e 1% H₂O₂.

As lâmpadas utilizadas nesse estudo foram de mercúrio de baixa pressão, muito utilizadas em sistemas de desinfecção de águas e efluentes. Segundo autores como Chernicharo *et al.* (2001a), essas lâmpadas emitem aproximadamente 85% de sua energia no comprimento de onda de 253,7 nm, fonte de radiação UV mais eficiente e efetiva para os sistemas de desinfecção, uma vez que o restante da energia é absorvido em outros comprimentos de onda.

Na Tabela 4.22 são mostrados os valores obtidos para os experimentos testados, e a comprovação de que a radiação é uma variável fundamental do processo, pois os melhores resultados foram obtidos com a potência máxima de radiação UV.

Tabela 4.22: Valores de pH, turbidez, %de remoção de DQO e o % de H₂O₂ residual para as potências 30, 60 e 105 watts, sistema em batelada com recirculação, 120 minutos de experimento e 1% H₂O₂.

Parâmetros	Potência (watts)		
	30	60	105
pH inicial	7		
pH_final	8,02	7,89	7,41
% H ₂ O ₂ residual	27± 5,3	17 ± 2,3	10 ± 0,6
DQO _{medida}	8.955,0	9.402,0	5.525,0
DQOH ₂ O ₂	1.016,6	669,3	92,3
%remoção DQO	-	-	66
%remoção Turbidez	29	46	61
(-) sem remoção			

Kurniawan, Lo e Chan (2006) em seus estudos de revisão compararam os resultados de eficiência de remoção de DQO para o tratamento de lixiviado de dois aterros sanitários na Alemanha, utilizando o sistema UV/H₂O₂ e verificaram diferenças nos

percentuais de remoção de DQO (59% e 90%) entre os dois aterros, justificando que isso ocorreu devido à diferença das quantidades de lâmpadas empregadas. Segundo eles a maior remoção foi proporcional ao sistema com mais lâmpadas que foram capazes de promover mais radiação UV, e, portanto, ativar as moléculas orgânicas e melhorar o processo de oxidação.

Foi também observado que o percentual de $H_2O_{2\text{residual}}$ foi bem superior nos experimentos de 30 e 60 watts, em comparação com 105 watts, fato que interferiu na análise de DQO, sendo obtidos valores negativos.

Shu *et al.* (2006) avaliaram a influência da intensidade UV na remoção de DQO e cor para lixiviados e verificaram que a melhor eficiência do sistema UV/ H_2O_2 foi obtida quando aplicaram a capacidade máxima de 144 watts de lâmpadas UV de baixa pressão (sistema com 4 lâmpadas de 36 watts cada). Nessa situação houve maior quantidade de formação de radicais hidroxilas livres, visto que em baixas intensidades, a forte carga e coloração do lixiviados reduziram a eficiência do sistema. Situação semelhante foi verificada neste trabalho, quanto maior intensidade UV melhores foram os resultados de DQO e descoloração do lixiviado.

A descoloração do lixiviado foi proporcional a potência da lâmpada estudada (Figura 4.56).

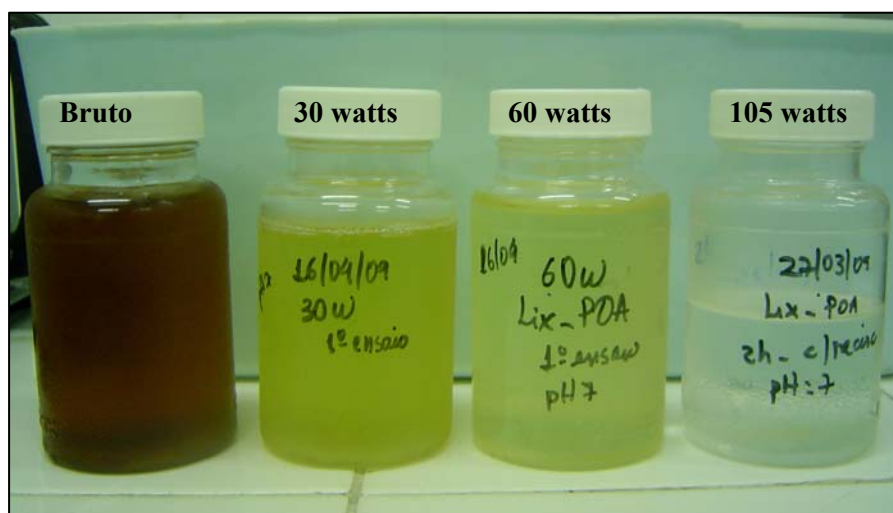


Figura 4.56: Descoloração do lixiviado de acordo com as potências 30, 60 e 105 watts, pH 7, sistema de batelada com recirculação em 120 minutos de reação.

4.3.4. Fotorreator solar

4.3.4.1 Características do lixiviado de Porto- PT

Uma empresa particular foi responsável pela coleta e caracterização físico-química do lixiviado utilizado nos experimentos com radiação solar. Na Tabela 4.23 são mostrados os valores médios obtidos no período de abril a agosto de 2009, e os respectivos limites de alguns desses parâmetros estabelecidos na legislação portuguesa para lançamento de efluente no meio hídrico (Decreto-lei n° 236/98).

Este lixiviado foi proveniente de um tratamento biológico (lodos ativados) e foi possível constatar que, todos os parâmetros analisados estiveram acima dos limites estabelecidos pela legislação portuguesa, exceto o sulfato (Tabela 4.23).

Tabela 4.23: Valores médios, desvio padrão (D.P) do lixiviado antes dos experimentos com radiação solar no período de abril a agosto de 2009, e os limites estabelecidos em Portugal.

Lixiviado de Porto - PT			
Parâmetro	Unidade	Média ± D.P	Decreto-lei n.º 236/98 (Portugal)
pH	Escala Sörensen	7,56 ± 0,90	6,0 – 9,0
Condutividade	mS/cm	20,70 ± 2,54	-
DBO ₅ , 20°C	mg O ₂ L ⁻¹	250,00 ± 67,08	40
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	4505,00 ± 1325,70	150
DBO ₅ /DQO	-	0,05 ± 0,02	-
Nitratos	mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹	335,32 ± 98,78	50
Nitrogênio amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹	126,78 ± 267,37	10
Nitrogênio total	mg N L ⁻¹	1450,00 ± 298,44	15
Fósforo total	mg P L ⁻¹	18,30 ± 3,94	10
Fosfatos	mg PO ₄ ⁻²	3,94 ± 1,64	-
Sulfatos*	mg SO ₄ ⁻² L ⁻¹	366,50 ± 10,61	2000
Cloretos*	mg Cl ⁻ L ⁻¹	3160,00 ± 413,64	-

* Análise realizada por cromatografia iões no laboratório da Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto (FEUP).

Em termos de DQO e nitrogênio amoniacal, os valores médios foram semelhantes ao lixiviado do aterro sanitário ASMOC, o qual foi anteriormente discutido. O intuito do projeto era estudar o processo de fotocálise solar, como opção de reduzir a recalcitrância deste lixiviado proveniente do sistema de lodos ativados (Porto-PT), ou seja, um pós-tratamento para adequá-lo à legislação ou posterior aplicação de um tratamento biológico.

4.3.4.2. Processo foto-Fenton

a) Estudo da concentração de ferro (Fe^{+2})

Nestes experimentos foram realizados 4 ensaios, correspondentes às concentrações de 20, 40, 60 e 80 mg Fe^{+2} L⁻¹, com o intuito de definir a melhor concentração de ferro (Fe^{+2}) para o processo foto-Fenton. Este estudo foi avaliado pela cinética das curvas obtidas em cada ensaio, bem como, em termos de redução do carbono orgânico dissolvido (COD), a quantidade de H₂O₂ consumido e a energia UV (Q_{uv}) acumulada durante o processo. Todos os ensaios de cinética da reação foram realizados com 50 litros de lixiviado, acidificados com H₂SO₄ (2 mL L⁻¹).

Na Tabela 4.24 são mostrados os valores dos principais parâmetros monitorados em cada ensaio.

Tabela 4.24: Parâmetros monitorados nos ensaios de cinética para concentrações de Fe^{+2} .

Parâmetros	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Conc. inicial Ferro (mg Fe^{2+} L ⁻¹)	20	40	60	80
Conc. final Ferro (mg Fe^{2+} L ⁻¹)	7,57	14,29	18,90	34,90
pH inicial após acidificação	2,63	2,82	2,84	3,18
pH final	3,13	3,29	3,18	3,04
COD inicial (mg L ⁻¹)	954,00	917,15	978,30	1085,80
COD final (mg L ⁻¹)	256,47	180,46	133,92	165,26
remoção COD (%)	73,12	80,32	86,31	84,78
H ₂ O ₂ consumido (mL)	1169	1317	1733	2130
H ₂ O ₂ consumido (mM)	206,30	232,30	310,60	377,60
Energia acumulada- Q_{uv} (kJ L ⁻¹)	163,25	155,00	109,91	86,25
Tempo de ensaio (dias)	5,07	3,26	2,19	1,28

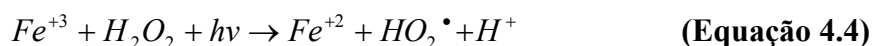
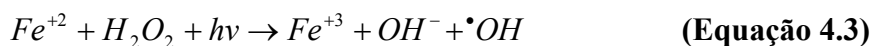
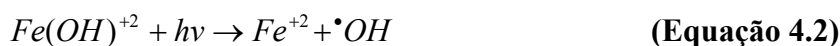
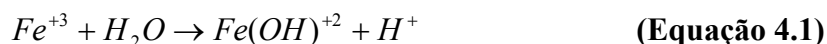
COD= carbono orgânico dissolvido

De acordo com os dados da Tabela 4.24, constatou-se que o maior percentual de mineralização dos compostos orgânicos foi obtido na concentração inicial de 60 mg Fe^{+2} L⁻¹ remoção de (COD = 86,31%), em aproximadamente 2 dias de ensaio e o consumo de 310,60 mM de H₂O₂. Vale ressaltar que a diferença em dias, para cada ensaio, não foi apenas dependente da concentração inicial de ferro, mas fundamentalmente das condições climáticas favoráveis a emissão de radiação UV.

Verificou-se que o pH aumentou ao longo da reação, exceto no ensaio 4, em que foi mantido próximo de 3 e que ao longo dos ensaios 1, 2 e 3 o processo de fotoregeneração do Fe^{+2} não foi favorável devido as variações no pH.

Kim e Vogelpohl (1998) observaram, no experimento $Fe(II)/H_2O_2/UVA$ com lixiviado, que o pH influencia diretamente no processo de fotoregeneração do $Fe(II)$, obtendo os melhores resultados (70% remoção de DQO) em pH 3. Em pH acima de 4 ou abaixo de 2,5, a degradação diminuiu rapidamente, devido a redução da regeneração do $Fe(II)$ e a formação de precipitados de $Fe(III)$. Torrades *et al.* (2003) observaram que o processo foto-Fenton é prejudicado em altos valores de pH devido a formação e precipitação do $Fe(OH)_3$ e que em valores abaixo do ótimo (2,6-2,8) ocorre formação de diferentes espécies de complexos de $Fe(III)$ na solução e poderá interferir na absorção da luz pelo $Fe(III)$.

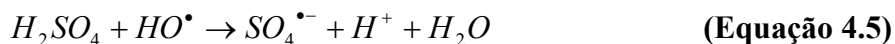
Autores como Gallard e De Laat (2001) e Hermosilla; Cortijo; Huang (2009) explicam que, em solução aquosa, os íons férricos existem como aquo-complexos, e com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. Quando esses complexos de Fe^{+3} são irradiados, ocorre a redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} , e a formação do radical hidroxila, então, o Fe^{+2} reage com o H_2O_2 dando a seqüência ao processo Fenton e regeneração do Fe^{+2} (Equações 4.1 – 4.4)



Na literatura, a inibição das propriedades fotocatalíticas na presença de íons inorgânicos também é justificada pelo fato dos íons $Cl_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$ e $CO_3^{\bullet-}$ atuarem como sequestradores dos radicais hidroxilas para formação de radicais inorgânicos, os quais são menos reativos. Sirtori *et al.* (2009) verificaram que os cloretos são interferentes no processo foto-Fenton, pois os Cl^- atua como sequestrador dos radicais hidroxilas, formando espécies menos reativas, como átomo de cloro ($Cl\bullet$) e radicais de ânions dicloreto ($Cl_2^{\bullet-}$), os quais são regenerados Cl^- ou mesmo formando complexos de Fe^{+3} e cloro que inibem o processo.

Truong, Laat e Legube (2004) estudaram o efeito de sulfatos e cloretos na taxa de oxidação do $Fe(II)$ no processo fenton, e verificaram que na presença de cloretos, nitratos a

taxa de oxidação são idênticas, mas na presença de sulfatos a taxa de oxidação do Fe (II) aumenta, de acordo com a concentração e o pH, mas eles também atuam como sequestradores do radical hidroxila (Equações 4.5 – 4.6)



Tizaoui *et al.* (2007) avaliaram o tratamento por ozônio e a combinação ozônio/H₂O₂ do lixiviado antigo gerado por um aterro controlado em Tunis (Tunísia) e observaram que o cloreto reage com o ozônio e o radical hidroxila, o que justificaria um decréscimo inicial dos cloretos no início dos experimentos, mas que, no decorrer do processo ele reaparece devido a elevada constante cinética envolvendo o ozônio molecular. No caso dos sulfatos, Tizaoui *et al.* (2007) observaram também um decréscimo atribuído somente à reação com os radicais hidroxilas, ou seja, os sulfatos consomem os radicais hidroxilas, que podem reduzir a eficiência do processo oxidativo.

Na Figura 4.57 são mostrados os perfis de mineralização em termos de COD e o consumo do H₂O₂ ao longo dos 4 ensaios realizados, correspondentes às concentrações de Fe⁺² estudadas.

O perfil do H₂O₂ consumido indicou uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente, a partir de 20 kJ_{UV} L⁻¹, ($k_{H_2O_2} = 1,13, 1,48, 2,91, 4,95$ mmol H₂O₂/kJ_{UV}), correspondente às concentrações iniciais de Fe⁺² de 20, 40, 60 e 80 mg L⁻¹, respectivamente.

De acordo com a Figura 4.57, verificou-se que, antes da radiação (rad-on) ocorreu uma redução do COD. Este fato pode ter sido decorrente da grande quantidade de espumas formadas após a correção do pH (2,6-2,8), o que provavelmente deve ter retido uma parcela do COD. E, após a adição do H₂O₂, tais espumas desaparecem e o COD foi então redissolvido na solução, aumentando novamente a concentração do COD.

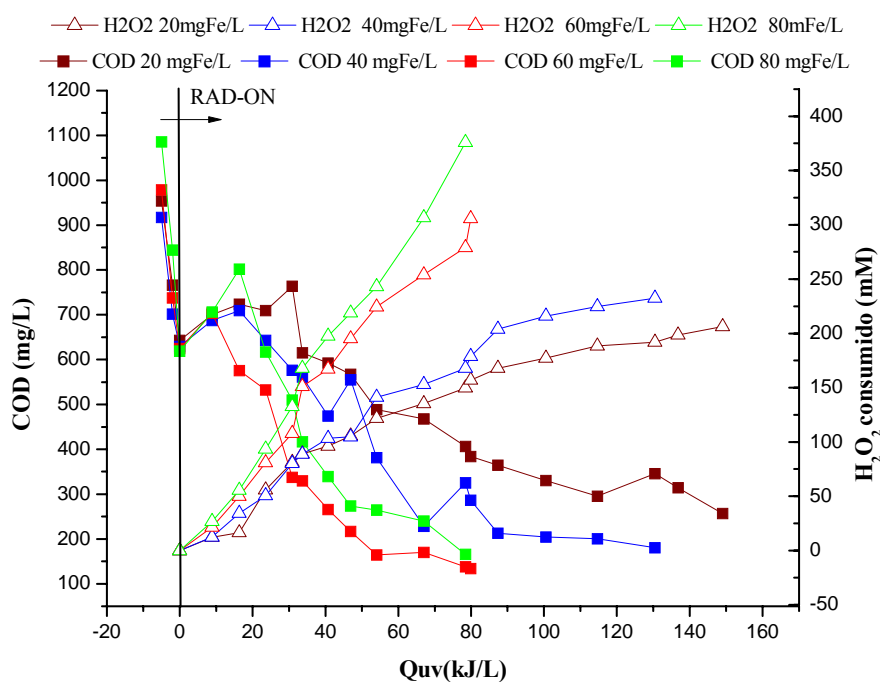


Figura 4.57: COD e H_2O_2 consumido em relação a energia UV acumulada (Q_{uv}) para 20, 40, 60 e 80 $\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$.

O perfil do COD de cada concentração de Fe^{2+} (Figura 4.57) indicou uma reação de cinética de primeira ordem, sendo calculadas para cada curva, a constante cinética (k) e a velocidade inicial de degradação (r_0). As constantes cinéticas calculadas foram: $k_{20} = 0,0067 \text{ L/kJ}_{UV}$; $k_{40} = 0,0092 \text{ L/kJ}_{UV}$; $k_{60} = 0,018 \text{ L/kJ}_{UV}$ e $k_{80} = 0,019 \text{ L/kJ}_{UV}$. E as velocidades iniciais de degradação foram $(r_0)_{20} = 6,39 \text{ mg/kJ}_{UV}$; $(r_0)_{40} = 8,44 \text{ mg/kJ}_{UV}$; $(r_0)_{60} = 17,61 \text{ mg/kJ}_{UV}$; $(r_0)_{80} = 22,80 \text{ mg/kJ}_{UV}$. De acordo com a cinética de reação, constatou-se que, a curva de 60 $\text{mg Fe}^{2+}/\text{L}$ apresentou uma cinética de degradação mais rápida (k_{60} e r_{060}), logo foi a concentração ótima escolhida para os experimentos seguintes.

Na Figura 4.58 e 4.59 são mostradas as alíquotas do lixiviado antes e após os fototratamentos, para cada concentração de Fe^{2+} estudada, em que, visualmente, observou-se a descoloração do lixiviado e o lodo formado no final do processo.

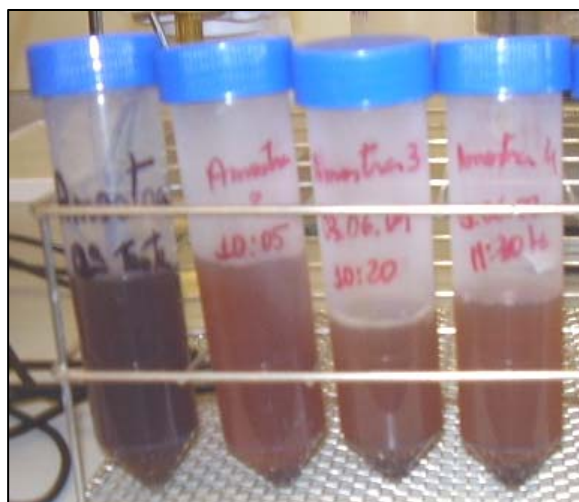


Figura 4.58: Alíquotas do lixiviado no início do processo Foto-Fenton.

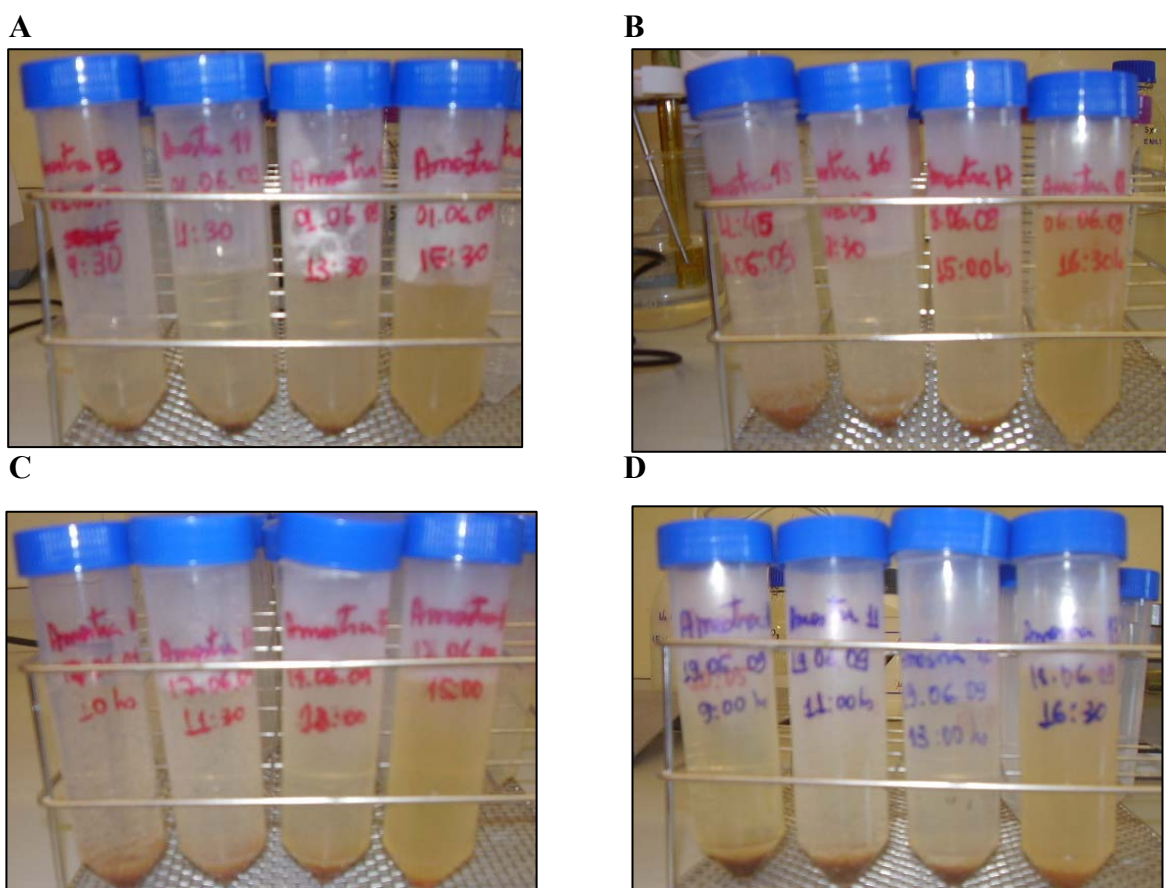


Figura 4.59: Alíquotas do lixiviado no fim do processo foto-Fenton para 20 mg Fe²⁺ L⁻¹ (A), 40 mg Fe²⁺ L⁻¹ (B), 60 mg Fe²⁺ L⁻¹ (C) e 80 mg Fe²⁺ L⁻¹ (D).

b) Determinação do ponto ótimo da biodegradabilidade

Após o estudo da concentração ótima de Fe^{2+} para o processo foto-Fenton, foi realizado um experimento para determinar o ponto ótimo do foto-tratamento, ou seja, qual a condição que geraria um efluente biodegradável e não tóxico. Nos ensaios anteriores, todos tiveram uma quantidade de H_2O_2 residual, mas neste ensaio era fundamental que o H_2O_2 fosse totalmente consumido para evitar que ocorresse a reação Fenton, ou interferências nos testes de biodegradabilidade após a retirada da amostra foto-tratada.

A partir da curva de degradação do COD para $60 \text{ mgFe}^{2+}/\text{L}$ foram definidas as dosagens de H_2O_2 que seriam adicionadas em 50 litros de lixiviado. Após o consumo total de cada alíquota de H_2O_2 adicionada, aproximadamente 500 mL do lixiviado era retirado para análises físico-químicas (**APENDICE H - Tabela H.1**) e para os testes de biodegradabilidade (Respirometria e Zahn-Wellens).

Na Figura 4.60 são mostrados os perfis de mineralização do carbono (COD), o comportamento do pH e do ferro solúvel. Observou-se que o pH aumentou ao longo da reação até o valor de 4. Consequentemente, com o aumento do pH, o ferro solúvel diminuiu, pois pH próximo de 4 favorece a precipitação do ferro e redução da degradação COD, conforme também foi observado por Nogueira *et al.* (2007).

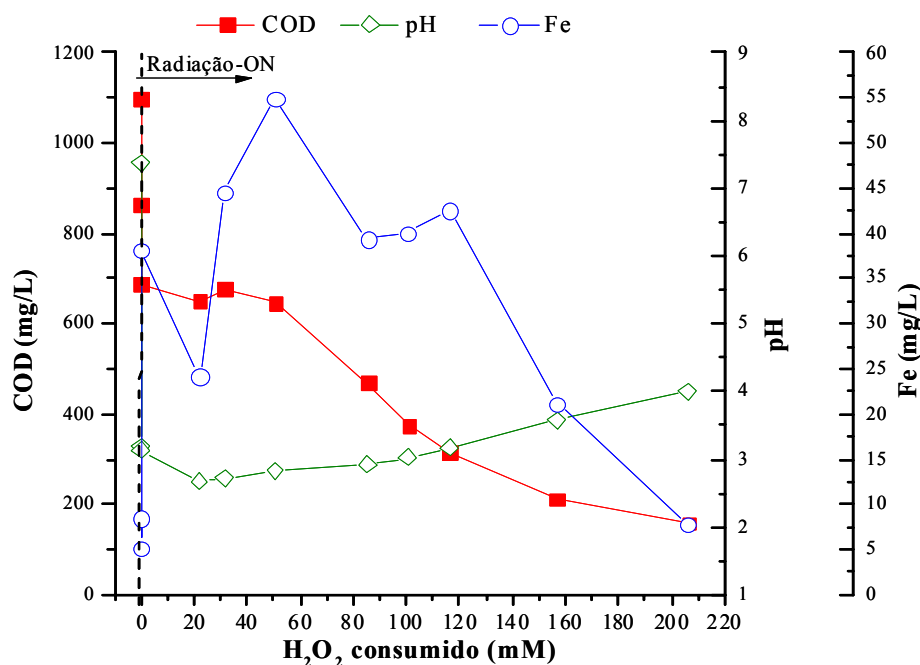


Figura 4.60: COD, pH e concentração de Fe^{2+}/L ($60 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{L}$) em relação ao H_2O_2 consumido.

Segundo Eckenfelder Jr (2000), o pH ótimo do processo fica entre 2,0 e 4,0 pois o Fe(III) produzido permanece na solução, em vez de precipitar como Fe(OH)₃ ou FeOOH.

O perfil da degradação do COD foi diferente do experimento anterior (ensaio 3), visto que a COD inicial do lixiviado foi superior, com COD_{inicial} = 1098,1 mg L⁻¹, e o ponto final da reação teve uma COD_{final} de 158,32 mg L⁻¹. Contudo, como era esperado, a quantidade de H₂O₂ consumida foi inferior (206,2 mM) em comparação ao ensaio anterior (310,6 mM), pois, adição de pequenas quantidades evita que ocorram reações paralelas que prejudicam a eficiência do processo. Essa situação foi observada por Primo; Rivero; Ortiz (2008), quando avaliaram vários processos oxidativos avançados, para o tratamento do lixiviado bruto de um aterro sanitário localizado em Cantabria (Espanha). Os referidos autores conseguiram aumentar, pelo processo de foto-Fenton, a remoção de DQO de 78% para 86%, ao adicionarem H₂O₂ a cada 15 minutos, em vez de adicionarem uma quantidade única.

Na Figura 4.61 são mostrados os perfis de mineralização do carbono (COD) e absorvância a 254 nm.

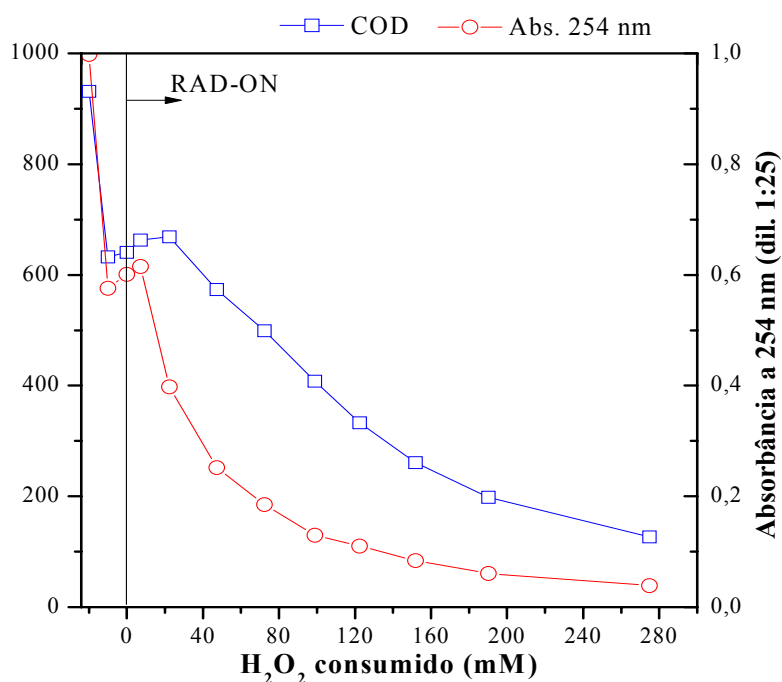


Figura 4.61: COD, polifenóis e Absorbância 254 nm no ensaio com concentração 60 mg Fe⁺² L⁻¹, em relação ao H₂O₂ consumido.

Usualmente, os pesquisadores atribuem a absorção de luz em 254nm aos compostos aromáticos, os quais também reduziram após a correção do pH. Essa redução de aromaticidade pode ser observada pela redução da área espectral ao longo do experimento (Figura 4.62). Vilar *et al.* (2009) também obtiveram comportamento semelhante para

Absorbância 254nm do efluente proveniente do alvejamento da cortiça, após o processo de fotocálise solar.

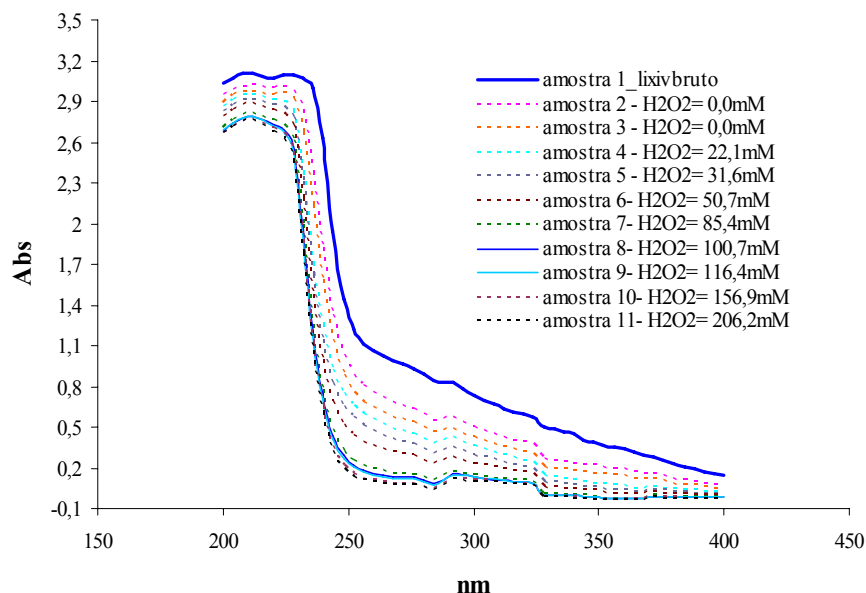


Figura 4.62: Perfil da Absorbância 254 nm no ensaio com concentração $60 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$.

c) Testes de Respirimetria e Zahn-Wellens

Os testes de respirometria e Zahn-Wellens nos indicaram qual o ponto (condições do processo foto-Fenton) em que a amostra estaria novamente biodegradável, ou seja, em que houve uma redução da recalcitrância do lixiviado.

A partir da medição do oxigênio durante 30 minutos para cada amostra coletada (amostra 1 a 11), foi calculada a quantidade de oxigênio consumida (Equação 3.7 – metodologia) e as suas respectivas curvas. Na Tabela 4.25 estão mostrados os valores da taxa de consumo do oxigênio e a quantidade de oxigênio em relação ao carbono (C) presente em cada amostra. Pelo teste de respirometria, constatou-se que, ao longo do experimento, a taxa de consumo de oxigênio aumentou, indicando que a capacidade inibitória do lixiviado aos microrganismos aeróbios diminuiu, ou seja, o lixiviado apresentava-se menos recalcitrante, principalmente a partir da amostra 7 (A7).

Tabela 4.25: Valores de COD e taxa de consumo do oxigênio para as 11 amostras coletadas ao longo do experimento.

Amostra	COD	Taxa de consumo O ₂	mmol O ₂ consumido/ mmol C*h
Branco	-	0,0824	-
A1	1098,1	0,0506	0,0010
A2	865,2	0,0506	0,0013
A3	687,55	0,0353	0,0012
A4	649,94	0,0528	0,0018
A5	678,02	0,0606	0,0020
A6	646,62	0,055	0,0019
A7	470,08	0,0548	0,0026
A8	374,42	0,0489	0,0029
A9	314,9	0,0347	0,0025
A10	212,92	0,0572	0,0060
A11	158,32	0,0201	0,0029

O resultado do teste de Zahn-Wellens é mostrado na Figura 4.63, em que se pode observar o comportamento da biodegradabilidade das amostras retiradas, após o consumo das alíquotas de H₂O₂ adicionadas e pH ajustado entre 6,5-7,5 (ideal para sistema biológicos). Apenas as amostras 10 e 11 (A10 e A11), superaram o limite de 70% de degradação, limite que define quando as amostras estão biodegradáveis, no final do teste (28 dias).

Entretanto, a amostra 9 (A9) obteve uma porcentagem de degradação de 68,3%, ficando muito próximo do limite de biodegradabilidade (Figura 4.63). Logo, associando custos operacionais (H₂O₂, tempo de reação), cinética e o teste de respirometria aos resultados do teste de Zahn-Wellens, foi adotado que o ponto ótimo da biodegradabilidade do lixiviado para o foto-tratamento, ou seja, a melhor condição de redução da recalcitrância do lixiviado foi a amostra 9 (A9), em que foi obtida uma redução de 71,3% de COD, consumindo 116,4 mM de H₂O₂ e 298,14 kJ_{UV} L⁻¹. Essa ótima condição de redução da recalcitrância, ou aumento da biodegradabilidade de efluentes recalcitrantes aplicando o processo foto-Fenton, nem sempre é atingida. Por exemplo, Oller *et al.* (2007) estudaram a viabilidade de um sistema combinado de foto-Fenton e reator biológico para mineralização do metilfenilgliceno (MPG), um composto não-biodegradável, precursor dos fármacos. Os autores verificaram, pelo teste Zahn-Wellens, que apenas em baixas concentrações de COD (46,9 e 92,7 mg L⁻¹) foi possível atingir

o limite de 70%, pois em COD em altas concentrações (163 e 124 mg L⁻¹) não atingiu-se o referido limite, ou seja o processo foto-Fenton não foi eficiente.

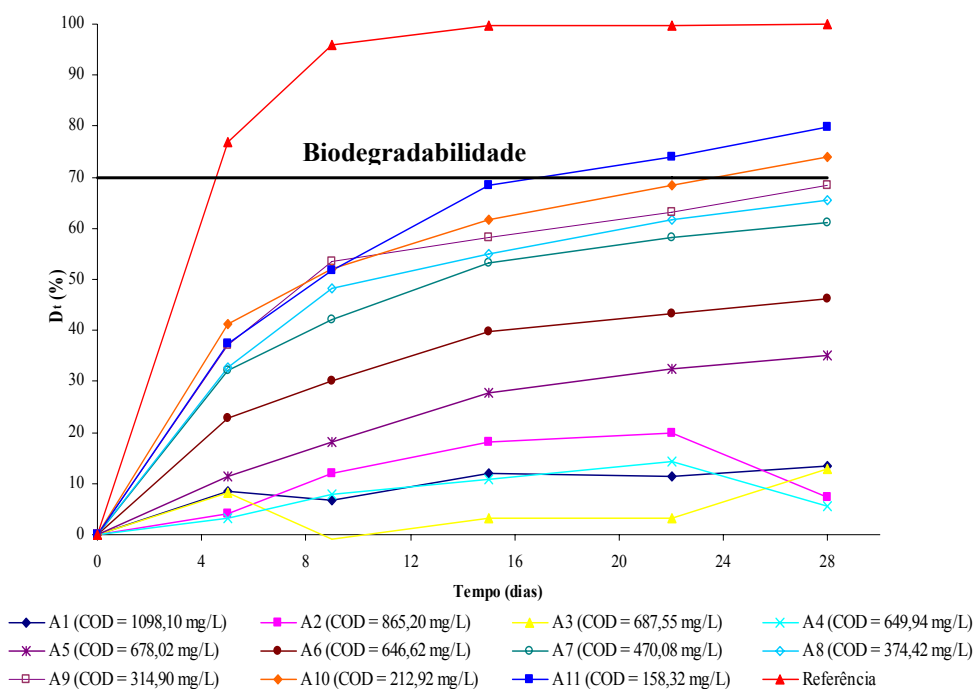


Figura 4.63: Teste Zahn Wellens (28 dias) das amostras retiradas após consumo do H₂O₂ adicionado, concentração de Fe⁺² (60mg L⁻¹).

4.3.4.3. Foto-Fenton e reator anóxico

A partir dos resultados do experimento do ponto ótimo de biodegradabilidade do lixiviado, verificou-se, pela caracterização físico-química das amostras (A1-A11), que NH₄, P_{total} e PO₄⁻ não sofreram grandes alterações, mas, os nitratos aumentaram consideravelmente (**APENDICE I - Tabela H.1**). Diante dessa situação, que já havia sido verificada em outros ensaios realizados na própria FEUP, decidiu-se realizar um estudo do lixiviado foto tratado pelo processo foto-Fenton seguido de um reator anóxico.

O reator anóxico foi operado em batelada com recirculação, sendo inoculado com aproximadamente 70 litros de lodo proveniente do sistema de lodos ativados da ETE de Freixo. Após homogeneização, foram adicionados 7 litros de lixiviado sem foto-tratamento, glicose, como fonte externa de carbono (≈ 1000 mg C L⁻¹) e nitrato de sódio, com fonte de nitratos (350 mg N L⁻¹), para aclimação dos microrganismos. Esse período de aclimação foi realizado por aproximadamente 15 dias.

O experimento de foto-Fenton foi realizado com 105 litros de lixiviado e $COD_{inicial}$ de $1.115,90 \text{ mg L}^{-1}$. O experimento durou aproximadamente 3 dias úteis e foram necessários: $199,6 \text{ mM}$ de H_2O_2 , $114,91 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$ e $60 \text{ mgFe}^{+2} \text{ L}^{-1}$ para que fosse obtida uma COD_{final} de $351,61 \text{ mg L}^{-1}$. Esse valor foi um pouco superior a COD da amostra 9 ($COD = 314,90 \text{ mg L}^{-1}$) selecionada no teste de biodegradabilidade, mas esse fato foi atribuído às características desse novo lixiviado utilizado.

Aproximadamente 70 litros do lixiviado foto-tratado, com pH corrigido para o valor 7 (NaOH), foram encaminhados para o reator anóxico. A relação de C:N referida como ótima para o processo de desnitrificação é 3:1 (Ma *et al.* 2009), e quando essa relação não for atendida faz-se necessário a adição de fonte externa de carbono (metanol).

Na Figura 4.64 são mostrados os perfis da COD e das formas nitrogenadas convertidas para N no reator anóxico.

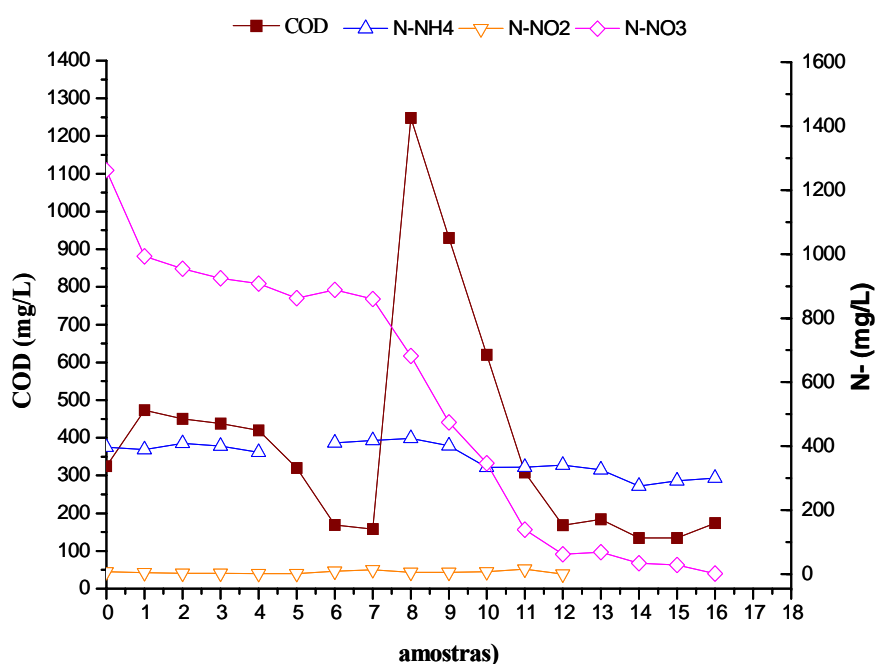


Figura 4.64: Perfis da COD e formas nitrogenadas das amostras coletadas do reator anóxico.

No reator havia elevada quantidade de nitrato no início do experimento $NO_3^- = 5588 \text{ mg L}^{-1}$, que, convertido em N, correspondeu a $1261,8 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Como foi adotado que a COD inicial de $314,90 \text{ mg L}^{-1}$, do lixiviado foto-tratado era biodegradável, não foi adicionado, inicialmente, metanol. Contudo, a redução de nitratos foi muito lenta no início do experimento, provavelmente devido a relação C:N igual a 3, não ter sido atendida. Sendo assim, após a coleta da amostra 7, foi adicionado metanol na concentração aproximada de

1500 mgC L⁻¹, seguido de mais uma adição de 100 mgC L⁻¹ no penúltimo dia do experimento. Consequentemente, a partir da amostra 8 ocorreu uma rápida redução dos nitratos (Figura 4.64) atingindo a concentração final de 7 mgNO₃⁻ L⁻¹, aproximadamente 99% de redução. Entretanto, o COD final do reator foi de 174,10 mg L⁻¹, ou seja, ainda restaram, aproximadamente, 50% do COD inicial do lixiviado foto-tratado.

Situação semelhante foi realizada por Oller *et al.* (2007), os quais avaliaram o processo combinado de foto-Fenton e um reator de biomassa imobilizada para uma solução de 5 pesticidas. Eles verificaram que, mesmo a solução após o foto-tratamento ser considerada biodegradável, foi necessária adição de carbono de fácil degradação; neste caso os autores utilizaram (glicose) e assim obtiveram uma redução de aproximadamente 90% de amônia e COD.

Koh *et al.* (2004) analisaram o tratamento do lixiviado do norte da Alemanha por um sistema combinado por oxidação fotoquímica utilizando lâmpadas de radiação UV seguido de lodos ativados. Eles verificaram que as lâmpadas de mercúrio a vácuo apresentaram melhores resultados, e que após o sistema de lodos ativados o lixiviado apresentou valores de DQO, DBO, compostos halogenados e toxicidade dentro dos limites dos padrões ambientais.

Na Figura 4.65 são mostrados os perfis de cloretos e sulfatos presentes nas amostras. Os fosfatos foram algumas vezes identificados com concentração inferior a 10 mg PO₄⁻³ L⁻¹. Observou-se um aumento na concentração de sulfatos devido o reator possuir um sistema automático de ácido-base com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (H₂SO₄ e NaOH) para ajuste do pH em 7, sendo verificado maior adição de H₂SO₄ durante o experimento. Apesar da oscilação na concentração dos cloretos, houve uma pequena redução de aproximadamente 21% de Cl⁻.

É importante enfatizar que este foi o primeiro teste foto-Fenton e reator anóxico do grupo de estudo da Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto (FEUP), e que a partir desses resultados, novos testes continuaram sendo desenvolvidos, principalmente em relação ao ponto ótimo de biodegradabilidade do lixiviado, considerando que o ponto ótimo (amostra 9) adotado, durante a operação do reator, não esteve realmente biodisponível, sendo necessária a adição de fonte externa de carbono (metanol) para que ocorresse a redução dos nitratos. Além do carbono orgânico, outro ajuste deverá ser feito quanto ao aumento dos sulfatos decorrente do ajuste do pH, uma reprogramação do sistema de ácido-base, pois os valores obtidos estão acima do limite de 2000 mgSO₄²⁻ L⁻¹ definido na legislação portuguesa (Decreto-Lei 236/98).

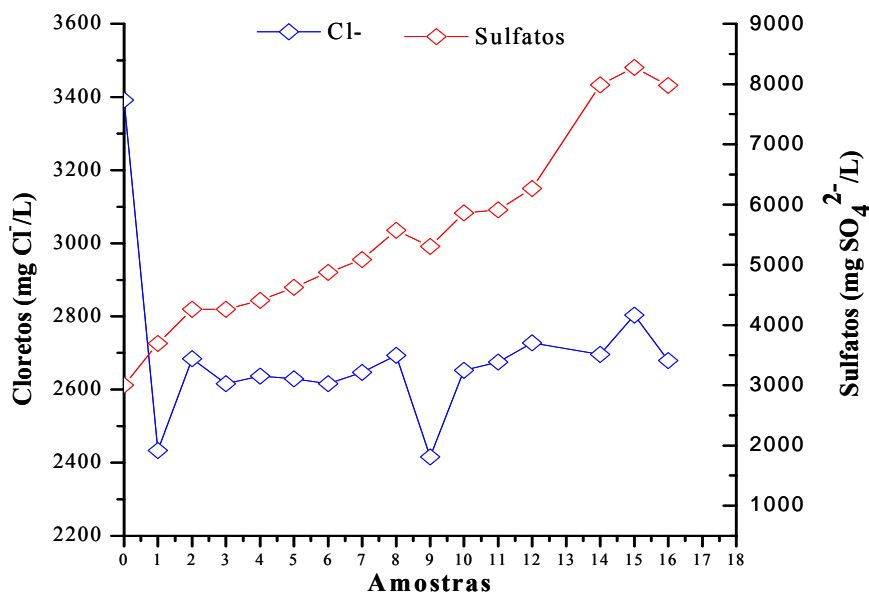


Figura 4.65: Perfis de cloretos e sulfatos presente no reator anóxico.

4.3.4.4. TiO_2/UV e $TiO_2/H_2O_2/UV$

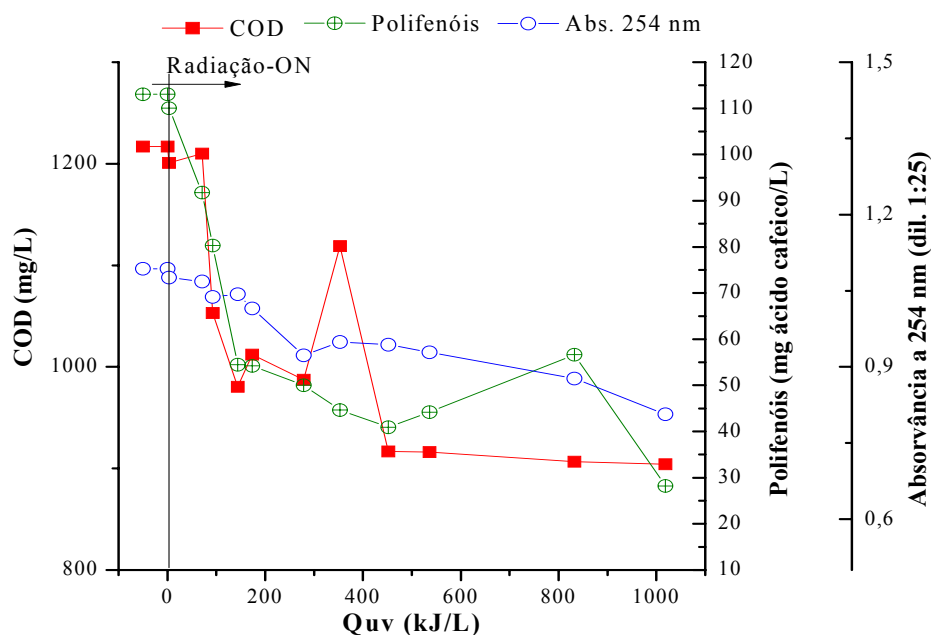
Todos os experimentos com TiO_2 utilizaram uma concentração de $200 \text{ mg } TiO_2 \text{ L}^{-1}$ e 35 litros de lixiviado. Foram realizados dois experimentos com TiO_2/UV , sendo que no experimento I não houve correção do pH do lixiviado (pH 7,45), e no experimento II, o pH da solução foi corrigido para aproximadamente 5, no intuito de reduzir a presença de íons inorgânicos na solução, como os carbonatos. O experimento II foi realizado com base nos estudos de Wiszniowski *et al.* (2004), os quais verificaram nos seus estudos de degradação de ácidos húmicos, que a presença de HCO_3^- inibiu a atividade fotocatalítica da superfície do TiO_2 .

Na Tabela 4.26 são mostrados os valores dos parâmetros monitorados por aproximadamente 10 dias, para cada experimento (I e II). De acordo com os valores obtidos, o processo fotocatalítico com TiO_2 não foi satisfatório em termos de remoção de COD, sendo obtido no experimento I, apenas 25,7% de mineralização do carbono orgânico (COD) enquanto que, no experimento II, praticamente não houve mineralização.

Tabela 4.26: Valores dos parâmetros monitorados nos experimentos I e II com TiO₂.

Parâmetros	Experimentos	
	I	II
Conc. TiO ₂ (mg L ⁻¹)	200	
pH inicial	7,45	5,15
pH final	8,32	5,95
COD inicial (mg L ⁻¹)	1287,50	1087,21
COD final (mg L ⁻¹)	904,32	1069,10
remoção COD (%)	25,70	1,70
Energia acumulada - Q _{UV} (kJ L ⁻¹)	1018,84	512,48
Polifenóis inicial	113,1	86,70
Polifenóis final	28,2	54,22
% remoção Polifenóis	75,1	37,4

Na Figura 4.66 são mostrados os perfis do COD, Abs 254 nm e polifenóis para o experimento I. O perfil do COD seguiu um comportamento cinético de primeira ordem, sendo obtido, para constante cinética (k) e taxa de degradação inicial (ro) os valores de 2×10^{-4} L/kJ_{UV} e 0,243 mgC/kJ_{UV}, respectivamente. Os valores cinéticos indicaram a lenta mineralização do COD, se fossemos comparar com os resultados dos experimentos de foto-Fenton.

**Figura 4.66:** Perfis de COD, polifenóis e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q_{UV}) no experimento de TiO₂/UV (experimento I).

No experimento I, um dos fatores que pode ter interferido no processo é a presença de ânions no lixiviado, tais como: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , NH_4^+ , K^+ e Na^+ , os quais apresentam elevadas concentrações no lixiviado e aliados ao pH alcalino da solução, podem ter reduzido a fotoatividade da superfície do TiO_2 . Guillard *et al.* (2003) justificaram a redução na degradação de corantes devido à formação de uma dupla camada de sais na superfície do catalisador (TiO_2). Wiszniowski *et al.* (2004) mostraram no estudo de degradação de ácidos húmicos, como modelo de compostos orgânicos presente no lixiviado, que altas concentrações de Cl^- ($4,5 \text{ g L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($7,75 \text{ g L}^{-1}$) não afetaram a atividade fotocatalítica do TiO_2 , mas na presença de HCO_3^- , o processo foi altamente inibido.

Entretanto, Zapata *et al.* (2009b) afirmam que altas concentrações íons inorgânicos podem contribuir para o processo, pois, eles produzem compostos orgânicos oxidativos.

No experimento II, após o ajuste do pH para o valor 5, o carbono inorgânico no final do experimento foi reduzido para aproximadamente 5 mg L^{-1} . Contudo, houve grande formação de espumas, como havia sido observado nos experimento de Foto-Fenton durante a correção do pH (pH 3), fato que deve ter interferido no processo fotocatalítico, pois as espumas permaneceram dentro do reservatório e, provavelmente, retiveram o COD da solução, impossibilitando a atividade do TiO_2 . Outro fator foi a baixa radiação solar, pois apenas o TiO_2 não promove uma efetiva mineralização. A correção do pH não favoreceu a fotoatividade do TiO_2 .

Com base nos resultados anteriores, foi realizado um novo experimento adicionando H_2O_2 , ou seja, associação de um catalisador e um agente oxidante na degradação do COD ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Este experimento foi monitorado durante 7 dias e utilizou 35 litros de lixiviado.

O COD inicial foi de $1114,96 \text{ mg L}^{-1}$, e após o consumo de $386,7 \text{ mM}$ de H_2O_2 e $475,51 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV acumulada, verificou-se que o COD reduziu-se apenas 19,1%. Entretanto, os compostos aromáticos, adotados como grupo representativo na absorvância 254nm, tiveram uma redução de 60,5%, valor bem superior, em relação aos experimentos anteriores I e II (26,2% e 15,3%), respectivamente.

Na Figura 4.67 são mostrados os perfis de COD, H_2O_2 consumido e Absorvância 254nm do experimento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. O perfil do COD seguiu um comportamento cinético de primeira ordem, sendo obtidos os valores de $5 \times 10^{-4} \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ e $0,56 \text{ mgC/kJ}_{\text{UV}}$, para constante cinética (k) e taxa de degradação inicial (ro), respectivamente. O H_2O_2 foi mantido

próximo de 200 mg L^{-1} e durante o processo, apresentando uma correlação linear com a energia acumulada de $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,78 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$.

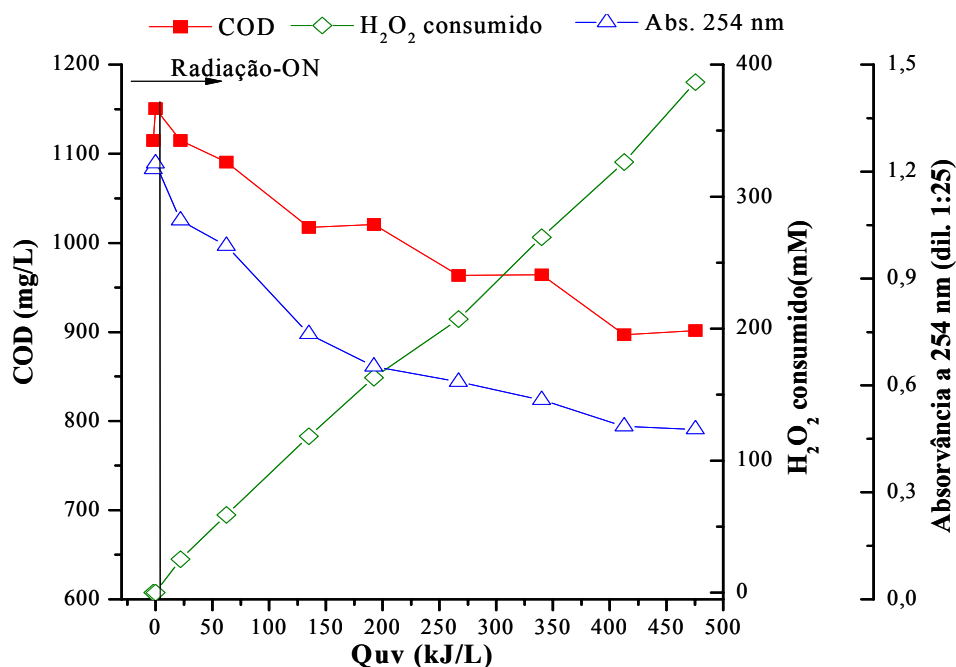


Figura 4.67: Perfis de COD, H₂O₂ consumido e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q_{UV}) no experimento de TiO₂/ H₂O₂ consumido /UV.

4.3.4.5. Radiação solar UV/H₂O₂

Este experimento de fotólise do H₂O₂, utilizando a radiação solar foi monitorado por 12 dias, utilizando 35 litros de lixiviado. A concentração de H₂O₂ adotada foi de 1000 mg L^{-1} . O COD inicial foi de $1177,68 \text{ mg L}^{-1}$ e, após o consumo de $1343,9 \text{ mM}$ de H₂O₂ e $432,04 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ de energia UV acumulada, observou-se que o COD reduziu 25% (COD final de $882,72 \text{ mg/L}$), enquanto que a absorbância 254nm apresentou um percentual de redução de 70,4 %.

Na Figura 4.68 são apresentados os perfis do COD, absorbância 254 nm e H₂O₂ consumido durante o experimento. O perfil do COD seguiu um comportamento cinético de primeira ordem, sendo obtidos os valores de $6 \times 10^{-4} \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$ para constante cinética (k) e de $0,71 \text{ mgC/kJ}_{\text{UV}}$ para taxa de degradação inicial (r_0). O H₂O₂ apresentou uma correlação linear com a energia acumulada por unidade de volume de lixiviado ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,88 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$).

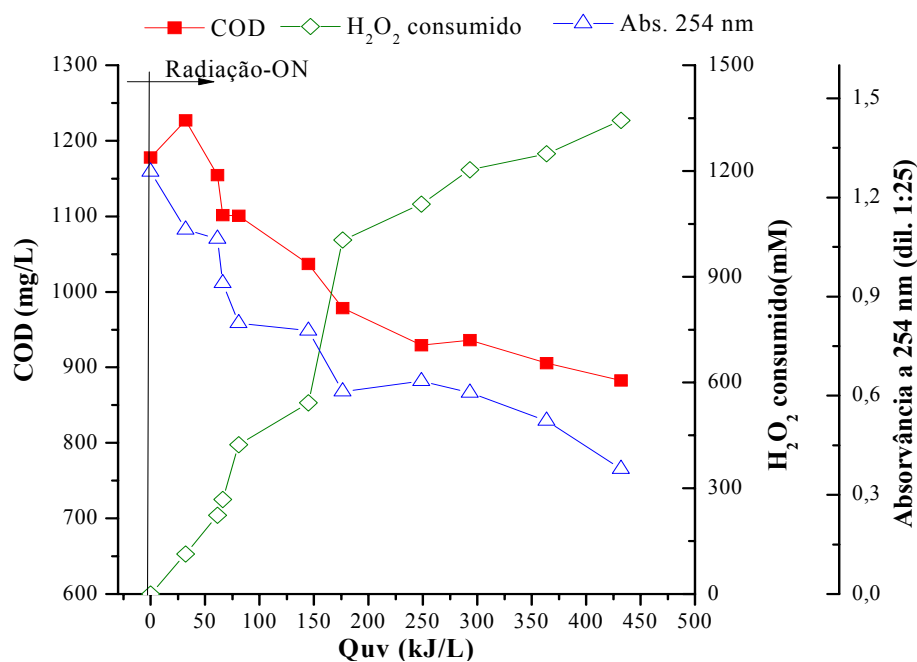


Figura 4.68: Perfis de COD, H₂O₂ consumido e Absorbância 254 nm em relação a energia acumulada (Q_{uv}) no experimento de fotólise do H₂O₂/UV.

Os resultados obtidos em termos de mineralização (COD) e redução da absorbância 254 nm, entre os experimentos de UV/H₂O₂ e TiO₂/H₂O₂/UV não foram tão diferentes. Contudo, em relação ao consumo de H₂O₂, o sistema UV/H₂O₂ consumiu aproximadamente 3,5 mais do que o sistema TiO₂/H₂O₂/UV.

Na Figura 4.69 são mostradas as alíquotas do lixiviado coletado nos experimentos TiO₂//UV, TiO₂/H₂O₂/UV e UV/H₂O₂, em que se observou a influência do H₂O₂ na descoloração do lixiviado.

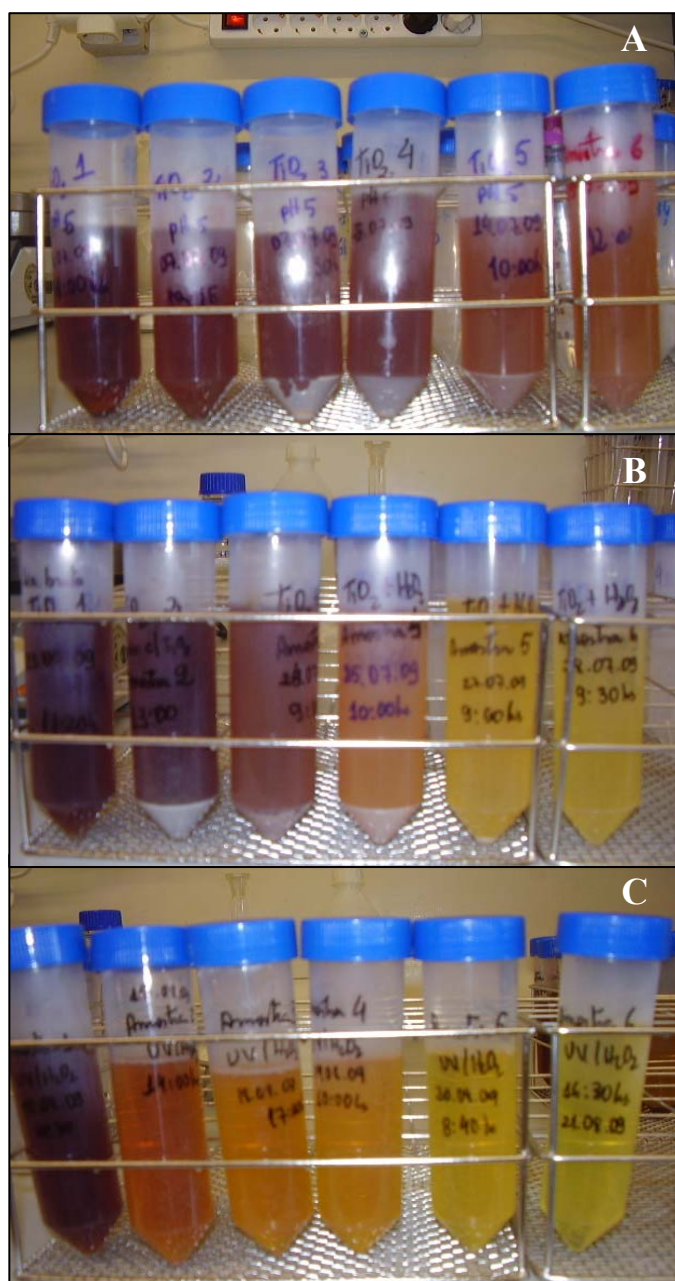


Figura 4.69: Alíquotas do lixiviado coletas ao longo dos experimentos TiO_2/UV (A), $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (B) e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (C).

4.4. Eficiência dos pós-tratamentos na redução dos compostos recalcitrantes

A eficiência dos processos biológicos e de oxidação avançada foi avaliada na remoção dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos, por cromatografia gasosa (GC) acoplada ao detector de ionização de chama (FID).

Os compostos recalcitrantes identificados nos lixiviados do aterro sanitário ASMOC e de Porto, Portugal (PT), antes dos processos de pós-tratamentos, estão apresentados na Tabela 4.27.

Em ambos os lixiviados foram identificados o benzeno, TCF e os ésteres ftalatos (DBP, BBP e DEHP). O lixiviado ASMOC ainda apresentou o tolueno e, apesar da identificação do TCF, não foi possível sua quantificação, pois, o mesmo ficou abaixo do limite de quantificação. Contudo, em termos de eficiência dos processos, o cálculo foi feito pelas áreas dos picos. O lixiviado de Porto-PT apresentou valores superiores em relação ao lixiviado do ASMOC para a maioria dos compostos analisados (Tabela 4.27).

Tabela 4.27: Concentrações médias dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos para o lixiviado do aterro sanitário ASMOC e de Porto-PT.

Composto	ASMOC	Porto-PT
<i>Aromáticos e Organoclorados (mg L⁻¹)</i>		
Benzeno	0,05±0,02	0,09±0,07
Tolueno	0,05±0,05	nd
TCF*	<LD	0,18±0,12
<i>Ésteres Ftalatos (mg L⁻¹)</i>		
DBP	0,11±0,01	0,47±0,01
BBP	0,76±0,02	0,36±0,02
DEHP	0,11±0,05	0,18±0,01

nd = não detectado; LD = limite de detecção

Os valores dos ésteres ftalatos determinados para os lixiviados estudados (ASMOC e Porto-PT) foram superiores aos valores apresentados na literatura. Por exemplo, Asakura; Matsuto; Tanaka (2004) avaliaram a presença de disruptores endócrinos (alcalifenóis, Bisfenol-A, ésteres ftalatos e compostos organoestânicos) no lixiviado de dois aterros sanitários no Japão e identificaram 4 ésteres ftalatos (DEP, DBP, BBP e DEHP), sendo que, o DEHP foi o composto que teve maior faixa de concentração (0,9-49µg L⁻¹).

Jonsson *et al.* (2003a) estudaram os ftalatos e seus produtos de degradação (monoésteres e ácido ftálico) no lixiviado de 17 diferentes aterros sanitários da Europa. Eles

observaram a presença de ésteres ftalatos em 11 aterros, sendo identificados DEP ($1-33 \mu\text{g L}^{-1}$), DBP ($1-23 \mu\text{g L}^{-1}$), BBP ($2-7 \mu\text{g L}^{-1}$) e o DEHP com concentração variando entre $3-460 \mu\text{g L}^{-1}$, mas o valor médio foi de $9 \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores ainda atribuem a ausência do DMP devido à baixa ocorrência de produtos contendo o referido composto e a sua fácil degradação em condições anaeróbias metanogênicas. Esse pode ter sido o motivo da ausência do DMP nas amostras do lixiviado do aterro sanitário ASMOC e de Porto (PT).

Na Tabela 4.28 estão mostradas as concentrações médias e as respectivas eficiências dos pós-tratamento (RAS, RBS e POA) para o lixiviado do aterro sanitário ASMOC, assim como, para o processo Foto-Fenton aplicado ao lixiviado de Porto (PT), ambos em relação à remoção dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos.

Verificou-se que o reator RBS e o sistema UV/H₂O₂ apresentaram os melhores percentuais de remoção para os compostos aromáticos. Para o TCF foram obtidas remoções inferiores a 20%, exceto para o processo Foto-Fenton, que foi de aproximadamente 45%. Vale lembrar que, os compostos organoclorados possuem baixa sensibilidade para o detector FID, o que pode ter influenciado nos resultados obtidos, mesmo com a realização da etapa de pré-concentração das amostras (Tabela 4.28).

Tabela 4.28: Concentrações médias e as respectivas eficiências de remoção dos compostos aromáticos, organoclorados e ésteres ftalatos para os pós-tratamentos testados.

Composto / Experimento	Concentração (mg L^{-1})				Eficiência (%)			
	RAS	RBS	UV/H ₂ O ₂	Foto-Fenton	RAS	RBS	UV/H ₂ O ₂	Foto-Fenton
<i>Aromáticos e Organoclorados</i>								
Benzeno	0,03±0,02	0,02±0,001	0,02±0,01	0,30±0,02	33,5	68,5	58,9	>
Tolueno	0,07±0,05	nd	nd	nd	>	100	100	100
TCF*	<LD	nd	<LD	<LD	11,5	-	10,1	45,3
PCF	0,15±0,10	0,06±0,004	nd	nd	>	>	-	-
<i>Ésteres Ftalatos</i>								
DBP	0,01±0,1	0,07±0,01	0,12±0,02	0,11±0,02	7,5	31,3	>	76,9
BBP	0,13±0,03	nd	nd	nd	82,7	100	100	15,2
DEHP	0,05±0,02	nd	nd	0,18±0,07	53,4	56,7	100	>
DnOP	nd	0,05±0,01	0,18±0,03	nd	-	>	>	-

nd = não detectado; LD = limite de detecção; > = aumento da concentração inicial

* eficiência calculada pela área.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.28, constatou-se que, após o pós-tratamento, alguns compostos apresentaram valores superiores às concentrações iniciais do lixiviado ASMOC. Como o tolueno, que após o RAS aumentou aproximadamente 2 vezes e o PCF, que foi identificado nos reatores biológicos (RAS e RBS), mas não havia sido identificado no lixiviado inicial.

Para os ésteres ftalatos, o RBS removeu a maioria dos ftalatos inicialmente identificados no lixiviado ASMOC, mas, o sistema UV/H₂O₂, apresentou os maiores percentuais de remoção para o BBP e DEHP (Tabela 4.28). Essa completa remoção obtida para os BBP e DEHP foi importante porque, de acordo com Mayer *et al.* (1972 *apud* Loureiro, 2002), entre os ftalatos, o DEHP, BBP e DBP, são os principais ésteres ftalatos reconhecidos como interferentes endócrinos. Entretanto, para o composto DBP, o melhor processo foi o Foto-Fenton que conseguiu remover aproximadamente 77%.

Para o lixiviado de Porto (PT), após o fototratamento, o benzeno aumentou, aproximadamente, 4 vezes, em relação à concentração inicial, provavelmente por causa da degradação de compostos aromáticos. O DEHP teve um aumento aproximado de 1,5 vezes (Tabela 4.28).

Nas Figuras 4.70 e 4.71 estão mostrados os espectros UV/Vis dos lixiviado antes e após os pós-tratamentos. Observou-se que tanto o lixiviado do aterro sanitário ASMOC, quanto de Porto-PT apresentam as maiores absorvâncias, nos comprimentos de onda entre 200 e 240 nm, obtendo-se a maior absorvância, para o lixiviado ASMOC em 210 nm (4,252 A) e para o lixiviado de Porto-PT em 212 nm (3,138 A).

A aromaticidade (280 nm) foi nitidamente reduzida (Figuras 4.70 e 4.71) pelos dois processos oxidativos avaliados UV/H₂O₂ (lixiviado ASMOC) e Foto-Fenton (lixiviado Porto-PT), sendo obtidos, respectivamente, os percentuais de 93,3% e 90,3% de reduções.

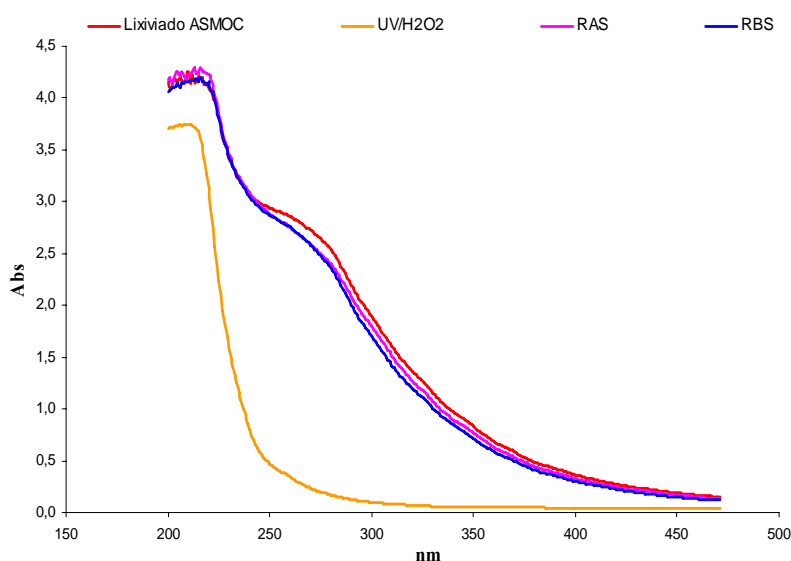


Figura 4.70: Espectros do lixiviado do aterro sanitário ASMOC, antes e após os pós-tratamentos.

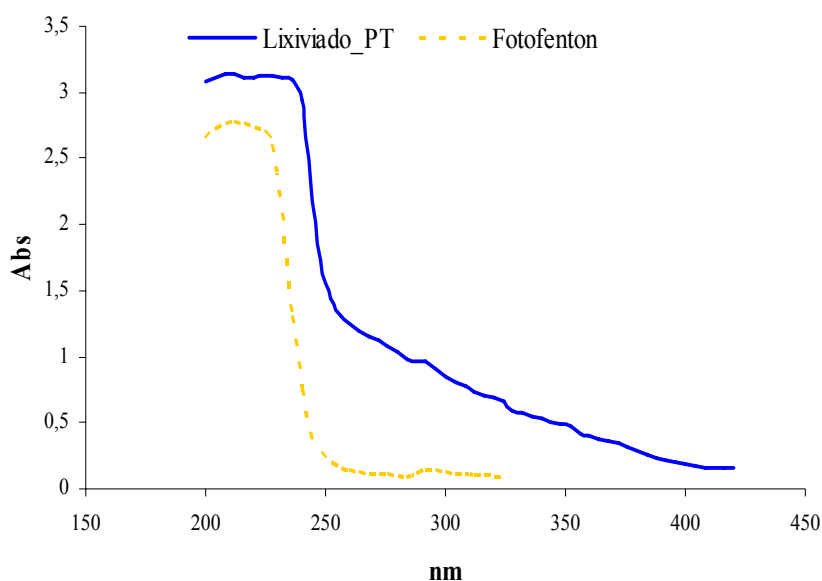


Figura 4.71: Espectros do lixiviado de Porto (PT), antes e após o foto-Fenton.

Os compostos organoclorados também apresentaram melhores resultados por UV/Vis (255nm) para os processos oxidativos avançados, sendo obtida uma redução de 86,1% pelo sistema UV/H₂O₂ e de 87,6% pelo processo de Foto-Fenton.

A avaliação qualitativa por GC/MS foi feita a partir dos dados da biblioteca NIST05.LIB. A eficiência dos pós-tratamentos foi obtida com base na redução das áreas dos compostos com picos de maiores intensidades.

Na Figura 4.72 é mostrado o cromatograma dos lixiviado do aterro sanitário ASMOC, o qual apresentou 244 picos, mas foram selecionados os picos de maiores magnitudes (25 picos), os quais estão apresentados na Tabela 4.29.

Os compostos que tiveram similaridade igual ou superior a 90% no lixiviado do ASMOC foram: di-isobutilftalato-DIBP ($Tr=9,775$), dibutil ftalato-DBP ($Tr=9,783$), ácido palmítico ($Tr=11,433$), ácido esteárico ($Tr=13,275$), ácido hexanedióico ou adípico ($Tr=14,658$), mono-2-etilhexil-ftalato- MEHP ($Tr=15,969$) e éter trimetilsilil palmitico ($Tr=16,235$).

Além dos 25 picos selecionados no lixiviado do aterro sanitário ASMOC (Tabela 4.29), outros compostos também foram reconhecidos pela biblioteca do GC/MS, mas com similaridade entre 50-80%, entre eles: fosfatos, metano, fármacos, hormônios (progesterona, pregnane), ácido ftálico.

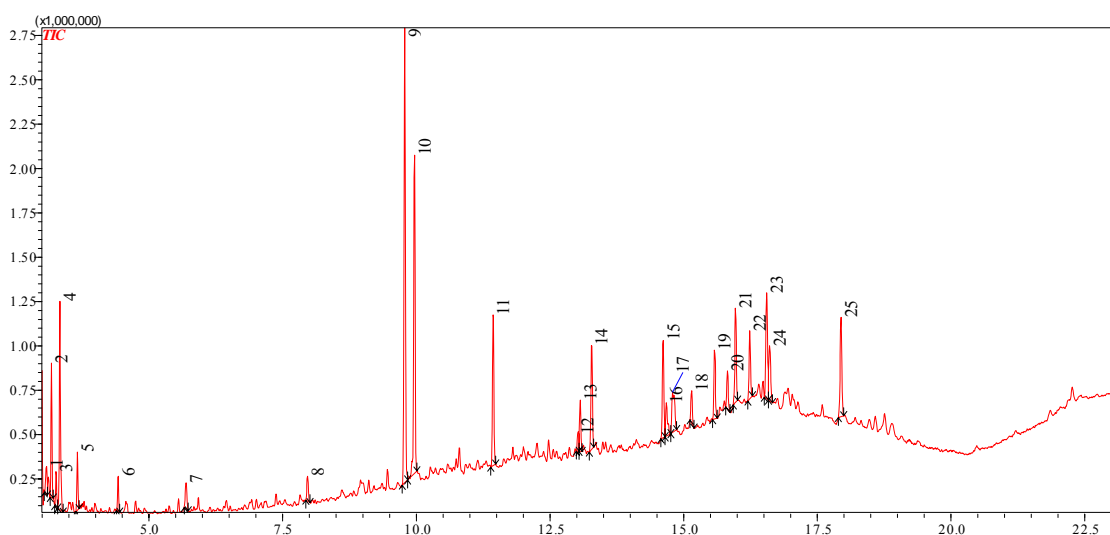


Figura 4.72: Cromatograma do lixiviado do aterro sanitário ASMOC analisada por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).

Tabela 4.29: Compostos encontrados no lixiviado do aterro sanitário ASMOC, com respectivas áreas, relação m/z e percentual de similaridade.

Pico	Composto	Área	m/z	Similaridade
1	Silano, [1,4-dioxano-2,3-diilbis (oxi)] bis [trimetil] trans	302836	73.00	72
2	Di-siloxano,	973200	147.00	84
3	n-Butilamina, N, N-bis (trimetilsilil)	296063	73.00	75
4	2-tiazolidinona	1773519	73.00	76
5	éter de glicerol	466468	147.00	66
6	2-pentenóico, 2 - [(trimetilsilil) oxi] -,	280807	73.00	64
7	L-ácido glutâmico	321573	73.00	67
8	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico,	278499	147.00	73
9	Ácido 1,2-bis benzenodicarboxílico,	4772746	149.00	96
10	4-terc-butil-O-fenileno diacetato	3471329	166.00	58
11	ácido Hexadecanóico,	1601566	117.00	93
12	Silano, trimetil [[5-metil-2-(1-metiletil) ciclohexil oxil	239607	143.00	61
13	ácido oléico,	498384	73.00	88
14	ácido octadecanóico	1132977	117.00	92
15	ácido 5-hidroxihexanóico	1138533	73.00	59
16	ácido Hexanodióico	436076	129.00	79
17	3 - (2-isopropil-5-metil)-2-metilpropiónico	832390	133.00	64
18	1,2,3,4-tetrahidro-3-isopropil-5-metil-1-oxonaftaleno	334274	202.00	60
19	Tetrasiloxano	754686	207.00	78
20	ácido 2-Trimethylsilyloxysebacic, bis trimetilsilil () - Ester	414094	317.00	68
21	mono-2 etilhexil-ftalato	1018304	149.00	92
22	ácido 2,3-bis [(trimetilsilil) oxi] propil éster	737501	371.00	94
23	ácido 2-Trimethylsilyloxysebacic, bis trimetilsilil () - Ester	1398467	73.00	63
24	Silano, [(1-oxi) butylhexyl trimetil] -	709625	73.00	57
25	Bis (trimetilsilil) Monoestearina	1262179	399.00	85

Na Tabela 4.30 estão os apresentados as áreas e os percentuais de remoção, dos reatores biológicos (RAS e RBS) e do POA (UV/H₂O₂), com base nas áreas dos 25 picos de maiores magnitudes.

Observou-se que a maioria dos picos selecionados foi removida, principalmente, pelo sistema UV/H₂O₂, mas, alguns picos aumentaram sua área após os pós-tratamentos e, ainda houve aparecimento de outros picos, conforme dados da Tabela 4.30 e cromatogramas mostrados na Figura 4.73. Contudo, para os ésteres ftalatos (picos 9 e 21), tanto o sistema UV/H₂O₂ quanto o reator RBS não foram eficientes para remover esses compostos. O reator RAS apresentou uma remoção de aproximadamente 60% para o DIBP (pico 9).

Tabela 4.30: Áreas e percentuais de eficiências dos 25 picos selecionados com maiores magnitudes presente no lixiviado antes e depois dos pós-tratamentos (RAS, RBS e UV/H₂O₂).

Picos	Área				Eficiência (%)		
	ASMOC	RAS	RBS	UV/H ₂ O ₂	RAS	RBS	UV/H ₂ O ₂
1	302836	606575			-	100,00	100,00
2	973200	471558			51,55	100,00	100,00
3	296063				100,00	100,00	100,00
4	1773519	753401			57,52	100,00	100,00
5	466468	152399	994498	954288	67,33	-	-
6	280807				100,00	100,00	100,00
7	321573				100,00	100,00	100,00
8	278499	128604			53,82	100,00	100,00
9	4772746	1856554	9947302	22630369	61,10	-	-
10	3471329	468936	1009010		86,49	70,93	100,00
11	1601566	301478			81,18	100,00	100,00
12	239607				100,00	100,00	100,00
13	498384	100144	74856		79,91	84,98	100,00
14	1132977	322870	626184	1216905	71,50	44,73	-
15	1138533				100,00	100,00	100,00
16	436076	219160	1051715		49,74	-	100,00
17	832390		720193		100,00	13,48	100,00
18	334274				100,00	100,00	100,00
19	754686	276248	1792000	2648595	63,40	-	-
20	414094	762683			-	100,00	100,00
21	1018304	1125813	23289505	83855775	-	-	-
22	737501	1319155	585700		-	20,58	100,00
23	1398467	845075			39,57	100,00	100,00
24	709625				100,00	100,00	100,00
25	1262179		1669104		100,00	-	100,00

(-) não eficiente

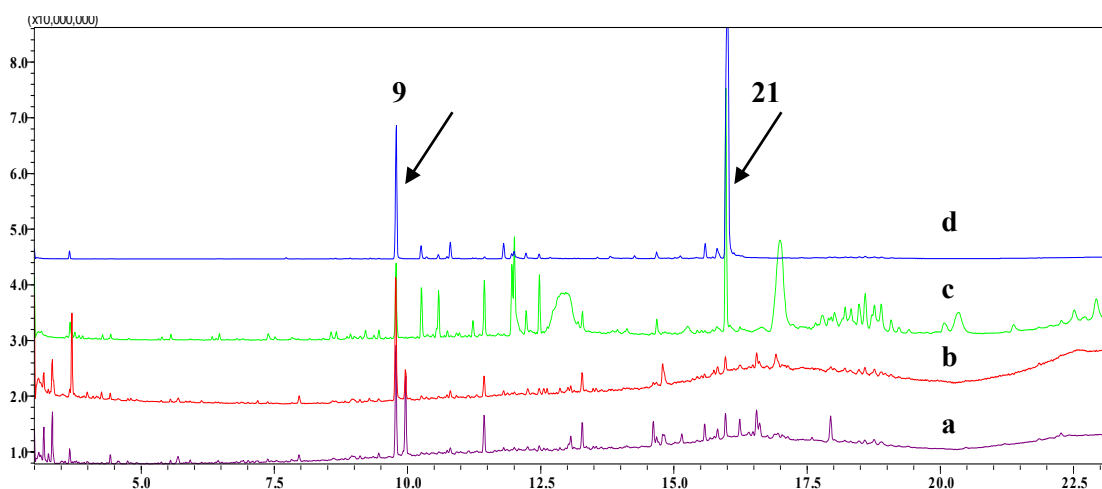


Figura 4.73: Cromatogramas das amostras: lixiviado do aterro sanitário ASMOC (a), RAS (b), RBS (c) e UV/H₂O₂ (d) analisados por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).

Na Figura 4.74 está mostrado o cromatograma dos lixiviado de Porto-PT, o qual apresentou 164 picos. Apesar deste lixiviado ter apresentado menos picos em relação ao lixiviado do aterro sanitário ASMOC, em termos de magnitude eles foram bem mais abundantes, sendo, desta forma, selecionados os 40 picos mais abundantes.

Os compostos que tiveram similaridade igual ou superior a 90% no lixiviado de Porto-PT foram: Ibuprofeno (Tr=7,150), ácido fosfórico (Tr=9,100), Di-isobutilftalato (Tr=9,767), ácido palmítico (Tr=11,425), ácido esteárico (Tr=13,267), mono-2-etilhexilftalato MEHP (Tr= 15,958), ácido hexadecanóico (Tr=16,217).

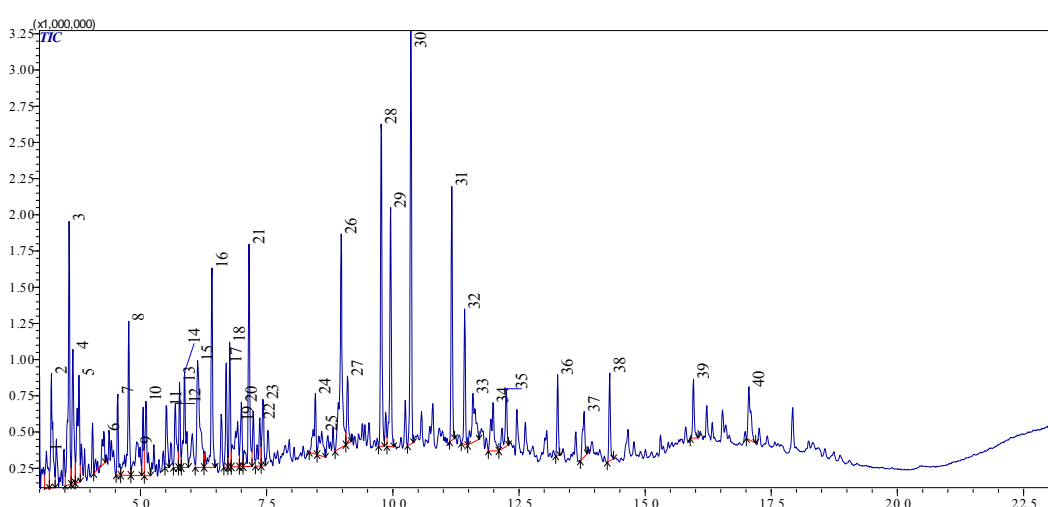


Figura 4.74: Cromatograma do lixiviado de Porto-PT, analisada por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C ; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).

Na Tabela 4.31 estão apresentados os compostos referentes aos 40 picos selecionados, suas respectivas áreas do lixiviado de Porto-PT e do processo foto-Fenton, e os percentuais de remoção após o fototratamento.

Verificou-se uma redução significativa dos picos após o processo foto-Fenton, mas também alguns compostos aumentaram sua área e o processo para os ftalatos também não foi eficiente, como pode ser observado pelo pico 39, referente ao composto mono-2-etilhexilftalato (MEHP) mostrado na Figura 4.75.

Tabela 4.31: Compostos presentes no lixiviado de Porto-PT com respectivas relações de m/z e similaridade, bem como áreas e percentuais de eficiências após o processo Foto-Fenton.

Pico	Composto	m/z	Similarid.	Área		Efic.(%)
				Porto-PT	Foto-Fenton	
1	2,2-Dimetil-3-éster oxobutírico	73.00	72	890523		100,0
2	Nonanóico	117.00	77	2199085		100,0
3	Ácido 3-Butenóico	82.00	69	3945845	121012	96,9
4	éter de glicerol	73.00	83	2248502		100,0
5	Ácido 3-Butenóico	82.00	64	2450783		100,0
6	Ácido azelaico	73.00	63	910215		100,0
7	Ácido mandélico	73.00	76	1035147		100,0
8	2-O- Deoxi-ribose	73.00	73	2591386	1639551	36,7
9	Propano	73.00	64	1663115		100,0
10	4-disilapentadecano	73.00	83	1421347		100,0
11	di-isopropil-benzeno	43.00	89	1011168		100,0
12	Etanona	163.00	78	1239815		100,0
	Etanona, 1 - [3 - (5-clorooxazolo [4,5-H] hidroxil-2-					
13	ilsulfanilmethyl)-4-metoxifenil] --	163.00	68	1021956		100,0
14	Benzoato de 2,4,6-trimetil-éster, 1 (2H)-pentalenônicos	147.00	88	2070041	903469	56,4
15	hexahidro-4-metileno-5 Etano 1,2-bis (di-	73.00	64	3186648		100,0
16	isopropilpospinil) --	161.00	65	3114071		100,0
17	Propanodiamida	235.00	70	1394378		100,0
18	Ácido cinâmico	235.00	74	1606871	894908	44,3
19	ácido benzóico	251.00	63	1697717		100,0
20	Biciclo [4.2.1] nona-2 ,4,7-trieno	73.00	74	1050753		100,0
21	Éster Ibuprofeno	73.00	94	3282277	1661179	49,4
22	Ácido dodecanóico	73.00	81	1040661		100,0
	4-hidroxifenil di (t-					
23	butildimetilsilil)	323.00	66	1084296	2197529	-
24	3H-Benzo [e] indeno	180.00	68	1246478		100,0
25	2-octenal	112.00	62	864549		100,0
26	. alfa.-linolênico	73.00	65	4687516	2754915	41,2
27	2-propanol	125.00	91	1086325	32388	97,0
	Ácido 1,2-bis					
28	benzenodicarboxílico	149.00	96	4576494	5464057	-
29	4-terc-butil-O-fenileno diacetato	166.00	57	3577198		100,0
	7,9-Di-terc-butil-1-oxaespíro					
30	(4,5) deca-6 ,9-dieno-2 ,8-diona	57.00	82	5517916	6128829	-
	3,5-Di-terc-butil-4-trimetilsiloxi-					
31	toluene	293.00	59	3283697		100,0
32	ácido Hexadecanóico	117.00	92	1789376	3223332	-
33	Ácido 2-propenóico	147.00	66	1699439	5666216	-
34	éster metílico	55.00	86	1402997		100,0
	2,2,5-trimetil-6-					
	trimethylsilylmethylenecyclohex-					
35	4-eno-1 ,3-diona	221.00	62	1232683		100,0
36	ácido Octadecanóico,	117.00	92	1008551	3496031	-
37	ácido hexanóico	73.00	60	995481		100,0
38	. alfa.-linolênico,	73.00	63	1231574	1615230	-
39	mono (2-etil-hexil) éster	149.00	92	888686	5125851	-
40	Colesterol	295.00	59	1312063	3745707	-

(-) não eficiente.

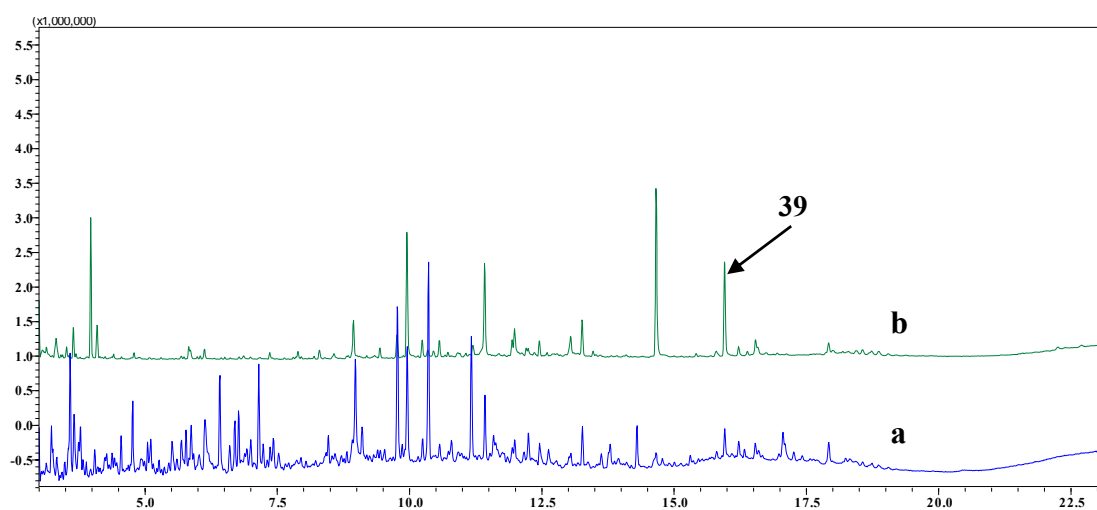


Figura 4.75: Cromatogramas das amostras do lixiviado de Porto-PT (a) e Foto-Fenton (b) analisados por GC/MS (temperatura do injetor: 280 °C, temperatura do detector: 290 °C; temperatura da fonte de íons: 200 °C , temperatura inicial/final da coluna: 80 °C /300°C; Pressão: 130Kpa/min, modo: Split (1:50), relação m/z: 40 (inicial) e 460 (final) e gás de arraste: Hélio (1,93 mL/min)).

Vale ressaltar que foram identificados alguns hormônios como: ergostane-5,25diol e androsta-3,5dien-3-ol nas amostras do lixiviado do aterro sanitário ASMOC e de Porto (PT) nas condições cromatográficas por GC-MS, mas com similaridade inferior a 90%, e nenhum correspondeu aos padrões definidos neste trabalho.

4.5. Avaliação geral dos pós-tratamentos

Nesta seção são apresentados os pontos positivos e negativos da aplicação dos principais processos estudados nesta tese, como indicado na Tabela 4.32.

Tabela 4.32: Aspectos positivos, negativos dos sistemas de pós-tratamento estudados.

Processos	Aspectos Positivos	Aspectos Negativos	Eficiência
RAS	Viabilidade de nitrificação; Redução do benzeno; Remoção dos ésteres ftalatos;	Baixa remoção DQO; Baixa remoção dos organoclorados;	>90% remoção NH ₃ ; <40% remoção Benzeno; <20% remoção TCF; <10% remoção DBP; >80% remoção BBP; >50% remoção DEHP;
RBS	Viabilidade de nitrificação; Remoção dos compostos aromáticos; Remoção dos ésteres ftalatos;	Baixa remoção DQO; Ineficiente para os compostos organoclorados;	>90% remoção NH ₃ ; ≈70% remoção benzeno; 100% remoção do tolueno; ≈30% remoção DBP; 100% remoção BBP; >50% remoção DEHP;
H ₂ O ₂ /UV _(artificial)	Mineralização dos compostos recalcitrantes (DQO); Remoção dos compostos aromáticos; Eficiente na remoção dos principais ésteres ftalatos (BBP e DEHP)	Baixa remoção para os compostos organoclorados; Custos com H ₂ O ₂ , energia e reposição de lâmpadas; Manutenção e limpeza do reator;	>90% remoção DQO, turbidez e cor; >90% redução da aromaticidade; ≈60% remoção benzeno; 100% remoção tolueno; ≈10% remoção TCF; 100% remoção BBP; 100% remoção DEHP;

Fotocatálise Solar	Utilização de energia limpa e sem custos (energia solar); Boa capacidade de mineralização do lixiviado (COD), Reação rápida e maior absorção da radiação solar ($\approx 35\%$) em relação à fotocatalise solar heterogênea (TiO_2/UV); Remoção do tolueno, TCF e dos ésteres ftalatos;	Custo com reagentes (Ferro e H_2O_2); Destino final para lodo gerado; Aplicabilidade em locais com boa radiação solar; Ineficiente na remoção do principal éster ftalato (DEHP);	>90% remoção COD e cor; >90% redução da aromaticidade; 100% remoção tolueno; $\approx 45\%$ remoção TCF; >70% remoção BBP; $\approx 15\%$ BBP;
--------------------	---	--	---

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- ❖ O sistema de lagoas de estabilização do ASMOC não se mostrou capaz de produzir um efluente que atendesse aos padrões ambientais, estadual e federal, necessitando de um pós-tratamento para remover tanto DQO e amônia, quanto outros compostos.
- ❖ A extração em fase sólida (SPE) empregando cartucho C-18 mostrou-se uma técnica adequada para extração e pré-concentração dos compostos aromáticos, organoclorados, ésteres ftalatos e hormônios;
- ❖ O procedimento analítico desenvolvido para identificação e quantificação dos compostos recalcitrantes por cromatografia gasosa e detector de ionização de chama (GC/FID) apresentou-se eficiente para quantificação dos compostos aromáticos e os ésteres.
- ❖ A cromatografia gasosa com detector FID não foi eficaz na quantificação dos compostos organoclorados e dos hormônios, devido à baixa sensibilidade dos referidos compostos ao detector FID;
- ❖ A partida dos reatores biológicos aeróbios (RAS e RBS) com lixiviado deve ser gradual, devido à presença de compostos recalcitrantes e tóxicos que podem ser precursores de inibição da comunidade microbiana presente no inóculo, sendo necessário um estudo das condições operacionais nos períodos em que o lixiviado estiver mais concentrado;
- ❖ A adição de fonte externa de carbono (etanol) durante o estudo das diluições do lixiviado em ambos os reatores aumentou a eficiência global do sistema em termos de remoção de DQO, assim como a estabilidade operacional dos reatores biológicos;
- ❖ RAS e RBS foram extremamente eficientes para o processo de nitrificação, contudo esses sistemas requerem estudos de condições operacionais para viabilidade de remoção do nitrato formado (desnitrificação), assim como do fósforo;
- ❖ A remoção de matéria orgânica em termos de DQO foi satisfatória, tanto no RAS quanto no RBS, quando operados com lixiviado 100% e sem adição de etanol, apesar dos baixos valores da DQO de entrada do lixiviado e das características recalcitrantes do mesmo;

- ❖ Os reatores biológicos não foram satisfatórios na remoção dos compostos organoclorados, mas foram parcialmente eficientes na remoção dos compostos aromáticos e dos ésteres ftalatos;
- ❖ O reator em batelada seqüencial (RBS) foi eficaz na remoção do tolueno e do éster benzil-butil-ftalato (BBP), um dos principais ftalatos considerado como interferente endócrino;
- ❖ O processo de oxidação avançada de catálise homogênea ($H_2O_2/UV_{artificial}$) foi eficiente na remoção de turbidez, DQO e descoloração do lixiviado, se configurando em uma alternativa promissora de pós-tratamento para lixiviados novos e antigos;
- ❖ O sistema $H_2O_2/UV_{artificial}$ foi eficiente na remoção dos compostos aromáticos e eficaz para os ésteres benzil-butilftalato (BBP) e dietilhexilftalato (DEHP), os principais ftalatos considerados como disruptores endócrinos;
- ❖ Nos experimentos de fotocálise solar, o processo foto-Fenton foi o mais eficiente na mineralização dos compostos orgânicos, além de possibilitar um aumento na biodegradabilidade do lixiviado;
- ❖ O processo foto-fenton aumentou consideravelmente os nitratos, sendo necessário um tratamento posterior;
- ❖ A combinação processo foto-Fenton seguido de um reator anóxico em batelada apresentou-se, preliminarmente, como uma alternativa viável para remoção dos nitratos, apesar dos custos com a adição de fonte externa de carbono (metanol) e aumento dos sulfatos;
- ❖ Para o lixiviado, a fotocálise heterogênea (TiO_2/UV) não é uma alternativa de pós-tratamento atrativa devido o longo tempo de reação, baixa eficiência em termos de mineralização (COD) e custos;
- ❖ Os experimentos de fotocálise solar nos sistemas: UV/H_2O_{2solar} , e $TiO_2/UV H_2O_{2solar}$, não foram eficientes na mineralização dos compostos orgânicos e ainda apresentaram maiores gastos com o H_2O_2 .

Em termos de sugestões para trabalhos futuros, recomendam-se:

- ❖ Reprodução dos ensaios do processo foto-Fenton realizados na Faculdade de Engenharia de Porto (Portugal) com o lixiviado do Brasil;
- ❖ Identificar e quantificar por GC/MS os fármacos presente no lixiviado;
- ❖ Estudar a viabilidade econômica para implantação dos reatores biológicos e do sistema UV/H₂O₂ em escala real;
- ❖ Estudo de outras tecnologias de tratamento como o uso de biorreatores de membrana (MBR);
- ❖ Estudo de outras configurações dos reatores de oxidação avançado, bem como de suas condições operacionais;
- ❖ Avaliar a toxicidade dos ésteres ftalatos DEHP, BBP e DBP, visto que são os principais ftalatos considerados interferentes endócrinos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISSE, M.M.; LOBATO, M.B.; BONA, A. A.; BARBOSA, L. P.; ALÉM SOBRINHO, P. A. **Avaliação do sistema reator UASB e biofiltro aerado submerso para o tratamento de esgoto sanitário.** In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa. Anais em CD ROM, 2001.
- ALATON, I. A.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. **Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent.** Journal of Environmental Management, 73. 155-163p, 2004.
- ALVES, C.; FLORES, L. C.; CERQUEIRA, T. S.; TORALLES, M. B. P. **Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças.** Caderno Saúde Pública, Rio de Janeiro, 23 (5): 1005-1014p, 2007.
- ALVIM, C. A. do N.; FERNANDES, F.; HOSSAKA, A. L.; SCHAVARSKI, R. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviados de aterro sanitário utilizando sistema de lodos ativado em batelada.** 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, Recife. Anais CD-ROM, 2009.
- AMORIM, A. K. B.; LANGE, L. C.; JUCÁ, J. F. T.; MOREIRA, F. A.; MORAVIA, W.G.; MORETTO, M. R. D.; SILVA, F. M. S.; LINS, E. A. M. **Tratamento físico-químico de lixiviados: Estudos em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e reagente Fenton.** In: Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras/Luciana Paula Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- APHA – AWWA – WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.
- ARAÚJO, J. C. **Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais.** 84 f. (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- ASAKURA, H.; MATSUTO, T; NOBUTOSHI, T. **Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan.** Waste Management 24, 613–622p.
- BAE, B.; JUNG, E.; YU-RI, K.; HANG-SIK, S. **Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electron-beam radiation.** Water research. Vol 33, nº11, 2669-2673p, 1999.
- BAIRD, C. **Química Ambiental.** Segunda Edição. Tradução Maria A. L. Recio e Luiz Carlos M. Carrera. Editora Bookman, Porto Alegre-RS, 2002.
- BERRUETA, J.; FUEYO, G.; GUTIÉRREZ, A. (2003). **Kinetics of anaerobic treatment of landfill leachates combined with wasterwaters.** Waste Management & Research 21. 145-154p.

- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. (2002). **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Quim. Nova, Vol. 25, No.3, 477-482.
- BIELING, U.; SENA, R. F. de.; GEBHARDT, W.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSE, H. J.; FAVIER, M.; SCHRÖDER, H. F. (2007). **LC-MS and MSⁿ – Determination of antropogenic and biogenic endocrine disruptor compounds (EDC) with estrogenic potential in Brazilian wastewater and surface waters**. In: Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para América Latina. 25-28 de novembro de 2007 - Fortaleza – CE. Anais em Cd room.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. Química Nova, Vol 26, No.4, 523-530p, 2003.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, A. F.; DEZOTTI, M. **Tratamento oxidativo do 17β – estradiol em ambientes aquáticos**. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14 a 19 de Setembro, Joinville-SC. Anais CD rom, 2003.
- BRENDOLAN, G. **Validação de métodos cromatográficos**. SGB Consultoria Química S/C Ltda, 72 p. 2000.
- BUCHAUER, K. A. **Comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment process**. Water SA, v. 24, p. 49-56, 1998.
- CAPELO NETO, J., MOTA, S. **Caracterização e avaliação da tratabilidade biológica do percolado gerado no Aterro Sanitário Oeste, em Caucaia, Ceará**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES. Rio de Janeiro, RJ, Anais CD rom, 1999.
- CARVALHO JUNIOR, O. de; POVINELLI, J. **Biofiltro aeróbio submerso empregado no pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio compartimentado**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Campo Grande - MS. Anais CD rom, 2005.
- CARVILLE, M. S.; LAST, S. D.; OLUFSEN, J. S.; ROBINSON, H. D. **Characterisation of contaminant removal achieved by biological leachate treatment systems**. In: Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. 6-10 October, Italy. Sardinia, 2003.
- CASTAGNATO, R.; NOUR, E. A. A. **Tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio-biofiltro aerado submerso**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Belo Horizonte - MG. Anais CD ROM, 2007.
- CATAPRETA, C. A. A.; BATISTA, H. P.; SIMÕES, G. F. **Caracterização dos líquidos lixiviados gerados em um das células do aterro sanitário de Belo Horizonte, MG**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, MG. Anais CD rom, 2007.

- CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. **O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostra em análise inorgânica.** Quím. Nova, Vol. 26, Nº 6, 913-921p, 2003.
- CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. da S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública.** Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 23 (4): 939-947p, abr, 2007.
- CHENICHARO, C. A. L.; DANIEL, L. A.; SENS, M.; CORAUCCI FILHO, B. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistema de desinfecção.** In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios/ Carlos Augusto Chenicharo (coord.). Belo Horizonte. Projeto PROSAB, 544p, 2001a.
- CHENICHARO, C. A. L.; van HAANDEL, A. C.; FORESTI, E.; CYBIS, F. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Carlos Augusto Chenicharo (coord.). Belo Horizonte. Projeto PROSAB, 544p, 2001b.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTESEN, H.; HERON, G. **Biogeochemistry of landfill leachate plumes.** Applied Geochemistry, 16. 659-718p, 2001.
- CINTRA, F. H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G. S. **Fatores que afetam a qualidade do chorume gerado em aterro controlado de resíduos sólidos urbanos.** In: VI SIBESA - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- CIOLA, R. **Fundamento da cromatografia a líquido de alto desempenho – HPLC.** São Paulo, SP. Ed. Edgard Blucher Ltda, 1998.
- CONTRERA, R. C. **Tratamento de lixiviados de aterros sanitários em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada seqüencial.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, SP, 789p, 2008.
- CUNHA, A. C. B. da. **Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de fármacos e pesticidas em amostra aquosas ambientais.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 111 p, 2005.
- CYBIS, L. F. de A.; SANTOS, A. V. dos; GEHLING, G. R. **Eficiência do reator seqüencial em batelada (RBS) na remoção de nitrogênio no tratamento de esgoto doméstico com DQO baixa.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.9, jul/set,260-264p, 2004.
- DALTRO FILHO, J. (2004). Saneamento ambiental: doença, saúde e o saneamento da água. São Cristóvão: Editora UFS; Aracaju: Fundação Oviêdo Teixeira. 332p.
- DARGNAT, C.; TEIL, M-J; CHEVREUIL, M.; BLANCHARD, M. **Phthalate removal throughout wastewater treatment plant case study of Marne Aval station (France).** Science of the total environment 407, 1235-1244p, 2009.

- DENG, Y. **Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate.** Journal of Hazardous Materials, 146. 334-340 p, 2007.
- ECKENFELDER, W. W. **Industrial Water Pollution Control.** McGraw-Hill Book Company. 3ª edição, 2000.
- EGREJA FILHO, F. B.; REIS, E. L.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA NETO, J. T. **Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar.** Química Nova, 22, No.3, 1999.
- FERNANDES, C. E.; VALLI, F.; PIRES, M. A., BUSTILLOS, O. V. **Metodologia de análise química do 2, 4, 6 - triclorofenol em água via cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas GC/MS.** XLVI Congresso Brasileiro de Química, Salvador, ABQ, 2006.
- FERNANDES, F.; COSTA, R. H. R. da; GOMES, L. P.; FERREIRA, J. A.; BEAL, L. L.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B. de; SILVA, S. C. P. da; CAMPOS, J. C.; LOPES, D. D.; BOFF, R. D.; SILVA, J. D. da. **Tratamento Biológico de Lixiviados de Resíduos Sólidos Urbanos.** In: CASTILHOS JÚNIOR, A. B. de, (coord.): Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: ABES. 494 p, 2006.
- FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T. C. de A.; CAMPOS, J. C.; LIMA, P. Z. M. (2001), Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa – PB. 16 a 21 de Setembro de 2001.
- FIRMEZA, S. de M. **A caracterização física dos resíduos sólidos domiciliares de Fortaleza.** 120f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- FOLIN, O. and CIOCALTEAU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in protéins. Journal of Biology and Chemistry 73, 627-650p, 1927.
- FONTANA, H.; OLIVEIRA NETTO, A. P. de; DANIEL, L. A.; CARVALHO JÚNIOR, O. de. **Desempenho técnico de biofiltro aerado submerso preenchido com carvão granular utilizado no pós-tratamento de esgoto sanitário.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Belo Horizonte - MG. Anais CD rom, 2007.
- FRASCARI, D.; SANDEI, G.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. **Lagoon treatment of landfill leachate: A 10 years experience in a municipal solid waste landfill.** In: Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. 6-10 October, Italy. Sardinia, 2003.
- FREIRE, F. B.; PIRES, E. C.; FREIRE, J. T. **Tratamento anaeróbico de pentaclorofenol em reator de leito fluidificado alimentado com água Residuária sintética contendo glicose como fonte única de carbono.** Revista de Eng. Sanitária e Ambiental. v.13, Nº 3, 339-346p, 2008.

- GALLARD, H.; DE LAAT, J. **Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂**. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere* 42, 405-413p, 2001.
- GARCIA, G. C. P.; MOURA, R. B. de; SILVA, L. de M.; TERÁN, F. J. C. **Estudo do desempenho de um reator aeróbio operando em bateladas seqüenciais no tratamento de efluentes de uma indústria de refrigerantes**. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 6, n. 2, 089-099p, mai /ago, 2009.
- GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na Região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**.. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Campinas, 190 f, 2006.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. **Interferentes endócrinos no ambiente**. *Química Nova*, Vol 30, No.3, 695-706p, 2007.
- GODOY, T. G. de. **Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB, sob condições hidráulicas desfavoráveis – Estudo em escala real**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 179 f, 2007.
- GONÇALVES, R. F.; CHENICHARO, C. A. de L.; ANDRADE NETO, C. O. de; SOBRINHO, P. A.; KATO, M. T; COSTA, R. H. R. da C.; AISSE, M. M.; ZAIT, M. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme**. In: Pós-tratamento de efluentes anaeróbios. Carlos Augusto Chenicharo (coord.). Belo Horizonte. Projeto PROSAB, 544p, 2001.
- GUIDELINE FOR TEST CHEMICALS, **OECD-301**. Adopted by the Council on 17th, July 1992.
- GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERMANN, J.-M. **Influence of chemical structure of dyes, of ph and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (1), 27-36p, 2003.
- GULYAS, H.; GAJUREL, D. R.; KUCHARÉK, K.; SKWIOT, R.; WINKER, M.; FURMANSKA, M.; OTTERPOHL, R. **Elimination of human pharmaceuticals by yellow water ozonation**. In: International conference on sustainable sanitation: “Food and Water security for Latin América” – ECOSAN, 25-28 de nov, Fortaleza - Ceará. Anais CD rom, 2007a.
- GULYAS, H.; REICH, M.; OTTERPOHL, R. **Qualitative non-target screening of trace organics in greywater treated in vertical-flow constructed wetlands**. In: International conference on sustainable sanitation: “Food and Water security for Latin América” – ECOSAN, 25-28 de nov, Fortaleza - Ceará. Anais CD rom, 2007b.
- HAARSTAD, K; EGGEN, T; BORCH, H; MAEHLUM, T. **New pollutants in Norwegian leachates**. Thenth International Waste Management and Landfill Symposium. Italy, 2005.

- HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. **Concepção do sistema de tratamento de chorume para o aterro sanitário de ilhéus – BA**. In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro-Ba. 9 a 14 de abril. Anais CD ROM, 2000.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª edição. São Paulo-SP. LTC Editora. 912 f, 2005.
- HEBERER, T. (2002). **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data**. Toxicology letters, 131. 5-17p
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. **Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes**. Science of the Total Environment 407, 3473-3481p, 2009.
- HIRAKAWA, C.; PIVELI, R. P.; SOBRINHO, P. A. **Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB – Estudo em escala piloto com esgoto sanitário**. Revista engenharia sanitária e ambiental Vol. 7 - Nº 1 - jan/mar, Nº 2 - abr/jun, 2002.
- HOSSAKA, A. L.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. da; Silva ALVIM, C. A. do; LOPES, D. D. **Avaliação da formação de nitritos em sistema de lodos ativados em batelada no tratamento de lixiviados de aterro sanitário visando a desnitrificação de via curta**. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, Recife-PE. Anais CD-rom, 2009.
- IAMAMOTO, C. Y. **Remoção de nitrogênio de águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal em reator contendo biomassa em suspensão operado em bateladas sequenciais e sob intermitente**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 157p, 2006.
- INSTITUTO REGULADOR DA ÁGUA E RESÍDUOS - IRAR. **Gestão e tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários de resíduos urbanos**. Volume 1 – Caracterização geral do sector, Portugal, 2008.
- IPT/CEMPRE. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**/Coordenação: Maria Luiza Otero D’Almeida, André Vilhena – 2.ed. São Paulo, 2000.
- JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, T. H. **Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish Landfills**. Water Research. Vol.33, No.9. 2139-2147p, 1998.
- JOKELA, J. P. Y.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; RINTALA, J. A. **Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification**. Water Research 36. 4079-4087p, 2002.
- JONSSON, S.; EJLERTSSON, J.; LEDIN, A.; MERSIOWSKY, I.; SVENSSON, B. H. **Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills**. Water Research 37. 609 – 617 p, 2003b.

- JONSSON, S.; EJLERTSSON, J.; SVENSSON, B. H. **Behaviour of mono- and diesters of o-phthalic acid in leachates reselased during digestion of municipal solid waste under landfill conditions.** *Advances in Environmental Research* 7. 429-440 p, 2003a.
- JONSSON, S.; EJLERTSSON, J.; SVENSSON, B. H. **Transformation of phthalates in young landfill cells.** *Waste Management* 23. 641-651p, 2003c.
- JORDÃO, E. P., PESSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos domésticos.** 4.ed.- Rio de Janeiro: ABES, 932 p, 2005.
- JUCÁ, J. F. T. **Disposição Final dos Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil.** In: 5º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO, Porto Alegre/RS, 2003.
- KANG, A. K.; SHIN, B. H. S.; PARK, H. **Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications.** *Water Research* 36, 4023–4032p, 2002.
- KANG, Y. W.; CHO, M.; H, K. **Correction of hydrogen peroxide interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test.** *Wat. Res.* Vol. 33, No. 5, 1247-1251 p, 1999.
- KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode.** *Water Research*, 32, No.6. 1968-1977p, 1998.
- KIM, S-M.; VOGELPOHL, A. **Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-Process.** *Chem.Eng.Technol*, 21, 187-191p, 1998
- KIRAKAWA, C.; PIVELLI, R. P.; SOBRINHO, P. A. **Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB – estudo em escala piloto com esgoto sanitário.** In: RESA: Revista Sanitária e Ambiental/Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. . Vol. 7 – nº1jan/mar 2002 e nº 2 abr/jun 2002 – Rio de Janeiro/RJ: ABES, 2002.
- KLIMIUK, E; KULIKOWSKA, D. **The influence of operational conditions in sequencing bath reactors on removal of nitrogen and organics from municipal landfill leachate.** *Waste Management & Research*, 23. 429-438p, 2005.
- KOH, I.; HAMACHER, X. C.; HICKE, K.; THIEMANN, W. **Leachate treatment by combination of photochemical oxidation with biological process.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162. 261-271p, 2004.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y.S. **Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate.** *Chemical Engineering Journal*, 125. 35-57p, 2006.
- LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos: Ed. ACTA, 1993. 254p.
- LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida.** São Carlos: Ed. RiMA, 2004b. 96 p.

- LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Ed. RiMA, 2004a. 62p.
- LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. dos. **Geração e características do lixiviado**. In: Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras/Luciana Paula Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro: ABES, 2009.
- LÔBO, E. M. P. dos S; SOBRINHO, M.A. da M; ALVES, M.C.M; JUCÁ, J.F.T. **Caracterização do percolado produzido no aterro metropolitano – PB e no aterro da Muribeca – PE**. In: VIII SIBESA – Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal. Anais CD rom, 2006.
- LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. **Comparison of two biological treatment processes using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment**. Environmental Pollution 111 – 273-281p, 2001.
- LOUREIRO, I. R. **A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**. Tese de Doutorado. Departamento de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2002. 143p.
- MA, Y.; PENG, Y.; WANG, S.; YUAN, Z.; WANG, X. **Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant**. Water Research, 43, 563 – 572p, 2009.
- MAGRI, M. E.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S. **Aplicação de biofiltros aerados submersos com os meios suportes: cascas de ostras e tampas de polietileno no pós-tratamento de efluentes de um tanque séptico**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Belo Horizonte - MG. Anais CD rom, 2007.
- MAHLER, C; FERREIRA, M. A; GUNTER, W. **Studies of landfill leachate in Brazil**. Thenth International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia - 3-7 October, Italy, 2005.
- MALATO-RODRIGUEZ, S.; BLANCO, J. ; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M. I.; CACERES, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. Catalysis Today 147, 1-59p, 2009.
- MALATO-RODRIGUEZ, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M. I.; CACERES, J.; GERNJAK, W. **Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview**. Solar Energy 75, 329–336p, 2003.
- MALATO-RODRIGUEZ, S.; GÁLVEZ, J. B.; RUBIO, M. I. M.; FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, P. D; PADILLA, A.; FERREIRA, M. C.; MENDES, J. F.; OLIVEIRA, J. C. **Engineering of solar photocatalytic Collectors**. Solar Energy 77, 513-524p, 2004.
- MARAÑÓN, E.; CATRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y.; FERNÁNDEZ, E. **Anaerobic treatment of sludge from a nitrification-denitrification landfill leachate plant**. Waste Management, 26. 869-874p, 2006.

- MARCHIORETTO, M. M.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. **Viabilidade da remoção de metais pesados de lodo de esgoto em escala real.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 18-23 de Setembro, Campo Grande – MS, 2005.
- MARTENSSON, L; BERGSTROM, S; SVENSSON, B-M; MATHIASSON, L. **Experiences of leachate treatment in pilot plant studies.** Thenth International Waste Management and Landfill Symposium. Italy, 2005.
- MARTTINEN, S. K.; KETTUNEM, R. H.; RINTALA, J. A. **Occurence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates.** The Science of the Total Environment, 301. 1-12p, 2003
- MARTTINEN, S. K.; RUISSALO, M.; RINTALA, J. A. **Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate from reject water in a nitrogen-removing sequencing batch reator.** Journal of Environmental Management, 73. 103-109p, 2004.
- MATSUMOTO, T.; ROSSI, C. H.; PERON FILHO, O. **Uso do biofiltro aerado submerso para oxidação de sulfetos em efluente de reator anaeróbico de curtume.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 18-23 de Setembro, Campo Grande – MS, 2005.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNENS, J. R. **Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação.** Química Nova, vol.26, No 3, 373-380p, 2003.
- MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007, 127f.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.
- METCALF, L., EDDY, H.P. *Wastewater Engineering: treatment, disposal reuse.* McGraw-Hill, 4a ed., 2003, 1819p.
- MINISTÉRIO DO AMBIENTE. Decreto-Lei Nº 236/98 de 1 de agosto.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.
- MOL, H. G. J.; SUNARTO, S.; STEIJGER, O. M. **Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection.** Journal of Chromatography A, 879, 97–112p, 2000.

- MOMENTI, J.T. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de São Carlos, 2006. 140 f.
- MONTEIRO, V.E.D. **Análises Físicas, Químicas e Biológicas no estudo do comportamento do aterro da Muribeca.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003. 232 f.
- MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional.** Química Nova, Vol. 29, No.1. 20-23p, 2006.
- MORAIVA, W. G.; SANTOS, M. C.; ALVES, C. F.; LANGE, L. C.; ALVEZ, L. K. **Estudo de diferentes métodos de partida de sistema de tratamento aeróbio para lixiviados de aterro sanitário estabilizado em escala de bancada.** 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, 2007.
- MOREIRA, A. de P.; YAMAKAWA, C. S.; MONTE ALEGRE, R. **Adição de fonte de carbono no início da fase anóxica na remoção de macronutrientes e DQO por lodo ativado usando RBS no tratamento de água residuária avícola.** Engenharia Sanitária e Ambiental Vol. 7 - Nº 1 - jan/mar 2002 e Nº 2 - abr/jun 2002.
- NAGAMORI, M; NARUOKA, T; WATANABE, Y; KURATA, Y; ONO, Y. KAWAMURA, K. **Chemical characteristics of leachates in landfill sites of municipal solid wastes.** Thenth International Waste Management and Landfill Symposium. Italy, 2005.
- NARDI, I. R. de.; RIBEIRO, R.; ZAIT, M.; FORESTI, E. **Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers.** Process Biochemistry, 40. 587-592p, 2005.
- NASCIMENTO FILHO, I.; von MUHLEN, C.; CAMARÃO, E. B. **Phthalic esters in landfill leachate.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, Anais CD rom, 2000.
- NASCIMENTO FILHO, I.; von MUHLEN, C.; CAMARÃO, E. B. **Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM.** Quim. Nova, Vol. 24, No. 4, 554-556p, 2001.
- NASCIMENTO FILHO, I.; von MUHLEN, C.; SCHOSSLER, P.; CAMARÃO, E. B. **Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate.** Chemosphere, 50. 657-663p, 2003.
- NECZAJ, E.; KACPRZAK, M.; LACH, J.; OKONIEWSKA, E. (2007). Effect of sonication on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor. *Desalination*, Vol. 204, 227-233.
- NECZAJ, E.; KACPRZAK, M.; LACH, J.; OKONIEWSKA, E. **Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater.** *Desalination*, Vol.222, 404-409p, 2007.

- NOGUEIRA, R. F. P. ; Trovó, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, C. de. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.
- NOLASCO, M. A.; BARBOSA, S. A.; SANTOS, D. C. dos. **Tratamento descentralizado de esgoto doméstico com a utilização de biofiltro aeróbio submerso**. In: Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: Segurança alimentar e hídrica para América Latina, 25-28 de novembro - Fortaleza – CE. Anais CD rom, 2007.
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. R. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton**. Quim.Nova, Vol.24, nº 2, 188-190, 2001.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L. A.; PULGARÍN, C. **A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale**. Catalysis Today, 122. 150-159p, 2007.
- ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. **Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds**. Waste Management, 2007.
- OYGARD, J. K.; GJENGEDAL, E.; MOBBS, H. J. **Trace element exposure in the environment from MSW landfill leachate sediments measured by a sequential extraction technique**. Journal of hazardous materials, 153. 751-758p, 2008.
- OYGARD, J. K.; MAGE, A.; GJENGEDAL, E. **Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate**. Water Research, 38. 2851-2858p, 2004.
- OZKAYA, B. **Chlorofenols in leachates originating from different landfills and aerobic composting plants**. Journal of hazardous materials B124. 107-112p, 2005.
- PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. 97 f.
- PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume)**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 9 – out/dez 2004, 306-311p, 2004.
- PAMUKOGLU, U.; KARGI, F. **Biosorption of copper (II) ions onto powdered waste sludge in a completely mixed fed-batch reactor: Estimation of desing parameters**. Bioresource Technology 98. 1155-1162p, 2007.
- PEDRAZZANI, R.; BERTANZA, G. **Endocrine disrupting compounds (EDCs) in landfill leachate**. In: Tenth International Waste Management and Landfill Symposium. 3-7 October, Italy. Sardinia, 2005.

- PESQUISA NACIONAL DE SANEAMENTO BÁSICO – PNSB 2000. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Rio de Janeiro, 2000.
- PESSOA, G. de P.; SOUZA, N. C.; ROCHA, E. M. R.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. dos. **Desenvolvimento de uma metodologia analítica para detecção de estrogênios em amostras ambientais**. In. X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 28 de fevereiro-03 de março, Maceió-AL. Anais CD rom, 2010.
- PICKBRENNER, K. **Uso de reator seqüencial em batelada (RSB) para pós-tratamento de efluente de reator aneróbio**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- PIÑA, B.; CÉSPEDES, R.; LACORTE, S.; RALDÚA, D.; GINEBREDÁ, A.; BARCELÓ, D. **Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain)**. Chemosphere, 61. 1710-1719p, 2005.
- PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2005. 285p.
- POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente da ETE para fins de reúso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. 113 f
- POLEZI, M.; GUIMARÃES, J. R. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente da ETE Jesus Neto (SABESP) para fins de reúso**. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14 a 19 de Setembro. Joinville-SC. CD rom, 2003.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the tretment of landfill leachates**. Journal of Hazardous materials 153, 834-842p, 2008.
- QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary Landfill Leachate – Generation, Control and Treatment**. Technomic Publishing Co. Inc. p.323, 1994.
- QU, X.; HE, P.; SHAO, L.; LEE, D. **Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: Initial stage**. Chemosphere, 70. p. 769-777p, 2008.
- QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica**. Química Nova, Vol 24, No.1, 68-76p, 2001.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; PULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. **Landfill leachate treatment: Review and opportunity**. Journal of Hazardous Materials. 468-493 p, 2008.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 771-780 p, 2004.

- RIEDIKER, S.; SUTER, M. J. F.; GIGER, W. **Benzene and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfill**. Water Research 34. No. 7, 2069-2079p, 1999..
- ROCHA, E. M. R. **Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização na redução da carga orgânica do percolado gerado no aterro da Muribeca - PE**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005. 151 f..
- ROCHA, E. M. R.; PESSOA, G. de P.; SOUZA, N. C.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. dos. **Utilização de processo oxidativo avançado de catalise homogênea do tipo H₂O₂/UV como pós-tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. In. 25º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. Recife-PE. Anais CD rom, 2009b.
- ROCHA, E. M. R.; RIBEIRO, J. P.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. dos; MOTA, F. S. B. **Identificação de compostos orgânicos em amostras ambientais: Aspectos Metodológicos**. In. 25º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. Recife-PE. Anais: CD rom, 2009a.
- ROSLEV, P.; VORKAMP, K.; AARUP, J.; FREDERIKSEN, K.; NIELSEN, P. H. **Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant**. Water Research, 41. 969-976p, 2007.
- SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R.; ALLIA, K. **Evaluation of landfill leachate pollution and treatment**. Desalination 220. 108-114p, 2008.
- SANTOS, E. P. C. C. dos.; AQUINO, S. F.; BIANCHETTI, F. J.; MOREIRA, D. S.; PÁDUA, V. L. **Impacto dos perturbadores endócrinos sobre o meio ambiente**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte – MG, Setembro 2007. Anais CD rom, 2007.
- SHIM, H.; SHIN, E.; YANG, S. **A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens***. Advances in Environmental Research, 7. 203-216p, 2002.
- SHIM, H.; YANG, S. **Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor**. Journal of Biotechnonology, 67. 99-112p, 1999.
- SHU, H.; FAN, H.; CHANG, M.; HSIEH, W. **Treatment of MSW landfill leachate bu a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps**. Journal of Hazardous Materials, B129. 73-79p, 2006.
- SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
- SILVA, J. D. da; MARTINS, C. L.; MÁXIMO, V. A.; CASTILHOS JÚNIOR., A. B. de. **Caracterização físico-química e biológica do lixiviado produzido no aterro sanitário de Biguçu-SC**. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Belo Horizonte - MG. Anais CD rom, 2007.

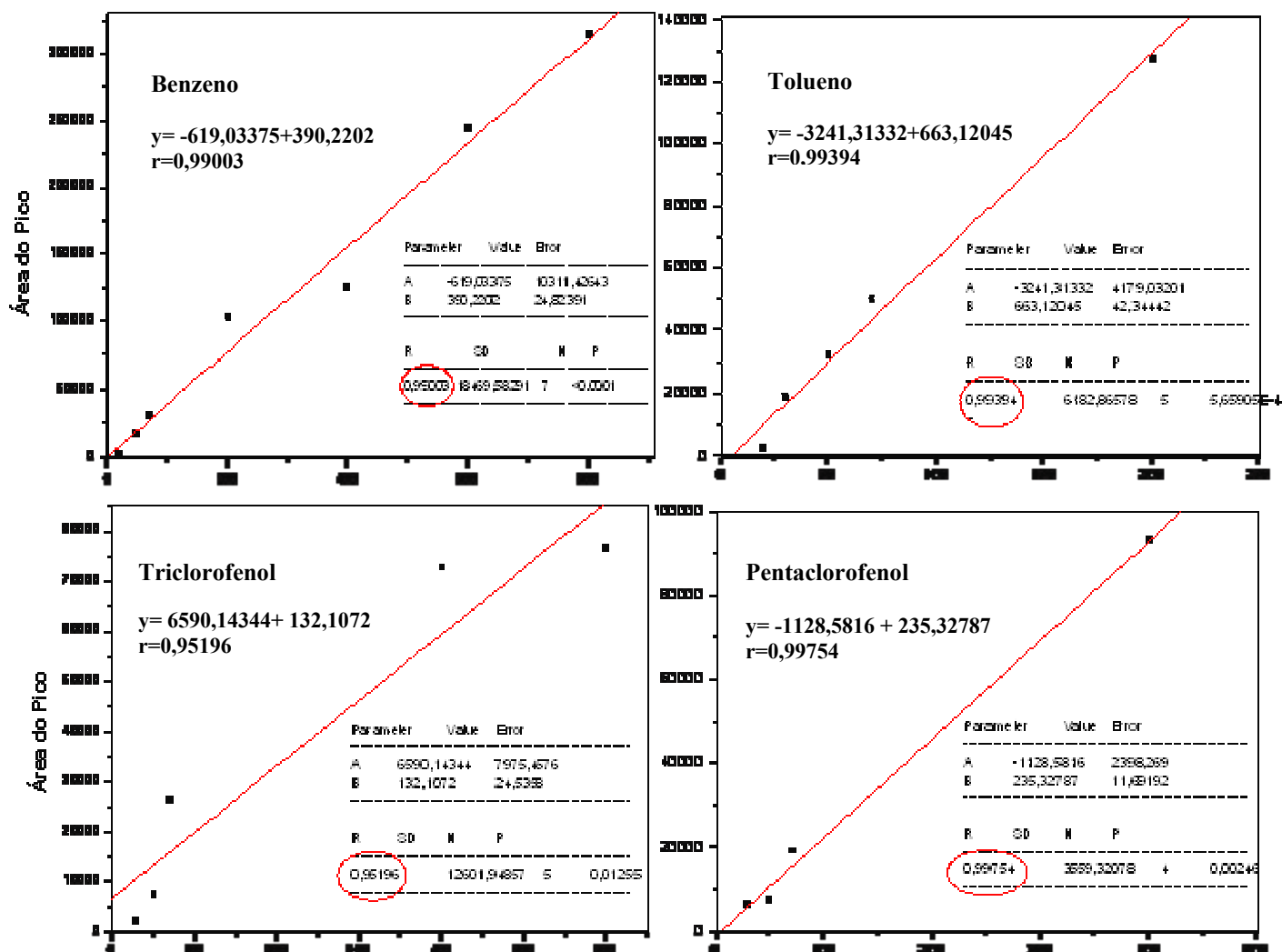
- SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGUERA, A.; MALATO, S. **Solar photo-fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater.** Environ.Sci.Technol 43, 1185-1191p, 2009.
- SOBRINHO, P. A.; ROLO, M. C.; CHAGAS, A. F. **Alterações operacionais em filtros biológicos aerados submersos de alta taxa para se obter nitrificação.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Belo Horizonte - MG. Anais CD rom, 2007.
- SOUTO, G. D´A. de B.; POVINELLI, J. **Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil.** In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2007. Belo Horizonte - MG. Anais CD rom, 2007.
- SPAGNI, A.; MARSILI-LIBELLI, S. **Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate.** Bioresource Technology 100, 609–614p, 2009.
- SPONZA, D. T.; ATALAY, H. **Influence of nitrate and COD on phosphorus, nitrogen and dinitrotoluene (DNT) removals under batch anaerobic and anoxic conditions.** Anaerobe 10, 287–293p, 2004.
- STASINAKIS, A. S. **Use of selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review.** Global Nest Journal, Vol 10, Nº 3, pp 376-385, 2008.
- STEPHENSON, T.; POLLARD, S. J. T.; CARTMELL, E. **Feasibility of biological aerated filters (BFAS) for leachate treatment.** In: Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. 6-10 October, Italy. Sardinia, 2003.
- STRELAU, J. R. de M. **Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. 501f.
- STUDART NETO, P. **Cálculo da produção per capita de lixo em Fortaleza.** Monografia de graduação. Universidade Federal do Ceará. 2003. 43p.
- SUPERINTENDÊNCIA DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ – SEMACE, Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002.
- SVENSON, A.; ALLARD, A.; EK, M. **Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants.** Water Reserarch, 37. 4433-4443p, 2003.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGILI, S. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues.** McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. 1993.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants.**

- Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science Total Environmental*. v.225, 81-90p, 1999.
- TIRBUTIS, E.; R.; L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. *Quim. Nova*, Vol. 27, no.3, 441-446p, 2004.
- TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. **Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems**. *Journal of Hazardous Materials* 140, 316–324p, 2007.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents**. *Chemosphere*, 53. 1211-1220p, 2003.
- TRUONG, G. L.; LAAT, J. De ; LEGUBE, B. **Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂**. *Water Research* 38, 2384–2394p, 2004.
- UEHARA, M. Y. **Operação e manutenção de lagoas anaeróbias e facultativas**. São Paulo. CETESB, 1989. 91 p.
- van HAANDEL, A., MARAIS, G. **O comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para projetos e operação**. Campina Grande, 1999. 488p.
- VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. da R. **Fotocatálise solar acoplada a oxidação biológica para o tratamento de efluentes contaminados com compostos recalcitrantes**. In. XIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental - SILUBESA. 9-13 de março de 2008. Anais CD rom, 2008.
- VILAR, V. J. P.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; BOAVENTURA, R. A. da R. **Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant**. *Water Research*, Vol. 43 (16), 4050-4062p, 2009.
- VILLAVERDE, S.; FDZ-POLANCO, F.; GARCIA, P. A. **Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence**. *Water Research*. Vol.34. n° 2. 602-610p, 1999.
- von SPERLING, M., **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos Ativados**. 2^o Ed., Ed. UFMG: Belo Horizonte, Vol.4, 2002.
- von SPERLING, M.; van HAANDEL, A. C.; JORDÃO, E. P.; CAMPOS, J. R.; CYBIS, L. F.; AISSE, M. M.; SOBRINHO, P. A. **Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios por sistema de Lodos Ativados**. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios/Carlos Augusto Chenicharo (coordenador). – Belo Horizonte: 2001, 544p.
- VUKOVIC, J.; MATSUOKA, S.; YOSHIMURA, K.; GRDINIC, V.; GRUBESIC, R. J.; ZUPANIC, O. Simultaneous determination of traces of heavy metals by solid-phase spectrophotometry. *Talanta*, 71. 2085-2091p, 2007.

- WANG, Y.; BARLAZ, M. A. **Anaerobic biodegradability of alkybenzenes and phenol by landfill derived microorganisms**. FEMS Microbiology Ecology, 25. 405-418p, 1998.
- 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: Environmental* 53 (2), 127-137p, 2004.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMAEZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.V. **Landfill leachate treatment methods: A review**. *Environ. Chem Lett*, 51-61p, 2006.
- WU, J. J.; WU, C.-C.; MA, H.-W.; CHANG, C.-C. **Treatment of landfill leachate by ozonebased advanced oxidation processes**. *Chemosphere*, Volume 54, Issue 7, February 2004, 997-1003p.
- ZAKI, N. G.; KHATTAB, I. A.; EL-MONEM, A. **Renivak of some heavy metals by CKD leachate**. *Journal of Hazardous Materials*, 2007.
- ZAPATA, A.; OLLER, I.; BIZANI, E.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MADONADO, M. I.; MALATO, S. **Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture**. *Catalysis Today* 144, 94-99p, 2009b.
- ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MADONADO, M. I.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability**. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 448-454p, 2009a.
- ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. **Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor**. *Journal of Hazardous Materials*, B136. 618-623p, 2006.

APÊNDICES

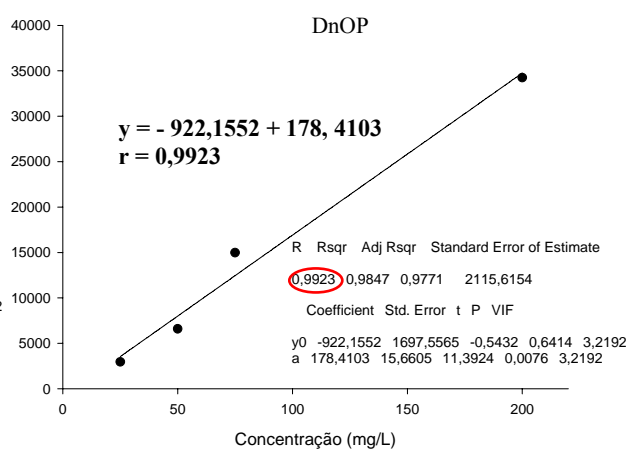
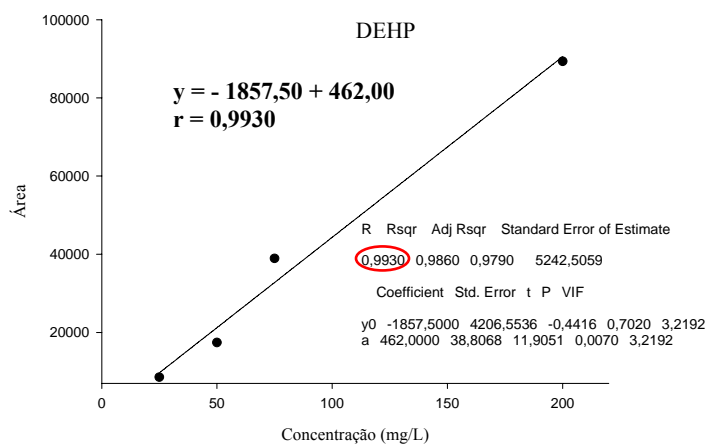
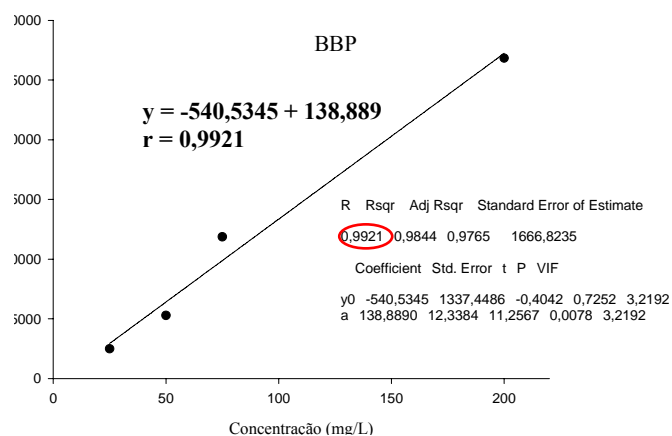
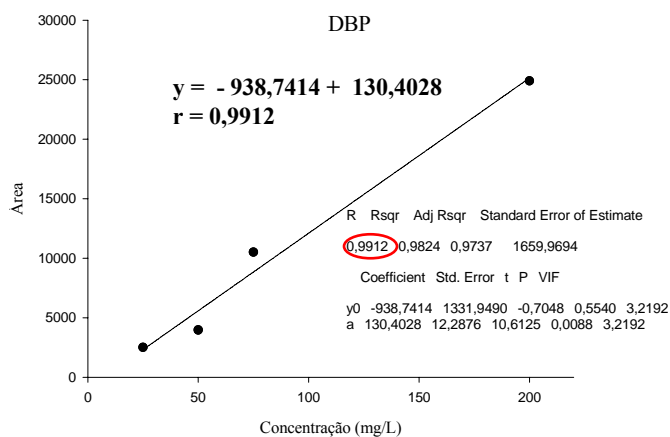
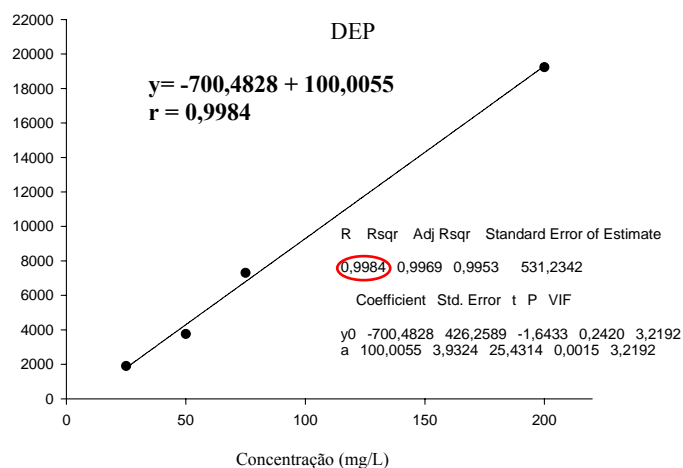
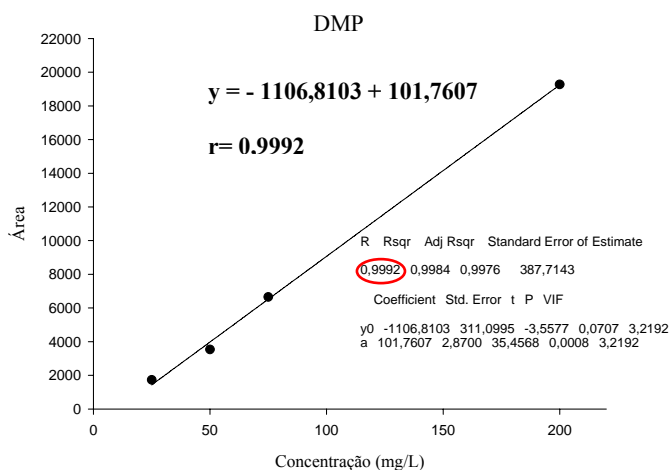
APÊNDICE A - Curva de calibração dos compostos aromáticos e organoclorados



APÊNDICE B - Condições cromatográficas para identificação da mistura-padrão de ésteres
ftalatos

Parâmetros	Condições					
	1 (adap. Roslev <i>et al.</i> 2007)	2 (adap. Jonsson e Bóren. 2002)	3 (adap. Jonsson e Bóren. 2002)	4 (adap. Gislaine 2006)	5 (adap. Gislaine 2006)	6 (adap. Jonsson e Bóren. 2002)
Q gás (mL/min)	1,5	1,5	1,8	1,5	1,2	1,5
Temp. coluna (°C)	70 (1 min)	80 (1 min)	80 (1 min)	80 (1 min)	80 (1 min)	80 (1 min)
Rampa 1	15°C/min até 270°C	8°C/min até 290°C (1min)	10°C/min até 290°C (2 min)	30°C/min até 170°C	30°C/min até 170°C	30°C/min até 170°C
Rampa 2	3°C/min até 300 (5 min)	-	-	8°C/min até 300°C (1 min)	10°C/min até 295°C (1 min)	10°C/min até 290°C (1 min)
Injetor	280° C					
Detector	280° C					
Modo de inj;	SLITLESS					
Volume inj;	1 µL					

APÊNDICE C - Curva de calibração dos ésteres ftalatos



APÊNDICE D - Estudo da adição de meio reacional na derivatização da amostra real

1. Pré-concentração/Extração

- ❖ Condicionamento C-18: 5mL EtOAc + 5 mL MeOH + 5 mL H₂O milli-Q acidificada
- ❖ Percolação de 500 mL de lixiviado em sistema a vácuo
- ❖ Clean-up com 5 mL de Hexano
- ❖ Extração 5 mL EtOAc
- ❖ Extração 5 mL MEOH

1.a: Derivatização

- ❖ 1 mL do extrato de EtOAc foi seco em fluxo de gás
- ❖ Adição do meio reacional (**200 µL EtOAc e**)*
- ❖ Adição **50 µL** do derivatizante
- ❖ Tempo de derivatização: 3 horas
- ❖ Esfriamento em Dessecador
- ❖ Injeção da amostra GC/FID

* O estudo foi com e sem a adição do meio reacional

2. Condições cromatográficas GC/FID e cromatograma comparativo.

Tabela D.1: Condições cromatográficas para solução multielementar de ésteres ftalatos e hormônios.

Parâmetros	Ftalhorm.met
Gás Carreador	H ₂
Vazão	1,68 mL/min
Modo de injeção	Splitless
Volume de injeção	1 µL
Temp. Injetor (°C)	280
Temp. Detector (°C)	280
Tempo de Equilíbrio	1 min
	Início :90°C
Programação de Temperatura	1 ^a : Rampa: 35°C/min até 175°C 2 ^a : Rampa: 12°C/min até 290°C (1min) 3 ^a : Rampa 2°C/min até 295°C
	Início: 78 Kpa
Programação de Pressão	1 ^a : Rampa: 5° Kpa/min até 155 Kpa

APÊNDICE D (contin) - Estudo da adição de meio reacional na derivatização da amostra real

3. Cromatogramas

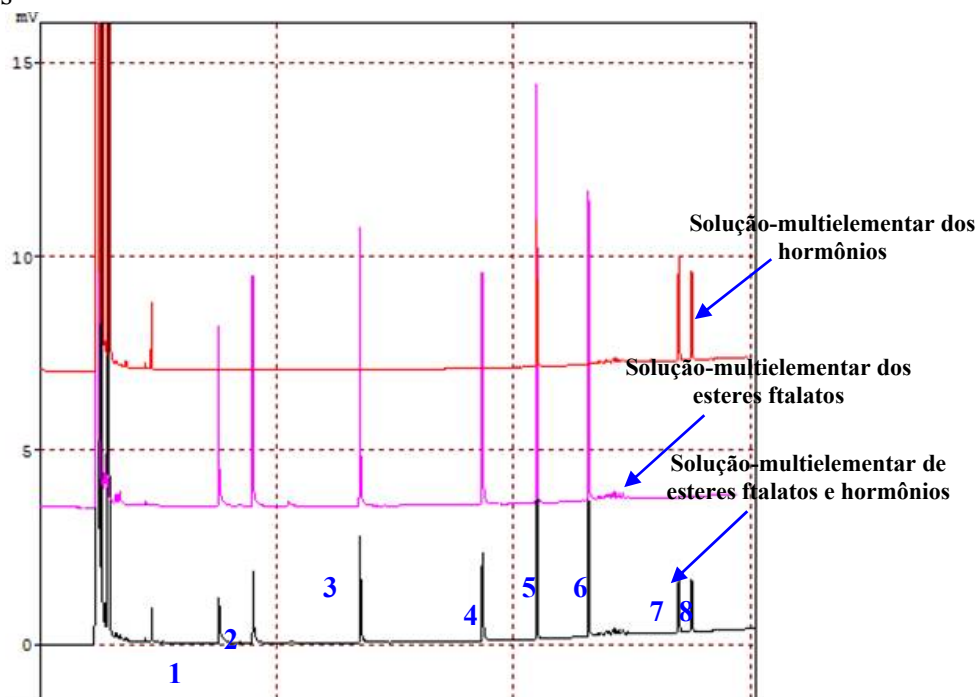


Figura D.1: Cromatograma com os padrões: DMP (1), DEP (2), DBP (3), BBP (4), DEHP (6), DnOP (6)EE₂ (7); EA₂ (8).

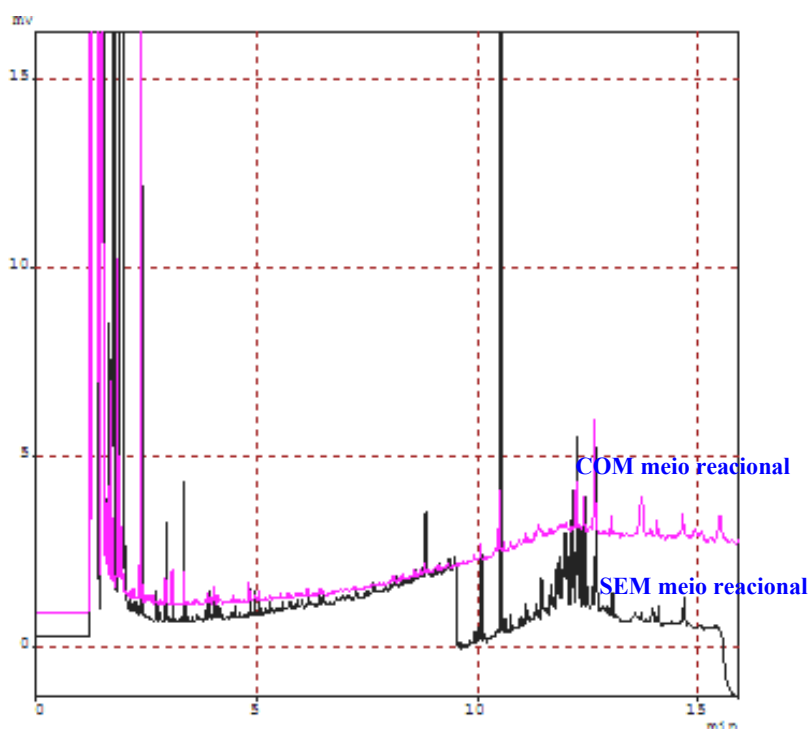
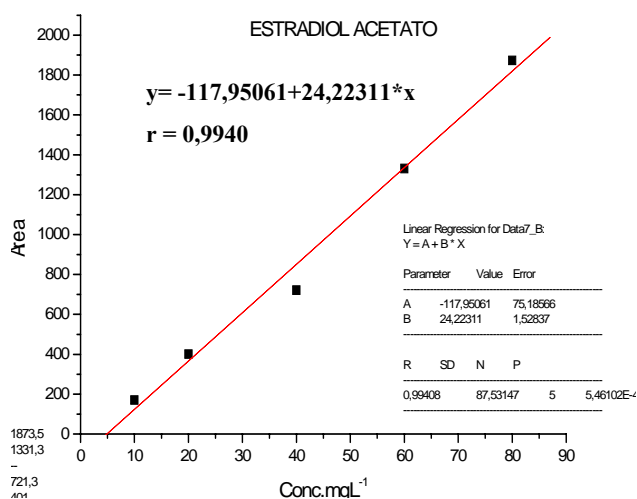
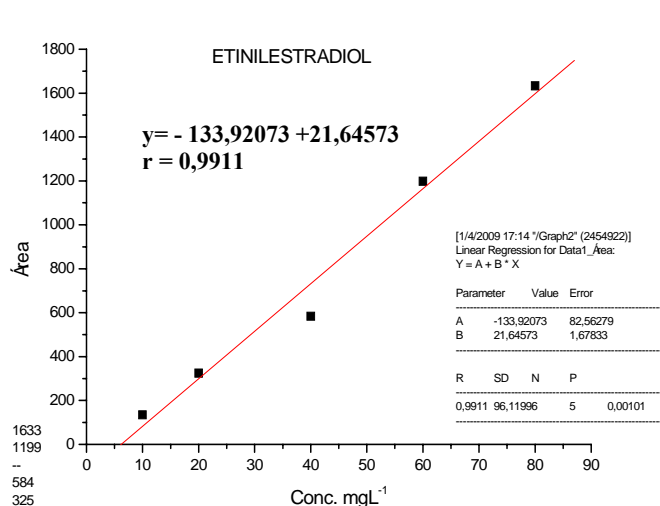


Figura D.2: Cromatograma comparativo entre as amostras com e sem adição do meio reacional (200 μ L EtOAc).

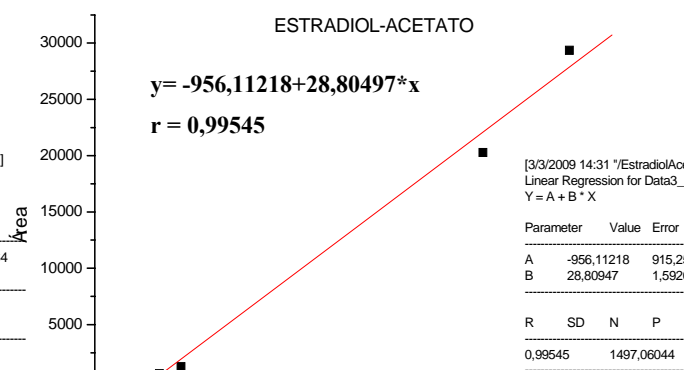
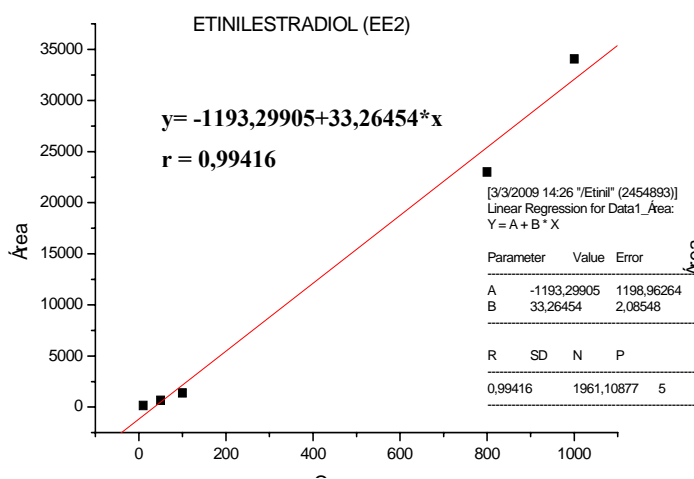
* A adição do meio reacional somente melhorou o sinal do DEHP.

APÊNDICE E - Curva de calibração dos hormônios

Curva para baixa concentração (10-100 mg/L)



Curva para alta concentração (100-1000 mg/L)



APÊNDICE F - Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário ASMOC

Tabela F.1: Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto ao sistema de lagoas de estabilização (ASMOC) no período de estiagem e chuva.

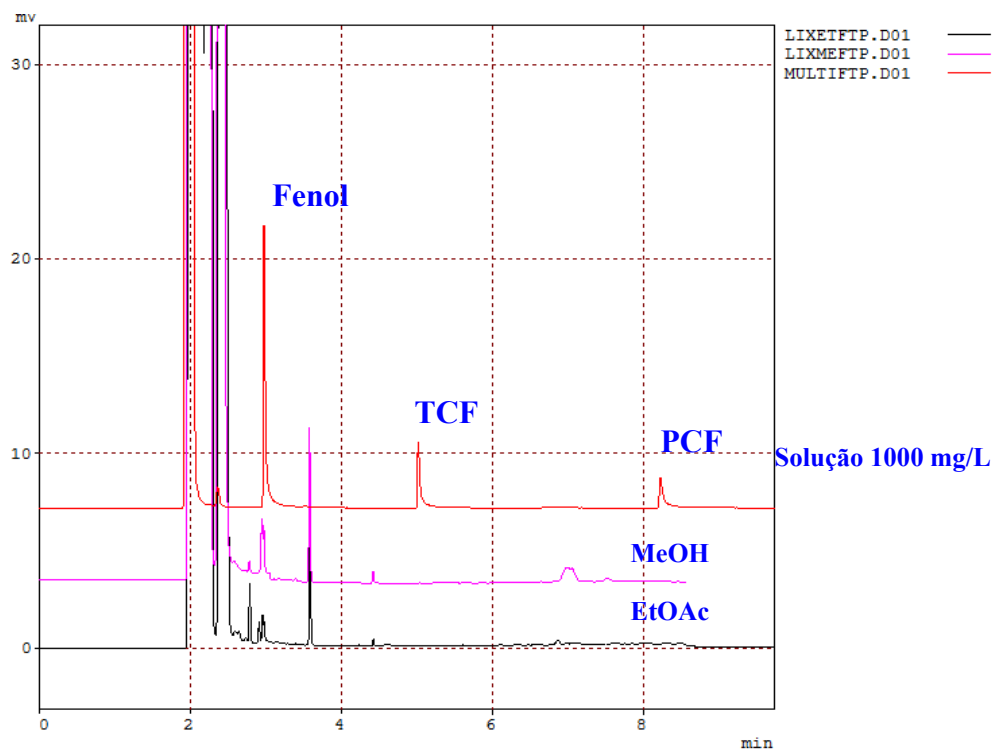
Lixiviado AF									
Parâmetro	Unidade	Estiagem				Chuva			
		n°	Mín	Máx.	Média ± DesvPad	n°	Mín	Máx.	Média ± DesvPad
pH	-	8	8,0	8,4	8,2 ± 0,2	6	7,9	8,6	8,2 ± 0,3
Temp.	°C	5	29,8	31,4	30,7 ± 0,7	6	28,8	33,8	30,6 ± 2,0
Alcalinidade total	CaCO ₃	6	3.200,0	5.038,1	3.698,1 ± 669,2	5	4.300,0	7.200,0	5.847,3 ± 1118,8
Condutividade	S/cm	7	16.950,0	19.600,0	18.178,6 ± 1304,1	6	11.480,0	19.550,0	15.166,7 ± 3227,7
DBO	mg O ₂ /L	6	244,8	761,9	546 ± 229,7	3	411,9	716,6	529,2 ± 164,0
DQO _{total}	mg O ₂ /L	8	1.110,0	2.374,2	1447 ± 435,1	6	2.729,9	11.792,8	8414,3 ± 3300,1
DQO _{filtrada}	mg O ₂ /L	8	972,9	2.187,4	1349,9 ± 383	6	2.541,0	10.865,5	6.093 ± 3.616,0
Amônia	mgNH ₃ /L	6	658,0	1.010,8	766,2 ± 202,6	6	86,8	1.080,8	390,6 ± 411,8
Nitrito	mgNO ₂ ⁻ /L	5	0,1	3,4	1,4 ± 1,5	6	0,1	3,0	1,4 ± 1,5
Nitrato	mgNO ₃ ⁻ /L	7	<0,1	4,4	1,7 ± 1,4	6	<1	8,1	4,6 ± 2,4
Ortofosfato	mgPO ₄ ⁻³ /L	7	1,1	4,5	2,7 ± 1,1	6	<1	26,2	9,3 ± 10,7
Sulfato	mgSO ₄ ⁻² /L	4	25,5	260,4	128,2 ± 101,8	5	220,2	1.472,1	591,1 ± 514,5
Cloretos	mgCl ⁻ /L	1	-	-	2.628,0	6	2.208,7	4.324,0	3.100,3 ± 741,2
Sulfetos	mg S ²⁻ /L	-	-	-	-	5	147,6	279,3	204 ± 741,2
Sólidos Totais	mg/L	6	7.848,0	11.502,0	9.575,8 ± 1406,6	3	8.984,0	16.331,5	12.285,8 ± 3729,8
Sól.Suspens.Totais	mg/L	6	102,0	222,0	161,5 ± 47,0	3	264,0	882,0	497 ± 335,9
Sól.Dissolv. Totais	mg/L	6	7.746,0	11.289,0	9.414,3 ± 1362,2	3	8.639,0	15.449,5	11.778,8 ± 3433,9

Tabela F.2: Parâmetros físico-químicos do lixiviado tratado pelo sistema de lagoas de estabilização (ASMOC) no período de estiagem e chuva.

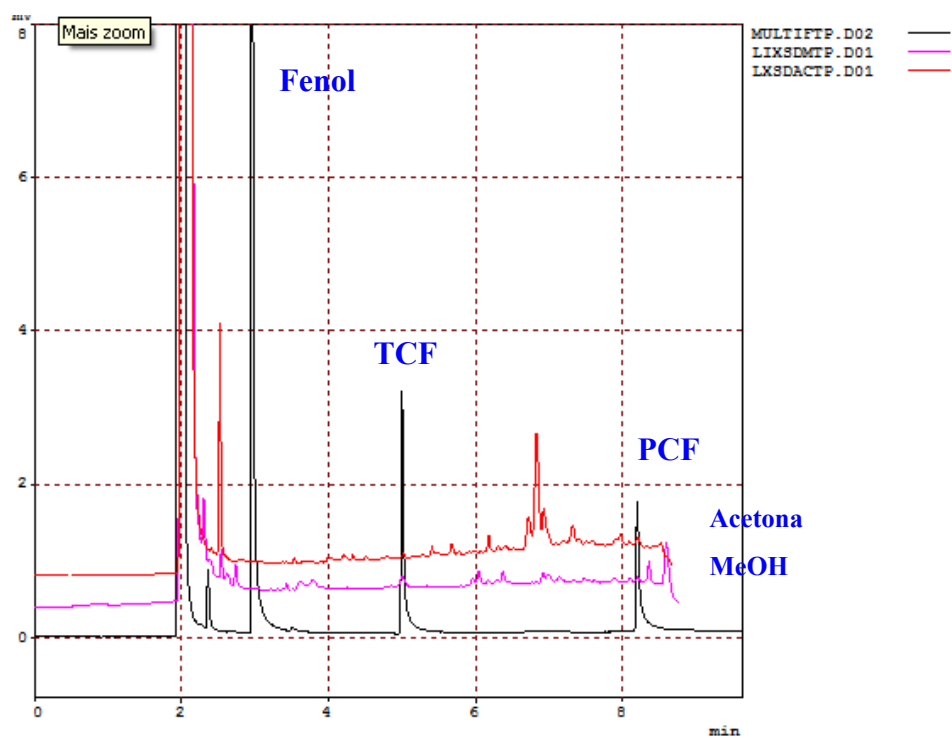
Lixiviado Efluente									
Parâmetro	Unidade	Estiagem				Chuva			
		n°	Mín	Máx.	Média ± DesvPad	n°	Mín	Máx.	Média ± DesvPad
pH	-	8	7,20	9,00	8,6 ± 0,6	6	8,35	9,66	9,2 ± 0,5
Temp.	°C	5	27,30	29,30	28,3 ± 0,7	5	27,50	32,00	29,5 ± 1,9
Alcalin_Total	CaCO ₃	6	2.100,40	2.915,00	2.404,4 ± 283,6	6	2.400,00	3.800,00	2775,8 ± 513,3
Condutividade	S/cm	7	12.100,00	19.460,00	14940 ± 2764,3	6	9.620,00	17.420,00	15.043,3 ± 2815,1
DBO		7	85,70	760,80	501,2 ± 243,6	3	92,30	415,90	279,6 ± 167,7
DQO _{total}	mg O ₂ /L	8	669,70	1.323,80	980,5 ± 229	6	2.147,30	9.327,20	4.365,3 ± 2541,7
DQO _{filtrada}	mg O ₂ /L	7	686,00	1.177,20	914,9 ± 182,7	6	1.164,90	8.045,50	3.414,5 ± 2445,8
Amônia	mgNH ₃ /L	6	7,00	88,20	41,5 ± 35,8	6	5,60	84,00	42,5 ± 26,2
Nitrito	mgNO ₂ ⁻ /L	8	0,09	0,25	0,1 ± 0,1	6	0,25	0,80	0,5 ± 0,2
Nitrato	mgNO ₃ ⁻ /L	7	<0,1	2,10	1,1 ± 0,7	6	<0,1	4,60	2,9 ± 1,3
Ortofosfato	mgPO ₄ ⁻³ /L	7	<0,1	2,33	1,5 ± 0,8	6	0,30	10,00	3,2 ± 3,9
Sulfato	mgSO ₄ ⁻² /L	4	22,50	73,30	58,0 ± 24,1	5	99,20	422,40	465,2 ± 548
Cloretos	mgCl/L	1	-	-	5.581,0	6	1.512,00	6.138,00	3.909,4 ± 1537,9
Sulfetos	mg S ²⁻ /L	-	-	-	-	5	133,40	410,80	231,5 ± 105,2
Sólidos Totais	mg/L	6	7.633,00	14.946,00	9.977,7 ± 2834,3	3	10.480,00	12.881,00	11.639,7 ± 1202,6
Sól.Suspens.Totais	mg/L	6	112,00	211,00	177 ± 67,4	3	188,00	447,00	284,3 ± 141,7
Sól.Dissolv. Totais	mg/L	6	7.521,00	14.735,00	9.800,6 ± 2.787,4	3	10.262,00	12.434,00	11.355,3 ± 1.086,1

APÊNDICE G - Análise qualitativa do lixiviado do aterro sanitário ASMOC

- ❖ Identificação Fenol-TCF-PCF
- ❖ Extração I



- ❖ Extração II



APÊNDICE H - Caracterização físico-química do lixiviado de Porto (PT) após a processo foto-Fenton

Tabela H.1: Caracterização das amostras coletadas no experimento do ponto ótimo de biodegradabilidade do processo Foto-fenton.

Amostra	DOC	DQO	DBO ₅	CBO ₅ / CQO	Condutividade	Potencial redox	P total	PO ₄	Ntotal	NH ₄		NO ₃	
	(mg C/L)	(mg O ₂ /L)	(mg O ₂ /L)		(mS/cm)	(mV)	(mg P/L)	(mg PO ₄ /L)	(mg N/L)	(mg NH ₄ ⁺ /L)	(mg N- NH ₄ ⁺ /L)	(mg NO ₃ ⁻ /L)	(mg N- NO ₃ ⁻ /L)
1	1098,10	4348	300	0,069	21,5	95,4	10,82	3,19	1780	215	167	2932	662
2	865,20	2144	200	0,093	15,6	112,8	12,46	3,44	1160	35,3	27	3628	819
3	687,55	2076	340	0,164	19,9	136,8	12,22	2,84	1180	25,2	20	4808	1086
4	649,94	2564	380	0,148	23,3	154,9	13,24	3,81	1680	118	92	4840	1093
5	678,02	2252	320	0,142	23,3	146,4	10,48	3,56	1720	148	115	4950	1118
6	646,62	1728	300	0,174	23,5	162,4	11,70	2,46	1520	180	140	4890	1104
7	470,08	1174	260	0,221	23,0	170,3	11,41	2,92	1280	149	116	5025	1135
8	374,42	1158	320	0,276	23,5	185,0	10,86	3,26	1620	150	117	4890	1104
9	314,90	682	280	0,411	25,2	194,6	11,34	3,11	1120	162	126	5110	1154
10	212,92	698	240	0,344	23,2	205,4	12,16	2,41	1320	173	135	7882	1780
11	158,32	477	210	0,440	23,2	222,9	11,21	2,36	1360	198	154	5435	1227