

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação
(sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímicas (diamante dopado com
boro)**

Mayra Silva de Oliveira

Bolsa CAPES

Catalão – GO

Abril/2019

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor:
Mayra Silva de Oliveira

Título do trabalho:
Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação (sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímica (diamante dopado com boro)

3. Informações de acesso ao documento:

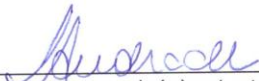
Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 24 / 04 / 19

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de mestrado

**Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação
(sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímicas (diamante dopado com
boro)**

Mayra Silva de Oliveira

Dissertação a ser apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Catalão – GO

Abril/2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva de Oliveira, Mayra

Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação (sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímicas (diamante dopado com boro) [manuscrito] / Mayra Silva de Oliveira. - 2019.
XXXII, 72 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2019.

Bibliografia.

Inclui siglas, fotografias, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Diamante dopado com boro. 2. Lixiviado de aterro . 3. Tratamento Eletroquímico. 4. Águas Residuais. 5. Coagulação-floculação.
I. Santos Andrade, Leonardo, orient. II. Título.

CDU 544.6

Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidato(a): **Mayra Silva de Oliveira**

Aos 08/03/2019 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Tratamento de lixiviados de aterro sanitário combinando coagulação (sulfato de alumínio) e técnicas eletroquímicas (diamante dopado com boro)”**, apresentada pelo candidato(a): **Mayra Silva de Oliveira**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

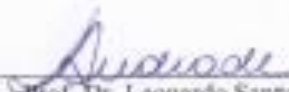
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmiento	Titular	UFG – Catalão
Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: Aprovada

Parecer da Comissão Julgadora:

Aprovada com necessidade de correções e sugestões da banca.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.




Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade



Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmiento



Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos



Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
 Assistente em Administração

() Não houve alteração no título.

() Houve. O novo título passa a ser:

Dedico este trabalho a todos que estiveram presentes e me apoiando em todas as fases deste trabalho e fizeram essa jornada mais leve.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus por iluminar o meu caminho até aqui.

A toda a minha família, por acreditar nos meus sonhos junto comigo.

Ao professor Dr. Leonardo Santos Andrade pela paciência, compreensão, confiança e, principalmente, por tudo que me ensinou durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Catalão pelo fornecimento das amostras de chorume.

Ao Prof. Dr. Lincoln pelo auxílio no desenvolvimento de parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Geraldo, docente do curso de Ciências Biológicas, que nos auxiliou na metodologia para os testes toxicidade.

A todos os colegas integrantes do Laboratório de Pesquisas Ambientais (LAPAM), em especial as meninas da eletroquímica que me auxiliaram e me passaram todo o seu conhecimento relacionado ao tratamento de efluentes.

Aos meus amigos com quem quero compartilhar esse momento e agradecer pelo companheirismo e incentivo na conclusão desta etapa.

A UFG – Regional Catalão e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela estrutura e suporte fornecido.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e aos docentes que contribuíram para minha formação.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Gratidão!

"Não existe nenhum caminho lógico para a descoberta das
leis do Universo, o único caminho é o da intuição".

Albert Einstein

RESUMO

O chorume, proveniente de aterros sanitários, possui grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que confere ao efluente alta toxicidade, elevada carga orgânica e baixa biodegradabilidade. Por apresentar composição complexa, este efluente tem apresentado elevado interesse em pesquisas relacionadas ao seu tratamento por meio de novas tecnologias de tratamento que podem fornecer o equilíbrio do meio ambiente. Este estudo apresenta e discute os resultados obtidos em tratamento do lixiviado bruto com a combinação das técnicas de coagulação-floculação e eletroquímica, usando um reator do tipo filtro-prensa com um eletrodo de diamante dopado com boro. O sucesso do tratamento foi demonstrado pela qualidade da água tratada, que foi avaliada com base em parâmetros tais como cor, odor, turbidez, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, cloro livre e total, nitrito e nitrato totais, amônia e testes microbiológicos (mesófilos e coliformes termotolerantes). A melhor condição para o processo de coagulação-floculação envolveu uma dosagem de 20 mL/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH 6,0 seguido do tratamento eletroquímico por 3 h. Para reduzir o consumo de energia, a melhor condição para o tratamentos eletroquímico foi realizada pela aplicação de diferentes programações de densidade de corrente, no sentido de manter a corrente aplicada sempre a mais próxima daquela em que o processo é majoritariamente controlada por difusão (corrente limite, I_{lim}). Esta estratégia reduziu o consumo energético na remoção da carga orgânica em até 40%, mantendo a taxa de mineralização semelhante (> 90% remoção) entre as etapas. Testes microbiológicos revelaram que o número de mesófilos foi reduzido em mais de doze ordens de magnitude após a eletrólise, indicando o importante efeito sanitizante causado pelas espécies HClO/cloramina geradas no processo. Os parâmetros cor, turbidez e nitrogênio amoniacal foram completamente eliminados do lixiviado tratado até o final do processo de eletrólise.

Palavras-chave: Diamante dopado com boro; Lixiviado de aterro; Tratamento eletroquímico; Águas residuais; Coagulação-floculação.

ABSTRACT

Landfill leachate contains a wide variety of organic and inorganic compounds that give the effluent high toxicity, high organic load and low biodegradability. Due to its complex composition, this effluent has acquired high research interest in the use and combination of new treatment technologies which can provide the balance of the environment. This study presents and discusses the results obtained in the treatment of raw landfill leachate with a combination of coagulation-flocculation and electrochemical techniques using a filter-press reactor with a boron-doped diamond electrode. The treatment success was demonstrated by the quality of treated water, which was evaluated based on parameters such as color, odor, turbidity, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, free and total chlorine, total nitrite and nitrate, ammonia and microbiological tests (mesophiles and thermotolerant coliforms). The best conditions for coagulation-flocculation involved a dosage of 20 mL/L of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at pH 6.0 followed by electrochemical treatment by 3 h. To reduce the energy consumption, the best condition for electrochemical treatment was performed by the application of different limiting current density step sequences, in the order to keep the applied current always closer to that in which the process is mostly controlled by diffusion (limiting current, I_{lim}). This strategy reduced the energy consumed in removing the organic load by up to 40% while maintaining a similar effective mineralization rate (> 90% removal) between stages. Microbiological tests revealed that the number of mesophiles was reduced by more than twelve orders of magnitude after electrolysis, indicating the important sanitizing effect caused by the HClO/chloramine species generated in the process. The parameters color, turbidity and ammoniacal nitrogen were completely eliminated from the treated landfill leachate at the end of the electrolysis process.

Keywords: Boron doped diamond; Landfill Leachate; Electrochemical treatment; Wastewater; Coagulation-flocculation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características do chorume de acordo com a idade do aterro sanitário.....	8
Tabela 2: Características do efluente bruto	36
Tabela 3: Comparação da eficiência do tratamento de coagulação com as dosagens de 20 mL/L e 24 mL/L de $Al_2(SO_4)_3$ (50 g/L).	39
Tabela 4: Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto antes e após o tratamento por coagulação química sob condição otimizada de dosagem de coagulante (dosagem de sulfato de alumínio = 20 mL/L e pH 6,0).	40
Tabela 5: Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no lixiviado bruto e após coagulação-floculação	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fases generalizadas na geração de gases de aterro (Fase I - degradação aeróbica, Fase II - Transição, Fase III - Fase Ácida, Fase IV - Fermentação com Metano e Fase V - Fase de Maturação) (CASTILHOS Jr. et al., 2003).	9
Figura 2: Equipamento Jar test utilizado para a etapa de coagulação	26
Figura 3: Sistema experimental e reator utilizado nas eletrólises do efluente.....	27
Figura 4: Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra. (SANTOS, 2015).	32
Figura 5: Turbidez <i>versus</i> dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ (50 g/L) para diferentes valores de pH: (I) 6,0; (II) 6,5; (III) 7,0; (IV) 7,5; (V) 8,0 e (VI) 8,3 (pH do lixiviado bruto).	38
Figura 6: Fotografia das amostras de chorume após o processo de coagulação em pH 6 e em diferentes dosagens de $Al_2(SO_4)_3$	39
Figura 7: Cromatogramas de íons totais obtidos por CG-MS para identificação de substâncias voláteis no lixiviado bruto, após processo de coagulação química e do branco da fibra.	41
Figura 8: Concentração da DQO normalizada em função do tempo para a degradação eletrooxidativa do efluente em intensidade de corrente limite única de 50 mA/cm^2 e constante.	45
Figura 9: DQO normalizada <i>versus</i> tempo para degradação eletroquímica do lixiviado após tratamento por coagulação nas três diferentes programações de densidade de corrente: (a) 50 mA/cm^2 por 180 min, (b) 50 mA/cm^2 por 90 min seguido 25 mA/cm^2 durante 90 min e (c) 50 mA/cm^2 durante 60 min seguido por 25 mA/cm^2 por 60 min e $12,5\text{ mA/cm}^2$ por 60 min. $[DQO_0] = 1585\text{ mg/L}$	47
Figura 10: Cromatogramas de íons totais obtidos no GC-EM para identificação de substâncias voláteis no lixiviado bruto, após processo de coagulação química, após eletrólise e do branco (fibra).....	51

Figura 11: Fotografias do lixiviado após o tratamento por (a) coagulação química (dosagem de sulfato de alumínio = 20 mL/L e pH 6,0) e (b) eletrólise (50 mA/cm² por 90 min seguido por 25 mA/cm² por 90 min)..... 54

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ACA	Ácido Cloranílico
BF	Biofiltração
CAG	Carvão Ativado Granular
CTE	Consumo Total de Energia
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiental
COT	Carbono Orgânico Total
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DA	Doença de Alzheimer
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DDB	Diamante Dopado com Boro
EC	Eletrocoagulação
IVL	Índice de Volume de Lodo
POA	Processos oxidativos avançados
SEMMAC	Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Catalão
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
NBR	Norma Brasileira
NMP	Número mais provável
·OH	Radical hidroxila
ONU	Organização das Nações Unidas

PNRS	Política Nacional de Meio Ambiente
PNSB	Plano Nacional de Saneamento Básico
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

Sumário

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Resíduos sólidos urbanos	5
1.2 Chorume.....	7
1.3 Coagulação.....	12
1.4 Tratamento eletroquímico	14
1.5 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.....	17
1.6 Justificativa	20
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Geral.....	23
2.2 Objetivos específicos	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Reagentes químicos	25
3.2 Efluente Bruto.....	25
3.3 Coagulação química.....	25
3.4 Tratamento Eletroquímico	26
3.5 Determinação da corrente limite e consumo energético	27
3.6 Monitoramento dos parâmetros	28
3.6.1 Demanda química de Oxigênio	29
3.6.2 Demanda bioquímica de oxigênio.....	29
3.6.3 Turbidez	30
3.6.4 Cloreto.....	30
3.6.5 Nitrito e Nitrato total	31
3.6.6 Cloro Livre	31
3.6.7 Cloro Total	31
3.6.8 Alumínio.....	32
3.6.9 Determinação de orgânicos voláteis.....	32
3.6.10 Ensaio microbiológicos	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5. CONCLUSÃO	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a preocupação com a proteção ambiental tem aumentado a partir de um ponto de vista global. Durante as últimas décadas, o crescimento populacional exponencial, as mudanças nos hábitos de produtividade e consumo, o estilo de vida mais consumista em relação ao uso de recursos bem como o desenvolvimento contínuo industrial e tecnológico têm sido acompanhado pela rápida geração de resíduos sólidos municipais e industriais, que criam o paradoxo mais intransigente do mundo (RENOU et al., 2008; BENÍTEZ e LOZANO, 2003). Em 1994, a taxa global de produção de resíduos sólidos municipais foi registrada em 1,3 bilhão de toneladas por dia, ou o equivalente a uma média de 666 g per capita por dia (BEEDE e BLOOM, 1995). Já em 2018, a Organização das Nações Unidas (ONU) estimou um aumento de 53,8% na produção chegando ao montante de 2 bilhões de toneladas por dia.

É evidente que uma gestão e disposição inadequada dos resíduos sólidos causa diversos impactos socioambientais, como degradação do solo, comprometimento dos corpos d'água e mananciais, intensificação de enchentes, contribuição para a poluição do ar e proliferação de vetores de importância sanitária nos centros urbanos, além da catação em condições insalubres nas ruas e nas áreas de disposição final (BESEN et al., 2010; JACOBI e BE, 2011). Nesse sentido, a gestão e disposição dos resíduos sólidos urbanos devem ser realizadas em aterros sanitários para que problemas ambientais sejam evitados. Por exemplo, a percolação da água da chuva no aterro leva à produção de um efluente poluído com compostos orgânicos, inorgânicos e materiais microbianos chamados lixiviados de aterro (ou chorume) que tem alto potencial de contaminação tanto para as águas subterrâneas como para as águas superficiais (LENA et al., 1988).

O descarte inadequado do chorume em recursos hídricos pode ocasionar sérios impactos ambientais à biodiversidade, visto que apresenta toxicidade para humanos e animais (DENG et al., 2012; ABREU et al., 2014). Nesse sentido, a fim de evitar a poluição dos corpos hídricos receptores o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) instituiu, a partir da Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, as condições e padrões de lançamento de efluente em recursos hídricos.

O lixiviado de aterro sanitário é geralmente tratado usando técnicas que foram desenvolvidas para o tratamento de esgotos, principalmente pelo seu baixo custo

(MULLER et al., 2015). Essas técnicas envolvem processos em sistemas aeróbicos, anaeróbicos e facultativos. Sabendo-se que o chorume possui diversos compostos tóxicos e não biodegradáveis, é teoricamente plausível que o tratamento biológico não se apresenta como a técnica mais adequada para o tratamento de efluentes de aterros com idade superior a 10 anos, os quais recebem a denominação técnica de “velho”, devido à presença das substâncias persistentes e recalcitrantes (CHYS et al., 2015).

Como consequência dos tratamentos de baixa eficiência, vários contaminantes já foram detectados nas águas superficiais, subterrâneas ou mesmo na água tratada, e apresentarem um perigo potencial para a saúde humana, mesmo em nível de traço, pois são contaminantes altamente tóxicos e difíceis de serem degradados (refratários). A existência de poluentes orgânicos tóxicos e refratários aumenta ainda mais a complexidade do tratamento de águas residuais, que potencialmente gerará sérios riscos para os seres vivos (JEPSON e LAW, 2016) e para o ecossistema, especialmente quando não são adotados tratamentos apropriados de águas residuais antes de serem destinadas ao sistema aquático (HE et al., 2017).

Na busca de minimizar o impacto causado ao meio ambiente e à população pela disposição deste efluente, vários métodos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário têm sido propostos como alternativa ao processo biológico, alguns deles com bons resultados, como a flotação (RUBIO et al., 2002), coagulação-flotação (LONG et al., 2017; DE OLIVEIRA et al., 2019), precipitação química (LI e ZHAO, 2001), osmose reversa (CHIANESE et al., 1999), ultrafiltração (RENOU et al., 2009), adsorção em carvão ativado (MARAÑÓN et al., 2009) e processos oxidativos avançados (POA) (AMOR et al. 2015; DOS SANTOS et al., 2018; DE OLIVEIRA et al., 2019).

No estudo de AZIZ et al. (2011), o lixiviado de aterro sanitário foi tratado usando o processo de reator em batelada sequencial (RBS). Foram usados dois tipos de RBS, ou seja, com carvão ativado não pulverizado (PAC-RBS) e carvão ativado em pó (RBS). Os resultados demonstraram que os parâmetros operacionais (taxa de aeração e tempo de contato) têm influência significativa na eficiência de remoção. No caso de tratamento com RBS, os níveis ótimos de remoção de DQO, cor, NH₃-N e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) foram 25,1%, 51,6%, 82,5% e 1,7%, respectivamente. Por outro lado, a aplicação do tratamento PAC-RBS resultou em níveis de redução de 64,1%, 71,2%, 81,4% e 1,3%, na mesma ordem anteriormente descrita. Como resultado, a aplicação do PAC-RBS para o tratamento de lixiviados de

aterro com baixa biodegradabilidade foi mais eficaz do que o emprego do tradicional RBS.

KAWAHIGASHI et al. (2014) realizaram um trabalho que teve como objetivo avaliar a aplicabilidade do Carvão Ativado Granular (CAG) na remoção de compostos poluentes presentes no lixiviado. Os ensaios em CAG foram divididos em duas fases. A fase A para a seleção do CAG de maior eficiência e a fase B para a avaliação da eficiência ao longo de sucessivos ensaios de adsorção/filtração com o CAG selecionado na fase A. O lixiviado produzido pelo CAG selecionado apresentou, ao longo dos 4 (quatro) ensaios, elevada eficiência com remoções variando entre 94% e 100% para a cor verdadeira, entre 45% e 76% para a demanda química de oxigênio (DQO) e entre 23% e 67% para o carbono orgânico total (COT), com valores máximos absolutos de 8 uH (cor), 167 mg/L (DQO) e 93 mg/L (COT).

KHERADMAND et al. (2010) utilizaram um digestor anaeróbico em série com uma unidade de lodo para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O digestor anaeróbico mostrou excelente eficiência de remoção de metais pesados do efluente bruto. Os metais pesados analisados foram Fe, Cu, Mn, Zn e Ni. Para todos os metais pesados, exceto o Zn (aproximadamente 50% de remoção) foram obtidas eficiências de remoção na faixa de 88,8% a 99,9%. No entanto, a redução de nitrogênio amoniacal não foi observada.

MULLER et al. (2015) realizaram experimentos de fotoeletrooxidação de lixiviado de aterro sanitário conduzidos em um reator de bancada. Os efeitos da densidade de corrente e do poder da lâmpada foram investigados. A utilização de uma lâmpada de 400 W e uma densidade de corrente de 31,5 mA/cm² resultou em uma eficiência de 53% e 61% para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO, respectivamente, com a aplicação do processo de fotoeletrooxidação. Segundo os autores, a remoção destes poluentes deve facilitar sobremaneira o processo de tratamento biológico.

OUMAR et al. (2016) realizaram uma pesquisa onde foi utilizada uma combinação de processos de biofiltração (BF) e eletrocoagulação (EC) para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. O processo de BF foi usado como tratamento secundário para remover nitrogênio amoniacal efetivo (remoção de N-NH₄ de 94%), DBO (94% removido), turbidez (95% removido) e fósforo (mais de 98% removido). Posteriormente, o processo EC usando anodo à base de magnésio foi usado como tratamento terciário. Os melhores desempenhos de remoção de DQO e de cor do

lixiviado foram obtidos pela aplicação de uma densidade de corrente de 10 mA/cm² ao longo de 30 min de tratamento. A remoção do DQO atingiu 53%, enquanto 85% da remoção de cor foi registrada. Foi demonstrado que a alcalinidade tinha um efeito negativo na remoção de DQO durante o tratamento com EC. As eficiências de remoção de DQO de 52%, 41% e 27% registrados na presença de 1,0 g/L, 2,0 g/L e 3,0 g/L de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), respectivamente.

SRUTHI et al. (2018) realizaram o tratamento de lixiviado de aterro por processo Fenton heterogêneo e eletro-Fenton (EF). O óxido binário de ferro-manganês suportado em zeólita (IMZ) foi usado como um catalisador para gerar radicais hidroxila (\bullet OH) em meio ácido. O processo de Fenton heterogêneo foi capaz de remover 88,6% de DQO do lixiviado de aterro enquanto uma remoção de 87,5% de DQO foi observada nas melhores condições de tratamento com EF. A biodegradabilidade (razão DBO/DQO) do lixiviado de aterro aumentou significativamente de 0,03 para 0,52 após tratamento de Fenton.

1.1 Resíduos sólidos urbanos

Atualmente, uma das principais preocupações em termos ambientais é a poluição decorrente do crescimento populacional e das atividades industriais que buscam suprir esta crescente demanda. Surge então uma nova geração de indivíduos que possui padrões de consumo que ocasionam a produção de enormes quantidades de resíduos sólidos (KARAK et al., 2012).

Essa crescente geração de resíduos sólidos urbanos pode ser constatada por meio dos estudos que foram publicados ao longo dos últimos anos, como o plano nacional de saneamento básico (PNSB) seguido das edições anuais do Panorama divulgados pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE). Segundo o PNSB, nos anos de 2000 e 2017 as produções anuais per capita de resíduos sólidos totalizavam 288,4 kg/habitante e 377,7 kg/habitante, respectivamente, o que caracteriza um aumento significativo (31%) de resíduos gerados pela população.

De acordo com TABALIPA e FIORI (2006), o aumento da população inevitavelmente leva a um aumento na produção de resíduo. Por isso, torna-se necessário assegurar seu gerenciamento com o emprego das estratégias de gestão desses resíduos fazendo-se necessária a busca de medidas que possam trazer a redução da

produção destes resíduos e/ou destinação ambientalmente correta sem prejuízos ao meio ambiente.

A grande preocupação, neste caso, refere-se ao aumento da geração de resíduos sólidos que não é acompanhado pela velocidade de degradação dos materiais no meio ambiente, gerando assim uma elevada quantidade de lixo que por vezes não é destinado de forma correta. Esta realidade foi comprovada por meio da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), a qual apontava que no ano 2008 apenas 36% dos resíduos sólidos urbanos eram dispostos em aterros sanitários, 21% em lixões e 37% em aterros controlados, restando ainda 6% sem destinação conhecida.

Na tentativa de reverter essa realidade, a Lei Federal nº 12.305 (BRASIL, 2010), denominada Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), foi instituída com objetivo de não gerar, reduzir, reutilizar, reciclar e tratar dos resíduos sólidos, bem como dar a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos por meio de instrumentos como os planos de resíduos sólidos nacionais, estaduais e municipais (BRASIL, 2010).

A PNRS teve o mesmo objetivo e determinou como uma de suas diretrizes a eliminação dos lixões e aterros controlados, além de promover a disposição final ambientalmente adequada em aterros sanitários. Entretanto, segundo dados da ABRELPE (2017) este plano não condiz com a realidade atual, pois apenas 59,1% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) têm a disposição adequada em aterros sanitários, restando um montante de 40,9% que são destinados a unidades inadequadas, como lixões e aterros controlados, com elevado potencial de poluição ambiental e impactos negativos à saúde.

Segundo a NBR 8419 (ABNT, 1992), o aterro sanitário é a forma de destinação de resíduos sólidos considerada mais adequada e tem a seguinte definição:

[...] disposição final de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada trabalho, ou intervalos menores se necessário (NBR 8419/1992).

Segundo RENO et al. (2008), o aterro sanitário é a melhor alternativa para a destinação final de resíduos sólidos por possuir vantagens econômicas e

minimização dos impactos ambientais, pois permite que os resíduos se decomponham sob condições controladas até que sejam eventualmente transformados em material relativamente inerte e estabilizado.

O aterro sanitário pode ser comparado a um reator biológico, que tem como entrada os resíduos sólidos urbanos e água como produto da ação de microrganismos aeróbios e anaeróbios, além de gases (CH_4 , CO_2 , H_2S , dentre outros) e o próprio lixiviado em si, o qual é conhecido popularmente como chorume (BORBA et al., 2006; VILAR et al., 2012; SILVA 2016).

1.2 Chorume

A principal desvantagem do descarte de resíduos sólidos em aterros sanitários está justamente relacionada aos grandes volumes de lixiviados que são gerados. Neste processo, a água da chuva penetra no solo, lixiviando matéria orgânica em decomposição em aterros, causando mudanças químicas e biológicas e culminando na geração de líquido contaminado chamado lixiviado de aterro (TCHOBANOGLOUS e KREITH, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1992), o chorume, é definido como:

“Líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos que tem como característica a cor escura, o mau cheiro e a elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)”.

A composição altamente complexa deste lixiviado contém matéria orgânica dissolvida, macro-componentes, metais, amônia, compostos xenobióticos (OLIVEIRA et al., 2014), alta DQO e DBO, e sua cor é escura (PASTORE et al., 2018). Deve-se notar que as características do lixiviado dependem da natureza dos resíduos descartados, bem como do clima, fatores hidrogeológicos e da idade do aterro (HASSAN et al., 2015).

Vários autores têm relatado resultados satisfatórios de tratamento de lixiviados de aterro (BHASHIR et al., 2013) utilizando tratamentos biológicos. No entanto, estes bons resultados podem variar de acordo com a classificação do lixiviado, pois de acordo com SOUTO (2009), as diferenças nas características do chorume permitem classificá-los em três tipos, sendo eles: novo (menos que 5 anos), intermediário (5-10 anos) e velho (mais que 10 anos), como pode ser observado na

Tabela 1. A presença da carga orgânica e de elevada concentração de nitrogênio amoniacal (mais característica dos aterros classificados como velhos) contidas no chorume são uma grande preocupação ambiental, pois podem diminuir a eficiência de unidades de tratamento biológico de lixiviados por possuírem alta toxicidade (FERNANDES et al., 2015).

Tabela 1: Características do chorume de acordo com a idade do aterro sanitário

Parâmetros	Concentração		
	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	< 5	5 – 10	> 10
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
DQO (mg L ⁻¹)	> 10000	4000 - 10000	< 4000
DBO ₅ /DQO	> 0,6	0,1 – 0,6	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % ácidos graxos voláteis	5 – 30 % ácidos graxos voláteis e ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	Baixo - médio	-	Baixo
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: RENOUE et al. 2008.

A relação DBO/DQO pode ser considerada uma medida de biodegradabilidade da matéria orgânica de tal forma que quanto maior seu valor, maior o grau de biodegradabilidade (EL-FADEL et al., 2002).

De um modo geral, os lixiviados provenientes de aterros sanitários considerados “jovens” possuem relação DBO/DQO maior de 0,6 e pH < 6,5 (UMAR et al., 2010). A principal característica desta classe efluente (e que o diferencia do “velho”) é a sua alta carga orgânica resultante dos compostos orgânicos com baixa massa molar, a maioria deles altamente biodegradável. Por outro lado, o lixiviado “velho” é caracterizado por uma relação de DBO/DQO < 0,1, carga orgânica relativamente baixa (< 4000 mg/L), a qual é resultante da presença de compostos orgânicos de alto peso

molecular (LI et al., 2010), além de $\text{pH} > 7,5$. Essas características apresentadas pelo lixiviado “velho” dificultam a aplicação de processos biológicos, uma vez que numerosos compostos orgânicos não são degradados pelos microrganismos nestes tratamentos (ANGLADA et al., 2011).

De fato, a maior parte da matéria orgânica biodegradável que pode ser avaliada pelo valor de DBO é decomposta no processo de estabilização. Portanto, a relação DBO/DQO diminui com o tempo, porque a matéria orgânica não biodegradável que contribui para a porção de DQO permanece inalterada neste processo (DENG e ENGLEHARDT, 2007). Além disso, segundo AHMED e LAN (2012), o pH aumenta com a idade do lixiviado.

As fases de degradação dos resíduos sólidos urbanos podem ser classificadas como: fase I (degradação aeróbica); fase II (fase de transição), fase III (acetogênica); fase IV (fermentação do metano); fase V (oxidação ou maturação) (SOUZA, 2005; TCHOBANOGLOUS et al., 1993) (Figura 1).

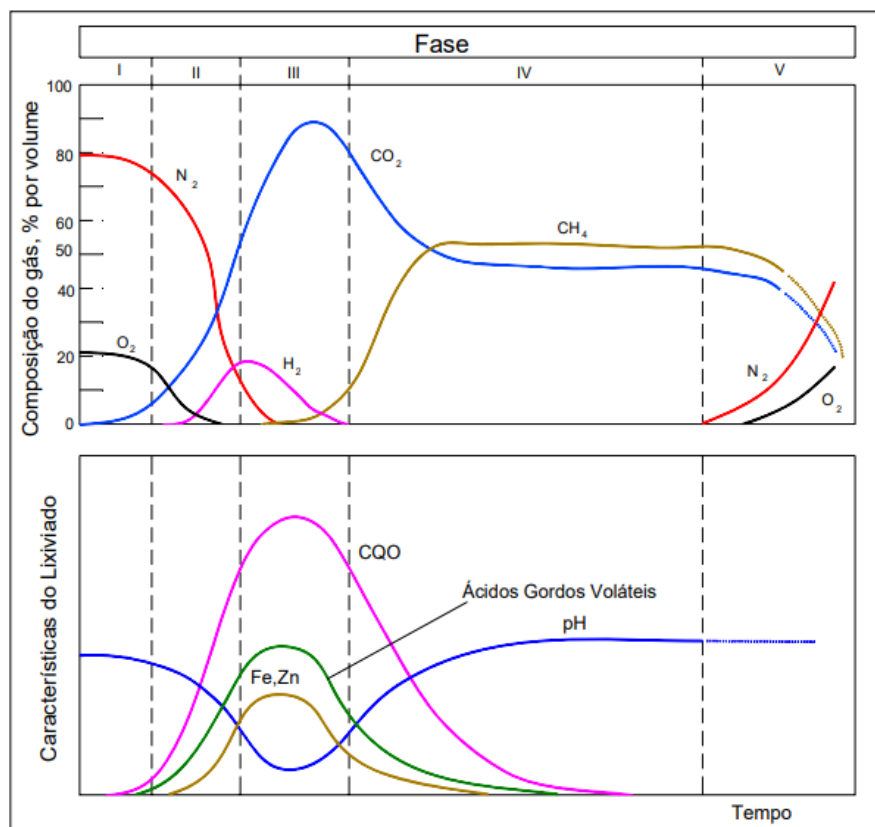


Figura 1: Fases generalizadas na geração de gases de aterro (Fase I - degradação aeróbica, Fase II - Transição, Fase III - Fase Ácida, Fase IV - Fermentação com Metano e Fase V - Fase de Maturação) (CASTILHOS Jr. et al., 2003).

A Fase I (Degradação aeróbica) descrita na Figura 1 é uma fase inicial de ajuste, na qual os componentes orgânicos biodegradáveis nos resíduos sólidos urbanos começam a sofrer decomposição bacteriana, logo depois que eles são colocados em um aterro sanitário. Nesta fase, a decomposição biológica ocorre sob condições aeróbicas, porque uma certa quantidade de ar fica retida dentro do aterro. A maioria dos microorganismos responsáveis pela decomposição dos resíduos, tanto aeróbicos como anaeróbicos, são do material do solo que é usado para recobrimento diário e final.

Já na Fase II (Fase de Transição), condições anaeróbicas começam a se desenvolver devido ao esgotamento do oxigênio. Como o aterro se torna anaeróbico, nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}), os quais podem servir como receptores de elétrons em reações de conversão biológica, frequentemente são reduzidos a gás nitrogênio (N_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Como o potencial de oxidação/redução continua a diminuir, os microorganismos responsáveis pela conversão do material orgânico presente no RSU a metano e dióxido de carbono começam o processo da Fase III (Fase Ácida). Nesta Fase (III), o material orgânico é convertido em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários e a atividade bacteriana iniciada na Fase II é acelerada com a produção de quantidades significativas de ácidos orgânicos e quantidades menores de gás hidrogênio. O primeiro passo no processo da Fase III envolve a transformação enzimática (hidrólise) de compostos de massa molecular mais elevada (por exemplo, lípidos, polímeros orgânicos e proteínas) em compostos adequados para uso por microorganismos como fonte de energia e carbono celular. O segundo passo no processo (acidogênese) envolve a conversão bacteriana dos compostos resultantes do primeiro passo em compostos intermediários de baixo peso molecular, como tipificados por ácido acético (CH_3COOH), e pequenas concentrações de ácidos fúlvicos e outros ácidos orgânicos mais complexos. O CO_2 é o principal gás gerado durante a Fase III Além de pequenas quantidades de gás hidrogênio (H_2) que também são produzidas. Os microorganismos envolvidos nesta conversão, descritos coletivamente como não-metanogênicos, consistem em bactérias anaeróbicas facultativas e obrigatórias. Esses microorganismos são frequentemente identificados na literatura como acidógenos ou formadores de ácido.

A DQO e a DBO, assim como a condutividade, aumentam significativamente nesta fase, devido à dissolução dos ácidos orgânicos presentes no lixiviado. Em consequência do baixo pH do lixiviado, muitos constituintes inorgânicos,

tais como metais pesados, solubilizam-se nesta fase, tornando o lixiviado mais difícil de ser tratado devido à inibição microbiana que introduz nos processos de tratamento.

Na Fase IV (Fase de Fermentação do Metano) um segundo grupo de microorganismos que converte o ácido acético e o gás hidrogênio, formado pelos formadores de ácido na fase ácida, para metano (CH_4) e CO_2 , torna-se mais predominante. Em alguns casos, esses organismos começam a se desenvolver no final da Fase III. As bactérias responsáveis por esta conversão são estritamente anaeróbicas e são chamadas de metanogênicas. Na Fase IV, tanto o metano como a fermentação ácida prosseguem simultaneamente e a taxa de fermentação ácida é consideravelmente reduzida. Como os ácidos e o gás hidrogênio produzidos pelos formadores de ácido foram convertidos em CH_4 e CO_2 na Fase IV, o pH dentro do aterro aumentará para valores mais próximo da neutralidade, na faixa de 6,8 a 8. Por sua vez, o pH do lixiviado aumentará, e a concentração da DBO e DQO e o valor de condutividade do lixiviado serão reduzidos. Com valores de pH mais altos, menos constituintes inorgânicos são solubilizados. Conseqüentemente, a concentração de metais pesados presentes no lixiviado também será reduzida.

A última fase (Fase V - Fase de Maturação) ocorre logo após o material orgânico biodegradável disponível ser convertido em CH_4 e CO_2 na Fase IV. Como a umidade continua a migrar através do lixo, porções do material biodegradável que anteriormente não estavam disponíveis serão convertidas. A taxa de geração de gás no aterro diminui significativamente na Fase V, porque a maioria dos nutrientes disponíveis é removida com o lixiviado durante as fases anteriores e os substratos que permanecem no aterro são pouco biodegradáveis. Os principais gases de aterro que evoluíram na Fase V são CH_4 e CO_2 . Dependendo das medidas de fechamento do aterro, pequenas quantidades de nitrogênio e oxigênio também podem ser encontradas no gás do aterro. Durante a fase de maturação, o lixiviado frequentemente contém concentrações mais elevadas de ácidos húmicos e fúlvicos, que são difíceis de processar biologicamente.

Portanto, por se tratar de um efluente de alta complexidade e toxicidade, o grande desafio está relacionado à busca de novas tecnologias e tratamentos para que essas águas residuárias possam ser destinadas aos corpos hídricos receptores dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

1.3 Coagulação

O processo de coagulação/floculação é considerado um pré-tratamento que tem como finalidade a remoção de partículas coloidais em suspensão e/ou dissolvidas no efluente, para que seja encaminhado para um tratamento subsequente. É um método frequentemente utilizado como pré-tratamento para a remoção de matéria orgânica não biodegradável e matéria orgânica dissolvida (COMSTOCK et al., 2010; SILVA et al., 2016; BARBOSA et al., 2018), pois se trata de um processo relativamente simples e de baixo custo.

Segundo TCHOBANOGLIOUS et al. (2016), a coagulação ocorre por meio da desestabilização das partículas coloidais com a utilização de coagulantes químicos que resultam na colisão e aglutinação das partículas, as quais não poderiam ser removidas apenas com a ação da gravidade em um curto período de tempo. A utilização de coagulantes tem como principal objetivo elevar significativamente a velocidade de sedimentação do aglomerado de partículas que se formam por sua adição (LIBÂNIO, 2010).

A coagulação geralmente é realizada com o auxílio de sais de alumínio ou ferro e resulta de dois fenômenos. O primeiro é resultante de uma reação química que consiste na interação do coagulante com a água e de espécies hidrolisadas com carga positiva e depende da concentração do cátion e do pH final da mistura. O segundo, essencialmente físico, consiste na mistura das espécies hidrolisadas para que haja o contato com as impurezas presentes na água. Este processo é seguido por uma etapa física, que consiste na colisão destas partículas desestabilizadas, formando partículas maiores, denominadas de flocos (floculação), as quais podem ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração rápida (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

O processo de coagulação é constituído por duas etapas, a mistura rápida e a mistura lenta. A primeira etapa consiste no processo de mistura rápida, que tem por objetivo o transporte e contato do coagulante com as partículas, de forma que haja o maior aproveitamento possível. Nesta etapa é importante o controle de parâmetros tais como o pH e velocidade de rotação, pois eles interferem diretamente na formação dos coágulos. A etapa de mistura lenta ocorre após a desestabilização das partículas, possibilitando assim o choque entre elas para posterior formação dos flocos (LIBÂNIO, 2010).

A otimização do processo de coagulação requer parâmetros tais como a escolha do coagulante mais apropriado, ajuste de pH e dosagem ótima de coagulante (BARBOSA et al., 2018), sendo este último importante principalmente para evitar o desperdício dos produtos químicos utilizados e, conseqüentemente, diminuir os custos operacionais (SILVA et al., 2016) do processo.

Este método é aplicado para o tratamento de diversos tipos de efluentes, seja pelo uso de produtos químicos tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico, cloreto de polialumínio (PAC) (COMSTOCK et al., 2010; PAULA et al., 2014; LEE et al., 2014; LI et al., 2015; AMOR et al., 2015; SILVA et al., 2016; BARBOSA et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019) ou naturais (PAULA et al., 2014; STOHS e HARTMAN, 2015; CAMACHO et al., 2017; BARBOSA et al., 2018). Entretanto, o uso de coagulantes químicos a base de alumínio pode resultar em alguns problemas dado que, apesar de não devidamente estabelecido (BONDY, 2016), concentrações de Al^{3+} superiores a 200 $\mu g/L$ podem causar a Doença de Alzheimer (BHATTI, *et al.*, 2009). Dessa forma, a otimização da dosagem do coagulante utilizado torna-se um procedimento de extrema relevância.

O processo de coagulação/floculação com posterior sedimentação propicia a remoção de cor e turbidez do efluente a ser tratado e, por isso, tem sido investigado por diversos autores como forma de tratamento para o chorume. Por exemplo, AMOKRANE et al. (1997) estudaram o processo de coagulação/floculação do lixiviado após o pré-tratamento com osmose reversa, utilizando como coagulante o cloreto férrico e sulfato de alumínio. Apesar das melhores condições de dosagem de coagulante serem idênticas (0,035 mols de Fe ou Al), o cloreto férrico produziu melhores resultados do que o sulfato de alumínio. As remoções de turbidez utilizando como coagulante o cloreto férrico e o sulfato de alumínio foram de 95% e 87%, respectivamente e as de DQO 55% e 42%, na mesma ordem. Melhores condições de floculação foram obtidas quando o cloreto férrico foi combinado com 40 mg/L de polímero não iônico e sulfato de alumínio com 40 mg/L de polímero aniônico.

TATSI et al. (2003) utilizaram coagulação/floculação para o tratamento de lixiviados brutos e parcialmente estabilizados. Usando coagulantes férricos ou de alumínio para o tratamento do lixiviado bruto, a redução da DQO atingiu valores entre 25% e 38%. Já o lixiviado parcialmente estabilizado apresentou maior porcentagem de remoção de DQO, chegando a 75%.

AZIZ et al. (2007) realizaram o estudo de coagulação/floculação do lixiviado de aterro sanitário utilizando quatro tipos de coagulantes, sendo eles o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e sulfato férrico. Os resultados indicaram que o cloreto férrico foi superior aos outros coagulantes e removeu 94% da cor a uma dosagem ótima de 800 mg/L, em pH 4. O efeito das dosagens do coagulante empregado no tratamento do chorume para a remoção da cor mostrou uma tendência semelhante para todos os coagulantes investigados no que diz respeito a remoção da DQO, turbidez e sólidos em suspensão. Foi sugerido que a cor do lixiviado do aterro era principalmente atribuída à presença de matéria orgânica insolúvel. De acordo com os resultados deste estudo, os autores sugeriram que o cloreto férrico pode ser um coagulante viável no gerenciamento de problemas de cor associados ao lixiviado de aterro sanitário.

SYAFALNI et al. (2012) realizaram em seus estudos a comparação dos resultados obtidos com a aplicação de coagulante de solo laterítico e de sulfato de alumínio para a remoção de DQO, cor e teor de nitrogênio amoniacal do lixiviado aterro sanitário. O valor ótimo de pH foi 2,0, enquanto uma concentração de 14 g/L do coagulante de solo laterítico foi suficiente para remover 65,7% da DQO, 81,8% da cor e 41,2% de nitrogênio amoniacal. Por outro lado, as melhores condições de pH e dosagem pelo uso do coagulante sulfato alumínio foram em 4,8 e 10 g/L, respectivamente, onde 85,4% DQO, 96,4% de cor e 47,6% nitrogênio amoniacal foram removidos da mesma amostra de percolado. Além disso, a proporção de volume de lodo gerado pelo uso do coagulante de sulfato alumínio e do coagulante de solo laterítico foi de 53 para 1, respectivamente, o que indicou que menos lodo foi produzido utilizando um produto ecologicamente correto.

LONG et al. (2017) estudaram vários tipos de coagulantes (FeCl_2 , FeSO_4 , PAC e FeCl_3) para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Segundo os autores, o uso do FeCl_3 foi o que permitiu a maior eficiência de remoção COT. As maiores eficiências para remoção de COT, DQO e turbidez foram de 81%, 82% e 97%, respectivamente. Esses resultados foram obtidos em pH 4 usando FeCl_3 (5 g/L) e PAC (0,07 g/L).

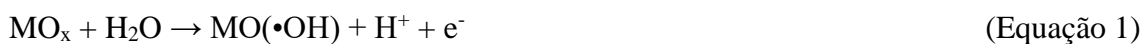
1.4 Tratamento eletroquímico

Nos últimos anos, processos eletroquímicos têm sido propostos como técnicas promissoras para o tratamento de efluentes devido à sua relativa facilidade de operação, robustez, e alta eficiência para a remoção de poluentes (FERNANDES et al.,

2017; YE et al., 2016; DENG et al., 2018). Por meio do processo de oxidação eletroquímica, torna-se possível a remoção de alguns íons inorgânicos (por exemplo, amônio e sulfeto) e a mineralização de orgânicos refratários (por exemplo, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) (FERNANDES et al., 2015; MANDAL et al., 2017, DENG et al., 2018).

O uso de Processos de Oxidação Avançada (POA) tem sido considerado como uma das melhores soluções para degradar compostos refratários em águas residuais (MANDAL et al., 2017). Estes métodos são caracterizados por sua capacidade de geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que podem mineralizar compostos altamente recalcitrantes (MOREIRA et al., 2017). Desde que devidamente projetada, esta é uma técnica com relativo baixo custo operacional e de otimização facilitada, pois os principais parâmetros a serem controlados são, basicamente, apenas corrente (I) e potencial (E) (SANTOS et al., 2008; ANGLADA et al., 2009; ANDRADE et al., 2009; PEREIRA et al., 2012).

Métodos eletroquímicos (um típico POA), em particular, foram extensivamente investigados para o tratamento de poluentes orgânicos encontrados em vários tipos de efluentes reais (ALFARO et al., 2006; DE AMORIM et al., 2013; FERNANDES et al., 2015; SILVA et al., 2016; MANDAL et al., 2017; MOREIRA et al., 2017; DING et al., 2018; NIDHEESH et al., 2018; KANAKARAJU et al., 2018; GARCÍA-SEGURA et al., 2018; BARBOSA et al., 2018). A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer por oxidação direta ou indireta. A oxidação direta é aquela em que poluentes trocam elétrons diretamente com a superfície do eletrodo. Já a oxidação indireta, ocorre na superfície do eletrodo por mediação de radicais hidroxila fracamente adsorvidos do material (FERNANDES et al., 2015), conforme descrito na Equação 1.



Os radicais hidroxila, que são formados a partir da oxidação eletroquímica da água, são agentes altamente oxidantes que, em contato com os poluentes orgânicos, podem resultar na sua mineralização completa, conforme mostrado na Equação 2.



Dependendo no material do eletrodo, esta espécie pode ser adsorvida fracamente na superfície do eletrodo, favorecendo principalmente mineralização de substâncias orgânicas (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011; COMNINELLIS, 2011). No caso dos anodos ativos como IrO_2 , RuO_2 ou Pt , a oxidação parcial e seletiva de poluentes é favorecida como decorrência do baixo sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio (RDO) apresentado por estes materiais de eletrodo. Como a RDO ocorre simultaneamente ao processo de oxidação de compostos orgânicos, quanto mais facilitada for sua formação (menor sobrepotencial para RDO) menor será o rendimento do processo de mineralização. Por outro lado, anodos não-ativos como SnO_2 , PbO_2 ou diamante dopado com boro (DDB) são caracterizados por possuírem alto sobrepotencial para RDO e, portanto, podem resultar em uma combustão completa (mineralização) de compostos orgânicos.

Além disso, durante a oxidação eletroquímica da água, dependendo das espécies presentes em solução (cloretos e sulfatos) e do material de eletrodo, pode haver a formação de outros poderosos oxidantes, tais como cloro ativo e persulfatos (FERNANDES et al., 2015), que acabam por auxiliar a reação de degradação de matéria orgânica por meio de reações secundárias.

Assim, os anodos não-ativos são considerados eletrodos desejáveis para a oxidação completa de compostos orgânicos a CO_2 durante o tratamento de águas poluídas (ANDRADE et al., 2004; MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011; COMNINELLIS, 2011; DE AMORIM et al., 2013; DE AMORIM et al., 2014; SÄRKKÄ et al., 2015; AQUINO et al., 2016; SILVA et al., 2016; DOS SANTOS et al., 2018; BARBOSA et al., 2018). Entretanto, é importante ressaltar que o uso de eletrodos baseados em PbO_2 para a eliminação de poluentes orgânicos está limitada pelo risco de contaminação por chumbo, devido à sua dissolução sob polarização anódica específica e composição da solução (SHIMAMUNE et al., 1998; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2004). Da mesma forma, eletrodos de SnO_2 são conhecidos por apresentarem baixo tempo de vida útil, o que inviabiliza seu uso para estas finalidades.

Nesse sentido, o uso de eletrodos de DDB ganha destaque, pois além de ser um material não tóxico, sua estabilidade é extremamente elevada, mesmo em meios extremamente ácidos. Por exemplo, AQUINO et al. (2011) realizaram diversas eletrólises com corrente constante em um reator de filtro-prensa usando um diamante dopado com boro (Nb/DDB) e um anodo Ti-Pt/PbO_2 , variando a densidade de corrente e temperatura do meio. A degradação de um efluente têxtil real foi monitorada pela sua

descoloração e redução da DQO. O efeito da adição de NaCl (1,5 g/L) na degradação do efluente também foi investigado. O eletrodo de Nb/DDB mostrou eficiência de descoloração muito maior, além da maior remoção nas taxas de DQO em comparação ao eletrodo de Ti-Pt/PbO₂, sob todas as condições experimentais investigadas. Um redução quase que total da DQO do efluente foi obtida com o eletrodo de Nb/DDB usando um valor da carga elétrica por unidade de volume do efluente eletrolisado (Q_{ap}) de apenas 7 kWh/m³, com um consumo de energia de cerca de 30 kWh/m³.

MARTINEZ-HUITLE et al. (2004) realizaram a oxidação eletroquímica do ácido clorânico (ACA) em meio ácido com eletrodos de Pb/PbO₂, Si/DDB e Ti/IrO₂. Os resultados obtidos mostraram claramente que o material do eletrodo é um parâmetro importante para a otimização de tais processos, em razão do seu mecanismo e dos produtos de oxidação que foram formados. Foi observado que a oxidação do ACA gerou vários intermediários levando à sua mineralização completa. Medidas espectrométricas de UV foram realizadas em todos os materiais de eletrodo, com densidade de corrente aplicada de 25 mA/cm² e 50 mA/cm², as quais mostraram uma eliminação mais rápida do ACA com o uso do eletrodo de Si/DDB.

PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE (2013) investigaram as propriedades electrocatalíticas de eletrodos de óxido ternário de Ti-Ru-Sn (TiRuSnO₂), PbO₂ e DDB. Os desempenhos dos eletrodos foram comparados quanto a oxidação eletroquímica de um lixiviado de aterro real de um antigo aterro sanitário municipal de La Spezia (Itália) (valores médios de DQO 780 mg/L e NH₄-N 266 mg/L). Os experimentos foram realizados utilizando uma célula de fluxo de único compartimento, equipada com catodo de aço inoxidável, sob corrente constante de 2 A e vazão de 420 L/h. Os resultados experimentais indicaram que após 8 h de eletrólise o eletrodo de TiRuSnO₂ foi capaz de remover apenas 35% da DQO, 52% da cor e 65% do nitrogênio amoniacal presente no efluente. Usando o PbO₂, o nitrogênio amoniacal e a cor foram completamente removidos, mas uma DQO residual de 115 mg/L) ainda estava presente. Já os resultados obtidos para o eletrodo de DDB mostraram remoção completa de DQO, cor e nitrogênio amoniacal. O eletrodo de DDB também exibiu maior eficiência de corrente, juntamente com um custo de energia significativamente menor do que outros eletrodos.

1.5 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

O processo de oxidação eletroquímica, de forma geral, depende basicamente das propriedades existentes de um determinado material de eletrodo na

região da interface eletrodo/solução. Por isso, a escolha do material de eletrodo tem um papel fundamental no que diz respeito à eficiência, seletividade e energia consumida no processo de oxidação de substâncias orgânicas (FERNANDES et al., 2015).

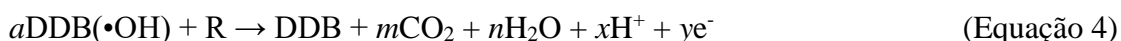
Tal como já apontado anteriormente, dadas as extraordinárias propriedades dos eletrodos DDB, tais como a superfície inerte, baixa adsorção, alta resistência à corrosão em meio ácido e alto sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011), eles são considerados os mais eficientes para a mineralização de vários compostos orgânicos (MANDAL et al., 2017; MOREIRA et al., 2017).

Devido ao fato do eletrodo DDB possuir propriedades tais que permitem a produção de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos sobre sua superfície, a mineralização e oxidação não-seletiva de compostos orgânicos ocorre de forma preferencial para a maioria dos poluentes orgânicos, incluindo aromáticos (RAMIREZ et al., 2013), cianetos (CAÑIZARES et al., 2005) ácidos carboxílicos (OCHIAI et al., 2011).

Para elucidar o mecanismo de oxidação eletroquímica que ocorre ao utilizar o eletrodo de DDB, modelos têm sido propostos (COMNINELLIS e PULGARIN, 1991; PANIZZA e MICHAUD, 2001; MORÃO et al., 2004) para descrever a combustão de compostos orgânicos (R) sobre a superfície do eletrodo. Este modelo assume que a reação ocorre exclusivamente com a mediação dos radicais hidroxilas e, portanto, o mecanismo de oxidação ocorre de forma indireta e o eletrodo não exerce nenhum caráter ativo no processo (ALFARO et al., 2006). A primeira reação (Equação 3) representa a oxidação eletroquímica da água com a formação do radical hidroxila.



No caso do eletrodo de DDB, os radicais formados ficam fracamente adsorvidos sobre sua superfície, permitindo assim, a mineralização completa com compostos orgânicos (R), tal como representado na Equação 4.



Onde R é um composto orgânico com m átomos de carbono e sem qualquer heteroátomo, que precisa de a ($= 2m + n$) átomos de oxigênio para ser totalmente mineralizado para CO_2 .

Segundo ALFARO et al. (2006), um modelo cinético pode ser desenvolvido para essa reação se considerado que a adsorção dos compostos orgânicos na superfície do eletrodo é insignificante e a taxa global de combustão eletroquímica é uma reação rápida e controlada apenas pelo transporte das substâncias orgânicas até a superfície do anodo (difusão).

No caso de tratamentos eletroquímicos de lixiviados de aterros sanitários utilizando eletrodos de DDB, a literatura tem apontado ótimos desempenhos e superiores aos de outros materiais de eletrodo, como descrito em detalhes por (MANDAL et al., 2017). Além disso, embora o desempenho do processo seja fortemente dependente da condição inicial do lixiviado (jovem ou velho), parâmetros tais como taxas de remoção de DQO e consumo de energia têm mostrado diferirem significativamente mesmo quando o mesmo material de eletrodo (DDB) é usado (CABEZA et al, 2007 a; CABEZA et al, 2007 b; ANGLADA et al, 2009; ANGLADA et al., 2010; URTIAGA et al, 2009; PÉREZ et al., 2012; VALLEJO et al., 2013; OTURAN et al., 2015; ZHAO et al., 2010; ZHOU et al., 2016; PAPASTAVROU et al., 2009; FERNANDES et al., 2012; FERNANDES et al., 2015).

CABEZA et al. (2007b) estudaram a viabilidade do processo de oxidação eletroquímica, utilizando um eletrodo de DDB, para o tratamento de lixiviados de um aterro municipal de Meruelo (Cantabria, Espanha). Embora a remoção de nitrogênio amoniacal fosse mais lenta que a de DQO, a remoção completa de ambos foi obtida após 6-8 h. Além disso, a influência da concentração de cloreto na taxa de remoção de amônio foi estudada. Os resultados demonstraram que, à medida que a concentração de cloreto aumentava, a cinética de degradação de nitrogênio amoniacal era favorecida.

URTIAGA et al. (2009) realizaram testes em escala piloto combinando tratamento aeróbico, processo Fenton e eletro-oxidação. Este último consistiu de um reator eletroquímico composto por um eletrodo de DDB de 1,05 m² de área geométrica. A eficiência global do sistema combinado foi de 100% para a mineralização da matéria orgânica sendo 50% do COT inicial degradado por tratamento aeróbico, 35% por processo de Fenton e os 15% restantes na oxidação eletroquímica. A eficiência de remoção de amônia foi superior a 90%, dos quais 50% foram devido a fatores do tratamento eletroquímico, uma vez que o processo Fenton não foi capaz de reduzir concentração de amônia.

No trabalho realizado por ZHOU et al. (2016), filmes de DDB foram depositadas sobre substratos de nióbio (Nb) por meio da técnica de deposição química de vapor. Os efeitos de vários parâmetros operacionais, como densidade de corrente, pH inicial, velocidade de fluxo e material catódico na eficiência de degradação também foram avaliados por meio da variação da DQO e do nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) com o tempo. A eficiência de corrente instantânea (ICE) foi utilizada para avaliar diferentes condições de operação. Como resultado, as melhores condições obtidas foram com a densidade de corrente 50 mA/cm^2 , pH 5,16 e velocidade de fluxo de 6 L/h. Sob estas condições, 87,5% da DQO e 74,06% de $\text{NH}_3\text{-N}$ foram removidos após 6 h de tratamento, com um consumo energético de $223,2 \text{ kWh/m}^3$.

OTURAN et al. (2015) utilizaram uma mistura de 8 lixiviados de aterro para estudar o tratamento por meio do processo eletro-Fenton utilizando um eletrodo de Pt ou DDB e também por processo essencialmente eletroquímico com um eletrodo de DDB. Ambos os processos mostraram-se eficientes na remoção do COT de lixiviados de aterro. Em relação ao processo electro-Fenton, a substituição do eletrodo clássico de Pt pelo de DDB permitiu alcançar melhor desempenho em termos de remoção do COT dissolvido. Além disso, os resultados mostraram a remoção de 19 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), 15 compostos orgânicos voláteis (COVs), 7 alquilfenóis, 7 policlorobifenilos (PCBs), 5 pesticidas organoclorados (OCPs) e 2 éteres difenil-polibromados (PBDEs) nos lixiviados que foram investigados. Em ambos processos, remoção quase que completa (cerca de 98%) desses micropoluentes orgânicos foram atingidas.

Diante do exposto, pode-se evidenciar que o tipo de material do eletrodo, por si só, não garante maior eficiência nesses processos. Neste contexto, o conhecimento sobre o gerenciamento de parâmetros tais como densidade de corrente aplicada, distância entre eletrodos, regime hidrodinâmico, razão entre a área superficial do eletrodo, volume do efluente, geometria do reator, dentre outros, torna-se essencial para garantir maior sucesso ao processo.

1.6 Justificativa

O Brasil é considerado um país privilegiado em relação à disponibilidade hídrica, pois concentra cerca de 13% da água doce disponível no planeta. Entretanto, quando se analisa a disposição do recurso pelo país, observa-se que esta distribuição é desigual entre as regiões. Atualmente, 81% da água doce está concentrada na Região

Hidrográfica Amazônica, que apresenta cerca de 5% da população brasileira e a menor demanda, restando apenas 19% para as demais regiões com cerca de 95% da população (ANA, 2016). A distribuição desigual de recursos hídricos pelo país associada à falsa sensação de abundância intrínseca à população vem agravando os problemas de escassez de água em períodos de estiagem, acarretando em certas regiões períodos de racionamento ou até mesmo a falta de água para abastecimento da população.

Outro fator preocupante que vem alterando a disponibilidade de água para a população está relacionado à queda da qualidade das águas no Brasil e no mundo, pois a água contaminada não pode ser utilizada para consumo humano por colocar em risco a saúde da população. Basicamente, este fator tem origem na destinação de efluentes, que não recebem tratamento ou que apresentam baixa eficiência, aos recursos hídricos.

Conforme já ressaltado, o processo de urbanização vem se intensificando nas últimas décadas e acaba por acarretar em uma maior degradação dos recursos naturais devido à crescente geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos. Conforme pôde ser observado nos trabalhos citados anteriormente, os pesquisadores têm se empenhado em projetar novas técnicas de tratamento de águas residuárias a fim de reduzir o impacto causado ao meio ambiente.

O lixiviado formado decorrente da disposição final de resíduos sólidos em aterros sanitários é bastante difundido na literatura, pois os diversos autores buscam novos métodos de tratamento que sejam capazes de remover as elevadas concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas neste tipo de efluente, visto que o método de tratamento biológico, que é convencionalmente utilizado, muitas vezes não é capaz de degradar a grande quantidade de matéria orgânica não biodegradável presente.

Diante do exposto, este trabalho propõe uma nova rota de tratamento do lixiviado de aterro sanitário a partir da combinação dos métodos de coagulação química (sulfato de alumínio) e eletroquímico (eletrodo DDB), visando alcançar boa eficiência na remoção dos principais parâmetros causadores de sua toxicidade a ponto de possuir as condições necessárias para ser descartado nos recursos hídricos e/ou em estações de tratamento de esgoto compostas de tratamento biológico estabelecido.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método de tratamento para o lixiviado bruto (chorume) proveniente do aterro sanitário do município de Catalão-GO por meio do uso combinado das técnicas de coagulação química (sulfato de alumínio) e eletroquímica (eletrodo de DDB), visando um tratamento adequado deste efluente.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar a melhor dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e pH de trabalho no processo de coagulação-floculação;
- Otimizar a densidade de corrente a ser utilizada no tratamento eletroquímico;
- Avaliar da qualidade do efluente tratado com o uso das técnicas de coagulação e eletroquímica;
- Otimizar a programação de intensidade de corrente aplicada ao longo do tratamento visando a redução da energia consumida.

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes químicos

Todos os reagentes químicos, incluindo Na_2SO_4 (PA, Synth), NH_4Cl (PA, Synth), MgSO_4 (PA, Synth), CaCl_2 (PA, Synth), FeCl_3 (PA, Synth), NaOH (PA, Synth), H_2SO_4 (PA, Synth) e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Quimidrol), foram utilizados como recebido pelos fabricantes. As soluções para determinações analíticas e coagulação foram preparadas usando água desionizada (Millipore, Brasil).

3.2 Efluente Bruto

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas no período de junho a julho de 2017 no aterro sanitário municipal de Catalão-GO, que está em operação desde 2004. O chorume foi retirado de apenas uma das duas lagoas de estabilização que compõem a estrutura do aterro sanitário do município. Para garantir a conservação de suas características o efluente foi estocado a uma temperatura de 5 °C. O chorume apresentava uma cor marrom escura e seus principais componentes/características, os quais foram determinados e medidos neste trabalho, encontram-se detalhadamente descritos na seção de Resultados e Discussão.

3.3 Coagulação química

O estudo do processo de coagulação-floculação foi realizado em um equipamento Jar Test (Etik[®]) composto por 6 cubas de 2 L cada e regulador de rotação das hastes misturadoras (Figura 2). O chorume foi retirado da refrigeração e o experimento foi realizado quando a amostra atingiu a temperatura ambiente. O processo experimental constituiu de dois estágios subsequentes: uma mistura inicial rápida por durante 3 min com 100 rpm, seguida por uma mistura lenta por 30 min em 40 rpm. Após o período de agitação, as amostras foram deixadas em repouso para garantir a sedimentação dos flocos formados.



Figura 2: Equipamento Jar test utilizado para a etapa de coagulação

A determinação da melhor condição do processo de coagulação-floculação foi feita pela variação de dois parâmetros: pH do efluente (GEHAKA, PG 1800 pH meter) e dosagem de coagulante. Utilizou-se uma solução estoque de sulfato de alumínio (50 g/L) como agente coagulante, a qual foi adicionada à 1 L de efluente bruto de chorume variando-se os volumes adicionados de forma a obter dosagens de 0, 4 mL/L, 8 mL/L, 12 mL/L, 16 mL/L, 20 mL/L e 24 mL/L, em intervalos de pH de 6 à 8 (com variação de 0,5 unidade de pH). A melhor condição de dosagem e pH obtida para este pré-tratamento foi avaliada por meio das análises de turbidez (turbidímetro DLT-WV, marca Del Lab[®]) e eficiência de remoção de DQO (Hach DR 2000 spectrophotometer, $\lambda = 620$ nm) do efluente tratado.

3.4 Tratamento Eletroquímico

Após a determinação das melhores condições para o processo de coagulação, foram realizadas eletrólises em um reator eletroquímico em sistema de fluxo (Figura 3), utilizando-se como eletrodo de trabalho o DDB (2000-4000 mg/L em Boro, DIACHEM[®], Alemanha) com área igual a 36 cm² e duas placas de aço inoxidável como contra-eletrodo.

O reator eletroquímico utilizado é tipo filtro prensa e de compartimento único (DE AMORIM et al., 2014). De acordo com a representação mostrada na Figura 3, o sistema é constituído de um reservatório do efluente (1), reator eletroquímico (2), bomba de arraste magnético (3), rotâmetro (4) e a fonte de alimentação do sistema (Instrutherm[®], FA-3005) (5). As alíquotas para análise de degradação de matéria orgânica do efluente foram retiradas por meio de uma torneira (6) presente no sistema.

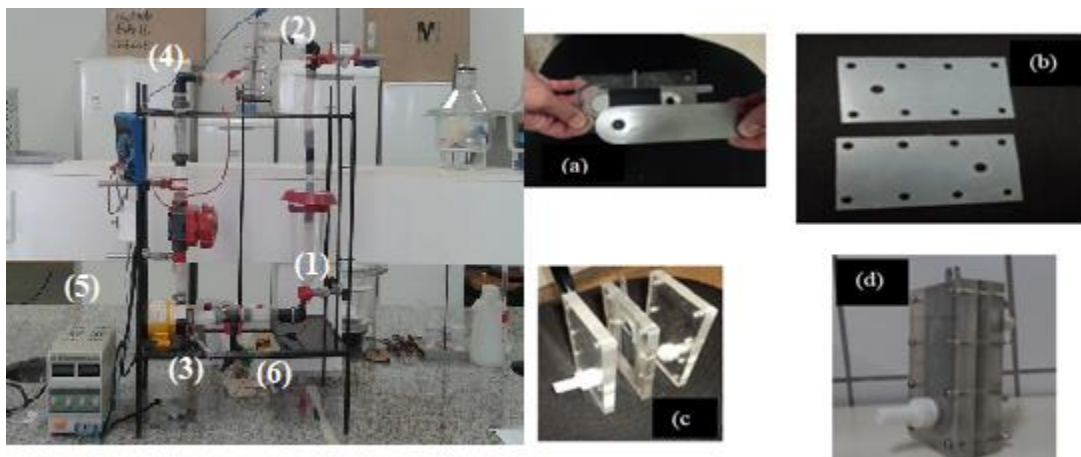


Figura 3: Sistema experimental e reator utilizado nas eletrólises do efluente.

A Figura 3 também representa em detalhe as partes constituintes do reator eletroquímico, o qual é constituído de um eletrodo de trabalho (Nb/DDB, $A = 36 \text{ cm}^2$) e as duas placas de aço inoxidável (a) que são os catodos do reator, as mantas de silicone (b) que evitam os possíveis vazamentos e ficam justapostas as placas de acrílico (c) as quais são prensadas por meio de porcas e parafusos (d). A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medida com um paquímetro, era de 5,3 mm (DE AMORIM et al., 2014).

O sistema opera regime de fluxo contínuo, com vazão de 5,0 L/min, em uma condição hidrodinâmica já otimizada anteriormente para este reator (DE AMORIM et al., 2013). O sulfato de sódio foi adicionado ao efluente como eletrólito suporte, em concentração de 0,100 mol/L, a fim de conferir maior condutividade a solução.

3.5 Determinação da corrente limite e consumo energético

Para que o reator opere em condições tais que seja majoritariamente controlado sob transporte de massa (difusão), a densidade de corrente aplicada inicialmente ao tratamento eletroquímico deve ser igual a intensidade da corrente limite, a qual pode ser determinada com base nos valores da DQO da solução utilizando a relação mostrada na Equação 5 (KALPALKA et al., 2008; MOREIRA et al., 2017; KANAKARAJU et al., 2018; GARCÍA-SEGURA et al., 2018).

$$i_{lim} = 4Fk_m DQO \quad (\text{Equação 5})$$

Onde F é a constante de Faraday (96485 C/mol), k_m o coeficiente de transporte de massa (DE AMORIM et al., 2014) ($3,13 \times 10^5$ m/s) e DQO a demanda química de oxigênio (mol/m³).

O coeficiente de transporte de massa (k_m) do reator utilizado foi obtido em trabalho prévio de nosso grupo de pesquisa (DE AMORIM, et al., 2013) por meio de medidas de cronoamperometria de fluxo de uma solução contendo $K_4Fe(CN)_6$ 0,05 mol/L e $K_3Fe(CN)_6$ 0,1 mol/L em eletrólito suporte de Na_2CO_3 0,5 mol/L. Após obtenção da corrente limite (I_{lim}) para o processo citado (0,543 A), o valor do k_m utilizado neste trabalho ($3,13 \times 10^5$ m/s) foi determinado de acordo com a Equação 6 (KALPALKA et al., 2008).

$$I_{lim} = nFk_mAC \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e C é a concentração das espécies eletroativas.

Com o objetivo de investigar a redução no consumo energético do processo durante o processo de tratamento do chorume, foi realizado um estudo relacionado à variação da intensidade na densidade de corrente limite ($i_{lim} = I_{lim}/A$) que foi então realizado em três condições diferentes: a) 50 mA/cm² por 180 min, b) 50 mA/cm² (90 min) seguido de 25 mA/cm² (90 min), e c) 50 mA/cm² (60 min) seguido de 25 mA/cm² (60 min) e 12,5 mA/cm² (60 min). Sob todas essas condições, o processo eletroquímico era inteiramente controlado por transporte de massa (difusão), já que $i_{aplicada} > i_{lim}$.

O consumo total de energia (CTE) necessária para remover 1 kg de DQO (medido em kWh/kg_{DQO}), que foi obtido nas degradações eletroquímicas realizadas em três condições diferentes de densidades de corrente, foi calculado usando a Equação 7.

$$CTE = \frac{t \times E \times I}{V \times \Delta DQO} \quad \text{(Equação 7)}$$

onde, t é o tempo de eletrólise (em h), E é o potencial de célula da eletrólise (em V), I a corrente aplicada durante a eletrólise (em A), V o volume do efluente (em L), e ΔDQO a variação de DQO (mg/L).

3.6 Monitoramento dos parâmetros

O monitoramento dos parâmetros envolvidos nos processos de coagulação-floculação e tratamento eletroquímico foi avaliado a partir das seguintes

análises: DQO (Método Hach 10067), turbidez, DBO (Standard Methods 5210B: 5-day test), nitrato e nitrito totais (Método Hach 8039 - Redução de Cádmio), nitrogênio amoniacal (Método EPA 300.1), cloro livre (Método Hach 10069), cloro total (Hach Method 10070), alumínio residual, (Método Hach 8012), orgânicos voláteis (técnica de headspace), metais e não-metals (técnica XRF – EDX, Shimadzu), Cu^{2+} (absorção atômica) e ensaios microbiológicos (mesófilos e coliformes termotolerantes).

3.6.1 Demanda química de Oxigênio

Após a determinação das melhores condições para cada processo, a eficiência do tratamento foi avaliada primeiramente com base na cinética do processo de degradação da matéria orgânica, a qual foi monitorada por meio da redução da concentração da DQO, que foi determinada pelo método colorimétrico. Para isso, as amostras foram transferidas para um forno digestor (Hach DR 2000) e deixadas a 150 °C durante 2 h. Nesta análise, o oxidante utilizado é o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o qual é reduzido a Cr^{3+} após promover oxidação da matéria orgânica presente nas alíquotas. Após o período de digestão, as amostras foram levadas a um colorímetro portátil (Hach DR/850) para realização de medidas de absorvância, no comprimento de onda de 620 nm. Assim, quanto maior a concentração de matéria orgânica, maior será a concentração de Cr^{3+} em relação ao Cr^{6+} .

3.6.2 Demanda bioquímica de oxigênio

A DBO é um dos critérios mais utilizados para a avaliação da qualidade da água em tratamento de efluentes, pois ele fornece informações sobre a fração biodegradável da matéria orgânica presente na água residual.

A análise de DBO_5 foi realizada durante um período de 5 dias a uma temperatura padrão de 20 °C. Para sua realização, foram utilizados frascos âmbar de 500 mL, sistema Oxytop[®], incubadora de controle de temperatura DBO (TE-371 Modelo - TECNAL) e mesa de agitação. O sistema Oxytop[®] (Oxitop IS-6 WTW) é um respirômetro manométrico que relaciona o consumo de oxigênio pela alteração da pressão total da garrafa como resultado do consumo de oxigênio (SILVA, 2017).

Após ajuste do pH para $7,0 \pm 0,2$, as amostras foram transferidas para frascos específicos, onde foram adicionados os reagentes tampão fosfato, NH_4Cl , MgSO_4 , CaCl_2 , FeCl_3 , semente (microrganismos), inibidor de nitrificação e as pastilhas

de NaOH, as quais são colocadas à parte em um tubo de borracha que fica aderido ao sistema Oxytop[®]. Após a adição dos reagentes, o frasco foi vedado e as amostras foram incubadas a 20 °C, sob agitação e por um período de 5 dias.

Após o período de incubação, o valor foi visualizado no display do dispositivo Oxytop[®] e multiplicado pelo fator de diluição utilizado (F) e pelo fator relacionado ao volume da amostra (N), o qual é estipulado pelo fabricante. Para o cálculo do valor da DBO₅, foi utilizada a seguinte fórmula descrita na Equação 8.

$$DBO_5 = (V_a - V_b) \times F \times N \quad (\text{Equação 8})$$

onde V_a é o valor obtido no display após 5 dias no frasco da amostra, V_b é o valor obtido no display após 5 dias no frasco do branco, F é o fator de diluição da amostra e N é o fator de multiplicação da escala Oxytop[®].

3.6.3 Turbidez

O teste de turbidez mede a propriedade óptica da amostra que resulta da dispersão e absorção de luz pelas partículas nela presentes. A quantidade de turbidez medida depende de variáveis tais como tamanho, forma, cor e propriedades de refração das partículas. O turbidímetro faz a comparação do espalhamento do feixe de luz através da amostra analisada com o espalhamento do feixe de uma amostra padrão. Quanto maior o espalhamento, maior a turbidez. Para a medida de turbidez foi utilizado o espectrofotômetro DR/850 (Hach). Para isso, alíquotas de 15 mL das amostras a serem analisadas foram retiradas e analisadas diretamente no equipamento citado programado para funcionar na função turbidez.

3.6.4 Cloreto

A determinação dos íons cloreto (Cl⁻) foi realizada utilizando o método de Mohr (OHLWEILER, 1981), o qual consiste na titulação dos íons cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO₃ 0,0141 mol/L), na presença do indicador cromato de potássio (K₂CrO₄ 5% m/v), que na presença de íons Cl⁻ forma um precipitado insolúvel AgCl (precipitado incolor). O ponto final da titulação é atingido com a formação de um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata. A concentração de íons cloretos pode ser calculada por meio da Equação 9.

$$Cl^- \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(V_a - V_b) \times M \times 35,450}{A} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

V_a = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_b = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada (50 mL).

3.6.5 Nitrito e Nitrato total

A análise realizada para determinação de nitrato e nitrito total utiliza o reagente NitraVer5 (Hach) que possui o metal cádmio. Nesta medida, o cádmio reduz os nitratos presentes na amostra à nitrito que, por sua vez, reage em meio ácido com ácido sulfanílico para formar o sal de diazônio intermediário que se acopla ao ácido gentísico para formar um produto de cor âmbar.

Neste tipo de análise o nitrito é considerado uma substância interferente em todos os níveis. Assim, para compensar sua interferência, uma solução de água de bromo (30 g/L) é adicionada a amostra até que a mesma adquira uma coloração amarela seguida de uma gota de fenol que retira toda a coloração da amostra. Após a realização deste procedimento os resultados foram obtidos no espectrofotômetro DR/850 (Hach) e, segundo recomendação do método, relatados como nitrito e nitrato total.

3.6.6 Cloro Livre

Na determinação da composição de cloro livre foi utilizado o método Hach 10069 que consiste na utilização de um reagente padrão que contém o indicador DPD (N, N-dietil-p-fenilenodiamina) que reage com o cloro livre (ácido hipocloroso e/ou íon hipoclorito) presente na amostra, para formar uma coloração rosa, cuja intensidade é proporcional à sua concentração. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

3.6.7 Cloro Total

Para a determinação da concentração de cloro total na amostra foi utilizado o Método Hach 10070. A análise do cloro total presente na amostra compreende a somatória do cloro livre e do cloro combinado. O cloro combinado

representa uma combinação de compostos contendo cloro, incluindo monocloramina, dicloramina, tricloreto de nitrogênio e outros derivados de cloro. Nesta análise, o iodo reage com DPD (N, N-dietil-fenilenodiamina) juntamente com cloro livre presente na amostra para formar uma coloração rosa que é proporcional à concentração total de cloro. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

3.6.8 Alumínio

O método Hach 8012 foi utilizado para a determinação da concentração de Al^{3+} presente nas amostras. Neste método, o indicador (Aluminon) combina-se com o alumínio presente na amostra para formar uma coloração vermelho-alaranjada. A intensidade da cor é proporcional à concentração de alumínio. O ácido ascórbico é adicionado antes do reagente (AluVer 3) para remover a interferência de ferro. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

3.6.9 Determinação de orgânicos voláteis

A eficiência na remoção do odor presente nas amostras foi avaliada a partir da identificação dos compostos orgânicos voláteis (COV) pela técnica de headspace e análise por espectroscopia de massa de cromatografia gasosa (CG-MS) (Cromatógrafo Gasoso Agilent 7820A). Para isso, os COV foram adsorvidos em fibra de poliamida SPME de 70 μm (Sigma-Aldrich, EUA) utilizando a técnica de headspace, recentemente desenvolvida pelo nosso grupo de estudo (LAPAM). A técnica baseia-se na utilização de fibras de sílica fundida recobertas com material poroso, onde ficam adsorvidos os COV presentes no efluente durante o período de exposição, conforme representado na Figura 4.

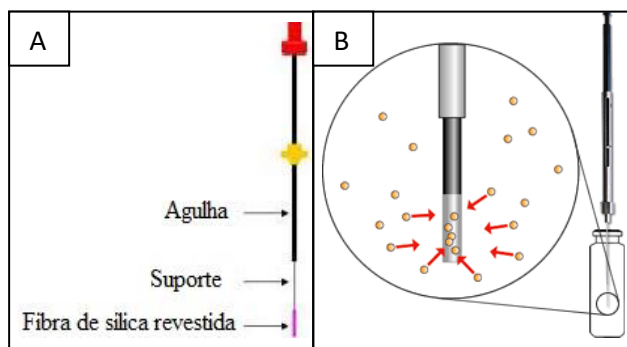


Figura 4: Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra. (SANTOS, 2015).

Inicialmente, a fibra utilizada (70 μm , de poliacrilato SPME, Sigma-Aldrich, EUA) para a determinação dos COV foi pré-condicionada a 250 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min. A fibra foi então inserida manualmente nos frascos contendo uma alíquota de 20 mL de amostra. O headspace do frasco (com a fibra) foi mantido em uma sala a temperatura ambiente (~ 25 $^{\circ}\text{C}$) por 30 min para permitir que a fibra adsorvesse as substâncias voláteis. Em seguida, a fibra SPME foi inserida no sistema de cromatografia gasosa (CG - modelo 7820A, Agilent Technologies) equipado com injetor splitless acoplado a um detector de espectrometria de massas (EM - modelo 5975 Series MSD, Agilent Technologies).

A fibra foi então inserida no injetor do cromatógrafo e os COV foram desorvidos e separados em uma coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm). A temperatura do forno do CG foi ajustada em 50 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, seguido de incrementos de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 150 $^{\circ}\text{C}$, e de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, onde foi mantido por mais 4 min.

3.6.10 Ensaios microbiológicos

A análise microbiológica foi realizada nos três estágios do efluente: bruto, após a coagulação e tratamento conjugado. Nesta técnica, a identificação dos microrganismos mesófilos (contagem total) e dos coliformes termotolerantes foi realizada por meio da contagem do número mais provável (NMP) de colônias.

Inicialmente, foi retirado 1 mL de cada um dos estágios e foram realizadas sucessivas diluições (10^{-1} - 10^{-18}). Realizada a diluição, foram retiradas alíquotas de 1 mL de cada amostra diluída para que fossem espalhadas com auxílio de uma alça de Drigalski sobre placas contendo 2 tipos de meios de cultura: PCA – ágar padrão de contagem e o Agar EC. Após a semeadura das amostras, as placas foram levadas para a incubação por um período de 24 h, com temperatura de 37 $^{\circ}\text{C}$ para o meio de cultura PCA (Plate Count Agar Standard Methods Agar, Himedia) e de 44,5 $^{\circ}\text{C}$ para o Agar EC (EC Broth Micromad). Após o período de incubação, realizou-se a contagem das unidades formadoras de colônias (UFC), e obteve-se o NMP, em unidade de UFC/100mL, por meio da Equação 9.

$$NMP = UFC \times \text{fator de diluição} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

3.6.11 Análise de metais e não-metais

Para a realização da análise semi-quantitativa dos metais e não-metais foram reservadas amostras do efluente bruto, após a coagulação e após o tratamento combinado. Em seguida, as amostras foram levadas para análise elementar utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (X – 7000, Shimadzu) o qual identifica elementos da tabela periódica do sódio ao urânio. As análises foram feitas utilizando filme de polipropileno como película protetora do tubo de raios X, atmosfera de ar e colimador de 5 mm.

3.6.12 Determinação da concentração de cobre

A quantidade de cobre presente nas amostras foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica por chama Varian SpectrAA 220 (Austrália), equipado com lâmpada de catodo oco e corretor de fundo de deutério. As condições do equipamento foram àquelas recomendadas pelo fabricante: corrente da lâmpada de 4 mA, comprimento de onda de 324,7 nm, fenda de entrada 0,1 nm e altura do queimador de 14 mm. A chama foi produzida por uma mistura ar/acetileno, sendo o fluxo de ar de 10 L/min e o fluxo de acetileno de 1 L/min. A curva de calibração construída compreendia uma faixa de concentração de soluções padrão contendo íons Cu^{2+} de 0,5 mg/L a 100 mg/L.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a coleta do chorume no aterro sanitário de Catalão-GO, as amostras foram transportadas para o LAPAM primeiramente para avaliação das características do efluente bruto. O efluente possuía elevada turbidez, coloração marrom escura, forte odor, alta DBO e DQO, elevada concentração de nitrogênio amoniacal, quando comparado aos esgoto sanitário, grande presença de microrganismos, além da presença de metais e não-metais em sua composição, tal como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Características do efluente bruto

Parâmetros	Valores
Turbidez (UNT)	1200
Condutividade (mS/cm)	13,05
Cor	Marrom escuro
Cloreto (mg/L)	44,1
Cloro Livre (mg/L)	4,6
Cloro total (mg/L)	5,24
Nitrito e Nitrato Total (mg/L)	209
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	963,2
Cu ²⁺ (mg/L)	0,19
Odor	Irritante (semelhante à amônia)
pH	8,37
DQO	3181
DBO ₅	2098
*NM (UFC/mL)	
Mesófilos	$\geq 1.0 \cdot 10^{18}$
Coliformes Termotolerantes	$\geq 1.0 \cdot 10^6$
Análise Elementar (XRF-EDX)	
Ca	41,00%
K	17,70%
P	13,20%
Si	10,70%
Fe	6,30%
S	3,80%
Ti	3,40%
Cu	2,90%

* Número de microorganismos (Unidade Formadora de Colônias por 1 mL)

De acordo com os dados mostrados na Tabela 2, o efluente apresentava uma coloração marrom escura, 1200 UNT de turbidez, 963,2 mg/L de nitrogênio amoniacal elevada carga orgânica (DQO = 3181 mg/L e DBO₅ = 2098 mg/L), alto

índice de unidades formadoras de colônias (mesófilos e coliformes termotolerantes), além da presença de várias espécies inorgânicas (metais e não-metais) detectadas por XRF-EDX. Tendo em vista a relação DBO_5/DQO de 0,66 e o pH alcalino de 8,37 (fase metanogênica), o lixiviado bruto de aterro foi classificado em idade e grau de biodegradabilidade no limite entre velho e intermediário (ver Tabela 1).

A partir desta análise preliminar pôde-se concluir que se tratava de um efluente com alta toxicidade e fora das condições para lançamento de efluentes em sistemas de tratamento de esgotos sanitários, uma vez que alguns autores definem que o esgoto sanitário apresenta valores de DBO que variam de 200 a 500 mg/L e DQO entre 400 a 800 mg/L, valores que são bem inferiores aos encontrados para o chorume estudado. Dessa forma, fica evidente a necessidade de tratamento do chorume em questão, o qual foi realizado a partir da combinação de técnicas capazes de remover, em um primeiro momento, os materiais em suspensão e, em seguida, promover a decomposição da matéria orgânica bem como eliminar/diminuir a concentração de espécies inorgânicas presentes, ou seja, o uso da técnica de coagulação-floculação (sedimentação) como um pré-tratamento inicial em associação ao tratamento eletroquímico em reator de fluxo com o uso de eletrodo de DDB.

Primeiramente, para determinar a melhor condição de dosagem (em mL/L) do coagulante químico ($Al_2(SO_4)_3$) a ser adicionado no lixiviado de aterro, bem como do pH mais adequado para este processo de pré-tratamento, foram adicionados diferentes volumes de uma solução estoque do coagulante (50 g/L) ao efluente bruto em diferentes faixas de pH. A turbidez foi avaliada com base na presença de partículas coloidais (ou matéria suspensa), a qual determina o grau de transparência de lixiviado tratado. O parâmetro pH também foi avaliado para obtenção da faixa mais adequada de ação efetiva do coagulante. Na Figura 5, pode-se observar que tanto a dosagem do coagulante quanto o pH da amostra claramente desempenham um papel importante na remoção da turbidez.

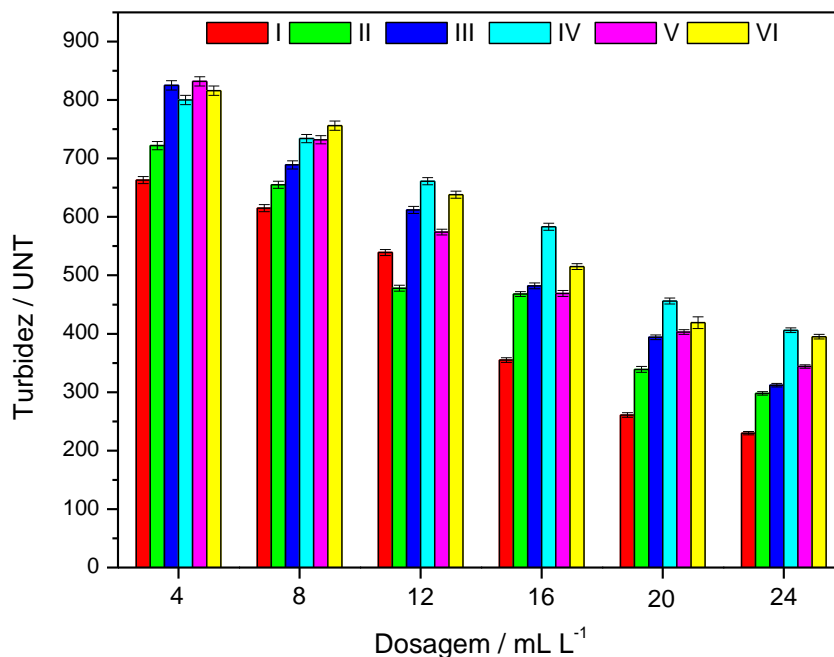


Figura 5: Turbidez *versus* dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 g/L) para diferentes valores de pH: (I) 6,0; (II) 6,5; (III) 7,0; (IV) 7,5; (V) 8,0 e (VI) 8,3 (pH do lixiviado bruto).

Como o coagulante é misturado no lixiviado bruto, seus cátions e seus produtos hidrolisados interagem com espécies presentes na solução (partículas coloidais ou matéria suspensa), neutralizando suas cargas e desestabilizando as partículas. Os resultados mostrados na Figura 5 indicam que a eficiência na remoção de turbidez do chorume aumentou com dosagens mais elevadas do coagulante e diminuiu à medida que o pH aumentou. O efeito do pH na remoção da turbidez é resultado da hidrólise de íons Al^{3+} , a qual é favorecida em meios ácidos (CLARK e SRIVASTAVA, 1993). Segundo DI BERNARDO (2005), em meios alcalinos, o sulfato de alumínio pode desempenhar o papel de doador de prótons até que se resulte em um valor de pH em que o coagulante se torne efetivo, ou seja, até que se atinja valores de pH em que os íons de Al^{3+} possam ser hidrolisados e, assim, interajam com as impurezas presentes (espécies carregadas negativamente). Nesse sentido, pode-se relacionar esta perda de eficiência na atividade coagulante do sulfato de alumínio com o aumento do pH devido a essa função (doador de prótons) que ocorre antes de qualquer etapa do processo da coagulação. Conforme pode ser observado na Figura 5, os melhores resultados para a remoção da turbidez foram obtidos para coagulação com dosagens de 20 mL/L e 24 mL/L e em pH 6. O registro das imagens das amostras de chorume tratadas em pH 6 e nas dosagens apresentadas na Figura 5 estão mostradas na Figura 6.

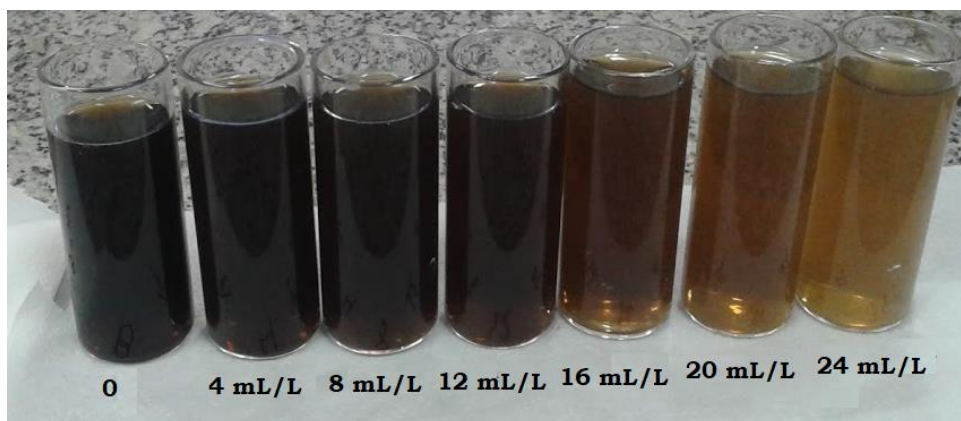


Figura 6: Fotografia das amostras de chorume após o processo de coagulação em pH 6 e em diferentes dosagens de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

A Figura 6 mostra a evolução média da remoção de turbidez (realizada em triplicata) e cor das amostras de chorume tratado sob diferentes condições de dosagem. Entretanto, chama a atenção o fato dos valores de turbidez e cor das amostras tratadas com as dosagens de 20 mL/L e 24 mL/L terem sido muito próximos. Nesse sentido, foram realizadas leituras de DQO para melhor definir qual deveria ser a melhor condição de dosagem do coagulante a ser utilizada no tratamento do chorume. A Tabela 3 mostra os resultados desta medida.

Tabela 3: Comparação da eficiência do tratamento de coagulação com as dosagens de 20 mL/L e 24 mL/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (50 g/L).

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL/L)	Turbidez (NTU)	DQO (mg/L)
20	261	1929,3
24	230	1910,2

Conforme verificado na Tabela 3, a dosagem de 20 mL/L de coagulante adicionada ao efluente apresentou eficiência tanto para a remoção da turbidez do lixiviado como para a remoção da carga orgânica muito semelhante a de 24 mL/L. É importante ressaltar que o uso de menores quantidades de alumínio é sempre desejável tendo em vista que a Doença de Alzheimer (DA) tem sido relatada ser causada pela presença desta espécie em água em concentrações acima de 200 $\mu\text{g/L}$ (BHATTI et al., 2009). Por outro lado, uma correlação conclusiva entre DA e alumínio ainda não tem sido devidamente estabelecida (BONDY, 2016). De qualquer forma, o teor residual de alumínio medido após o tratamento efetuado em pH 6 e com dosagem de 20 mL/L foi

de apenas 192 $\mu\text{g/L}$, o qual é inferior ao nível que poderia causar DA. Portanto, os parâmetros mais apropriados para o pré-tratamento de coagulação-floculação do lixiviado bruto foram considerados ser em pH 6 e com dosagem de coagulante de 20 mL/L.

Após determinada as melhores condições do processo de coagulação (dosagem e pH) para o tratamento do efluente, outros parâmetros foram analisados sob esta condição. Tal como pode ser verificado na Tabela 4, o pré-tratamento por coagulação-floculação reduziu significativamente o valor da maioria dos parâmetros investigados.

Tabela 4: Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto antes e após o tratamento por coagulação química sob condição otimizada de dosagem de coagulante (dosagem de sulfato de alumínio = 20 mL/L e pH 6,0).

Parâmetros	Lixiviado bruto	Após coagulação
Turbidez (NTU)	1200	261
Condutividade (mS/cm)	13,05	12,13
Cor	Marrom escuro	Marrom claro
Cloreto (mg/L)	44,1	44,1
Cloro Livre (mg/L)	4,6	4,3
Cloro total (mg/L)	5,24	4,3
Nitrito e Nitrato total (mg/L)	209	87,6
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	963,2	98
Cu ²⁺ (mg/L)	0,19	0,18
Odor	Irritante (~ amônia)	Irritante (~ amônia)
pH	8,37	6,5
DQO	3181	1585
DBO ₅	2098	298
MC (UFC/mL)		
Mesófilos	$\geq 1,0 \cdot 10^{18}$	$\geq 2,2 \times 10^7$
Coliformes Termotolerantes	$\geq 1,0 \cdot 10^6$	$\geq 1,0 \times 10^3$
Análise Elementar (XRF-EDX)		
Ca	41,99%	17,19
K	17,72%	56,00
P	13,24%	-
Si	10,70%	-
Fe	6,25%	-
S	3,85%	19,23
Ti	3,36%	-
Cu	2,89%	7,58

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, apenas com o processo de coagulação as taxas de remoção dos parâmetros DBO_5 , DQO, nitrato e nitrito total do lixiviado de aterro bruto foram de 86%, 62% e 58%, respectivamente. As concentrações de amônia em lixiviados de aterro, as quais variam geralmente entre 500 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ e 2000 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ geralmente estão presentes no chorume devido a hidrólise anaeróbia de proteínas presentes nos resíduos sólidos (HASSAN, ZHAO e XIE, 2016). O efluente bruto utilizado neste trabalho apresentava uma concentração de 963,2 mg/L de nitrogênio amoniacal e que, após o tratamento por coagulação, reduziu-se a 98 mg/L, ou seja, uma remoção de 90% deste parâmetro.

Ainda pela Tabela 4, testes microbiológicos realizados após o processo coagulação/floculação mostraram que o número de mesófilos e coliformes termotolerantes diminuíram em cerca de onze e três ordens de magnitude, respectivamente. Por outro lado, a redução desproporcional da DBO_5 e DQO alterou o grau de biodegradabilidade do lixiviado (de 0,66 para 0,20) provavelmente devido à presença de compostos aromáticos orgânicos refratários e solúveis no meio. Além disso, o odor típico sentido por percepção olfativa do lixiviado de aterro (semelhante à amônia) permaneceu inalterado mesmo após o tratamento, tal como evidenciado na Figura 7.

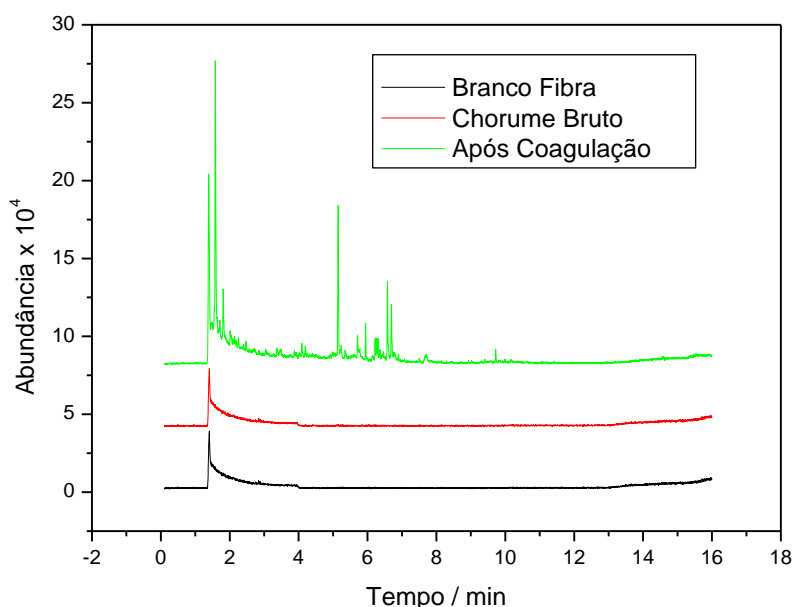


Figura 7: Cromatogramas de íons totais obtidos por CG-MS para identificação de substâncias voláteis no lixiviado bruto, após processo de coagulação química e do branco da fibra.

A Figura 6 mostra claramente a presença vários picos de compostos voláteis presentes no chorume bruto, indicando que essas substâncias permaneceram praticamente inalteradas após o processo de coagulação. Embora o tratamento químico por coagulação tenha resultado na redução significativa de outros parâmetros orgânicos/inorgânicos tal como anteriormente demonstrado na Tabela 4, o odor percebido (irritante e semelhante à amônia) ainda persistia e apresentava-se muito relacionado aos compostos voláteis encontrados no lixiviado bruto. Os compostos voláteis identificados incluem ácidos carboxílicos, terpenos, aminas e compostos orgânicos aromáticos e alifáticos. Conforme observado na Tabela 5, os picos observados na Figura 7 são referentes aos mesmos compostos tanto para o lixiviado bruto quanto para o efluente tratado por coagulação. Este resultado evidencia a persistência dos macrocomponentes e das substâncias refratárias mesmo após o pré-tratamento por coagulação, pois como já relatado anteriormente, a coagulação é eficiente apenas na remoção de compostos com pequena massa molecular, persistindo assim aqueles componentes de alta massa molecular. Portanto, os resultados apresentados reafirmam a necessidade da incorporação de métodos adicionais de tratamento e que sejam capazes destruir e/ou remover a matéria orgânica e inorgânica presente, de modo a tornar o efluente apto para o retorno ao meio ambiente de forma adequada. Dessa forma, o processo eletroquímico foi associado ao sistema de pré-tratamento já estabelecido, e os resultados obtidos bem como sua discussão estão mostrados a seguir.

Tabela 5: Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no lixiviado bruto e após coagulação-floculação

Tempo de retenção (min)	Composto identificado	
	Chorume Bruto	Após coagulação
1,388	Dióxido de carbono	Dióxido de carbono
1,609	Acetona	Acetona
1,627	Sulfeto de dimetilaminometil-isopropil	Sulfeto de dimetilaminometil-isopropil
1,679	Dissulfeto de carbono	Dissulfeto de carbono
1,712	Silanol, trimetil	Silanol, trimetil

Tempo de retenção (min)	Composto identificado	
	Chorume Bruto	Após coagulação
1,784	Hidrazinocarboxamida/ Aminourea	Hidrazinocarboxamida/ Aminourea
1,813	5,9-Dodecadien-2-ona,6,10-dimetil-, (E,E) -	5,9-Dodecadien-2-ona,6,10-dimetil-, (E,E) -
2,006	Topotecano/ Cicloserina	Topotecano/ Cicloserina
2,032	Ácido acético, Hidrazida	Ácido acético, Hidrazida
2,061	4-Fluorohistamina	4-Fluorohistamina
2,14	2-Metil-N,N-diisopropilpropanamida	2-Metil-N,N-diisopropilpropanamida
2,163	Butilamina, N metil-N-propil	Butilamina, N metil-N-propil
2,401	3-amina-2 oxazolidinona	3-amina-2 oxazolidinona
2,476	Ciclopentanol, 2 metil-, trans	Ciclopentanol, 2 metil-, trans
3,045	Propenal dimetil hidrazona	Propenal dimetil hidrazona
3,385	Ciclopentanol, 2 metil-, trans	Ciclopentanol, 2 metil-, trans
3,493	1H-Pirrole,2,5-dihidro-1-nitroso	1H-Pirrole,2,5-dihidro-1-nitroso
4,019	2-heptanol,6-amino-2-metil-	2-heptanol,6-amino-2-metil-
4,098	Hepteno,2,pentil-	Hepteno,2,pentil-
4,206	4-Heptanona,2,6-dimetil-	4-Heptanona,2,6-dimetil-
4,261	2h-Piran-2-ol, tetrahidratado	2h-Piran-2-ol, tetrahidratado
4,503	Benzeneetanol, β -bromo-	Benzeneetanol, β -bromo-
4,738	Pterin-6-Ácido carboxílico	Pterin-6-Ácido carboxílico
4,925	Ciclopentanol, 2 metil-, trans	Ciclopentanol, 2 metil-, trans
5,154	Eucaliptol	Eucaliptol
5,232	Ciclopentanona,2-metil-3- (1 metiletil)	Ciclopentanona,2-metil-3- (1 metiletil)
5,416	Fenol,3,4,5- trimetil-, metilcarbamato	Fenol,3,4,5- trimetil-, metilcarbamato
5,775	Trans- Farnesol	Trans- Farnesol
5,951	Ciclohexanol,3-metil-2-(1 metiletil)-acetato, (1 α , 2 α , 3 α)	Ciclohexanol,3-metil-2-(1 metiletil)-acetato, (1 α , 2 α , 3 α)
6,222	Siloxano	Siloxano

Tempo de retenção (min)	Composto identificado	
	Chorume Bruto	Após coagulação
6,258	7,octen-2-ol,2,6- dimetil-	7,octen-2-ol,2,6- dimetil-
6,366	5-hidroxi-4-hidroximetil-1-(1-hidroxi-1 isopropil) ciclohex-3-eno)	5-hidroxi-4-hidroximetil-1-(1-hidroxi-1 isopropil) ciclohex-3-eno)
6,582	Terpinen-4-ol	Terpinen-4-ol
6,696	L- α - Terpeneol	L- α - Terpeneol
6,899	2-pentadecin-1-ol	2-pentadecin-1-ol
7,513	3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, cis	3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexanol, cis
7,716	Fenol,3 metil-5-(1-metiletil)-metilcarbamato	Fenol,3 metil-5-(1-metiletil)-metilcarbamato
9,726	2,5-di-tert-Butil-1,4-benzoquinona	2,5-di-tert-Butil-1,4-benzoquinona

Inicialmente, a realização do processo de eletrólise foi feita pela investigação da densidade de corrente a ser empregada no tratamento levando-se em consideração a densidade de corrente limite inerente ao sistema (i_{lim}). O coeficiente de transferência de massa (k_m) utilizado no cálculo já havia sido determinado em trabalho prévio em nosso grupo de pesquisa (LAPAM) a partir de cronoamperogramas para a oxidação de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ registrados sob um regime de fluxo de 1,0 L/min a 5,0 L/min (DE AMORIM *et al.*, 2013), tal como já descrito anteriormente. Considerando-se que o teor da DQO do efluente após o tratamento por coagulação química e o k_m determinado a uma taxa de fluxo de 5,0 L/min foram de 1929,3 mg/L e $3,13 \times 10^{-5}$ m/s, respectivamente, a densidade de corrente limite calculada a partir da Equação 5 foi 50 mA/cm². Assim, a corrente calculada (50 mA/cm²) foi aplicada para o tratamento eletroquímico de 500 mL de chorume, previamente tratado sob as melhores condições do processo de coagulação, durante todo o período de 180 min e o perfil de degradação obtido está mostrado na Figura 8.

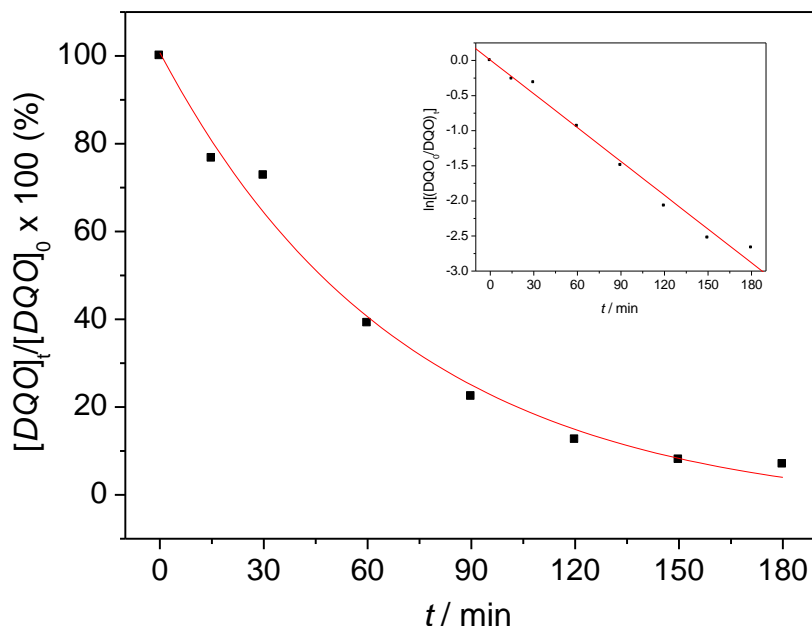


Figura 8: Concentração da DQO normalizada em função do tempo para a degradação eletrooxidativa do efluente em intensidade de corrente limite única de 50 mA/cm² e constante.

Os resultados apresentados na Figura 8 indicam que a cinética de decaimento da carga orgânica seguiu um perfil exponencial de primeira ordem, que é típico e esperado para processos controlados por transporte de massa (difusão). A Figura inserida dentro da Figura 5 mostra a dependência linear correspondente à processos cuja lei cinética deduzida é de 1ª ordem (ou seja, $\ln[(DQO)_t/(DQO)_0] \times t$). A constante de velocidade obtida (determinada a partir do coeficiente angular da reta) para esta eletrólise foi de $1,61 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Ao final de 180 min, o processo de eletrólise empregado nesta condição foi capaz de remover 88% da carga orgânica inicial ($[DQO]_0 = 1585 \text{ mg/L}$), o que demonstrou ser um ótimo resultado. Considerando-se o potencial médio de célula do processo medido durante o tempo de 180 min (5,2 V), o consumo energético calculado (ver Equação 7) necessário para a remoção de 1 kg da DQO foi de 48,3 kWh/kg_{DQO}. Sob estas condições, o processo seria capaz de remover 1,395 kg da DQO presente em cada 1,0 m³ de efluente, correspondendo a um consumo energético estimado de 67,4 kWh/m³.

Considerando-se o custo da energia elétrica cobrado pela empresa ENEL Distribuição no estado de Goiás (0,562 R\$/kWh), o custo estimado de energia (apenas do reator eletroquímico) necessário para a remoção de 88% da carga orgânica inicial de 1,0 m³ efluente aqui tratado ($[DQO]_{\text{inicial}} = 1585 \text{ mg/L}$ e $[DQO]_{\text{final}} = 190 \text{ mg/L}$) pelo

sistema proposto seria de aproximadamente R\$38 (ou ~US\$ 10/m³ pela cotação do dia 06/02/2019). Este valor está ainda abaixo do que PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE (2013) encontraram em sua análise de consumo energético para degradação de matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário ([DQO]₀ = 780 mg/L) utilizando eletrodos de TiRuSnO₂, PbO₂ e DDB. Segundo os autores, o consumo energético obtido para 95% de remoção da DQO como uso do eletrodo de DDB foi de 82 kWh para cada 1,0 m³ de efluente tratado, gerando, assim, um custo energético (com valores de Brasil, ENEL-GO) de US\$ 12,4/m³, ou seja, aproximadamente 20% maior do que foi obtido neste trabalho, mas obtenção de maior porcentagem de remoção de DQO ainda que para um lixiviado com a metade da DQO inicial quando comparado ao tratado aqui.

ANGLADA et al. (2011) avaliaram a eficiência do processo de oxidação eletroquímica de lixiviado de aterro sanitário por meio da determinação do consumo de energia. Foram realizadas eletrólises em correntes de 8,4 A, 12 A e 18 A, sendo que a primeira resultou no menor consumo energético. Consumos energéticos de 98 kWh/m³ (ou 102 kWh/kg DQO) e 134 kWh/m³ (ou 134 kWh/kg DQO) para eliminar 30% de DQO foram obtidos pela aplicação de correntes de 8,4 (por 7 h) e 18 A (por 3 h), respectivamente. Assim, os consumos energéticos para o processo de tratamento do chorume foram de US\$ 15,4/m³ e US\$ 20,2/m³ pela uso de correntes de 8,4 A e 18 A, respectivamente.

DEL MORO et al. (2016) realizaram o tratamento do lixiviado de aterro sanitário em um processo que combinava um bioreator e uma célula de tratamento eletroquímico pelo uso de anodo dimensionalmente estável de titânio revestido com metal misto patenteado e solução de óxido de metais preciosos, como irídio, rutênio, platina, ródio, tântalo. Ao utilizar a densidade de corrente de 83 mA/cm² obteve-se um consumo de energia de 129,17 kWh/m³ com remoção de 76% de DQO em 240 min de reação. A aplicação de 133 mA/cm² resultou na remoção de 77% da DQO em 150 min de reação, com consumo energético de 162,67 kWh/m³. Além disso, o emprego da maior densidade de corrente (200 mA/cm²) por 240 min resultou em um consumo energético de 472,4 kWh/m³, com remoção de 98% da DQO. O consumo energético das 3 opções (em ordem crescente de densidade de corrente) foram de US\$ 19,5/m³, US\$ 24,3/m³ e US\$ 70,5/m³

Na busca pela redução do consumo energético do processo eletroquímico, estratégias para o tratamento eletroquímico foram adotadas a partir da

aplicação de diferentes programações de densidade de corrente, no sentido de manter a corrente aplicada sempre a mais próxima daquela em que o processo é majoritariamente controlado por difusão (corrente limite, I_{lim}). Em outras palavras, como a i_{lim} é diretamente proporcional a DQO (Equação 5) e considerando-se que ao longo do tempo a DQO diminui exponencialmente, a corrente aplicada no processo pode ser variada (diminuída) mantendo-se o processo controlado por difusão. Nesse sentido, foram definidas mais duas condições de tratamento nas quais as densidades de corrente aplicadas variaram durante os 180 min de eletrólise, de forma a manter o sistema operando com densidade de corrente aplicada sempre maior ou igual à da limite. Assim, as duas outras condições que foram adotadas consistiram da aplicação de i) densidade de corrente de 50 mA/cm² durante os 90 min iniciais seguido de 25 mA/cm² por mais 90 min e ii) 50 mA/cm² pelos 60 min iniciais seguidos por 25 mA/cm² por 60 min e 12,5 mA/cm² pelo 60 min finais. A Figura 9 mostra o resultado dessas medidas, juntamente com o resultado obtido pela primeira programação de corrente mostrada na Figura 8, para melhor efeito de comparação.

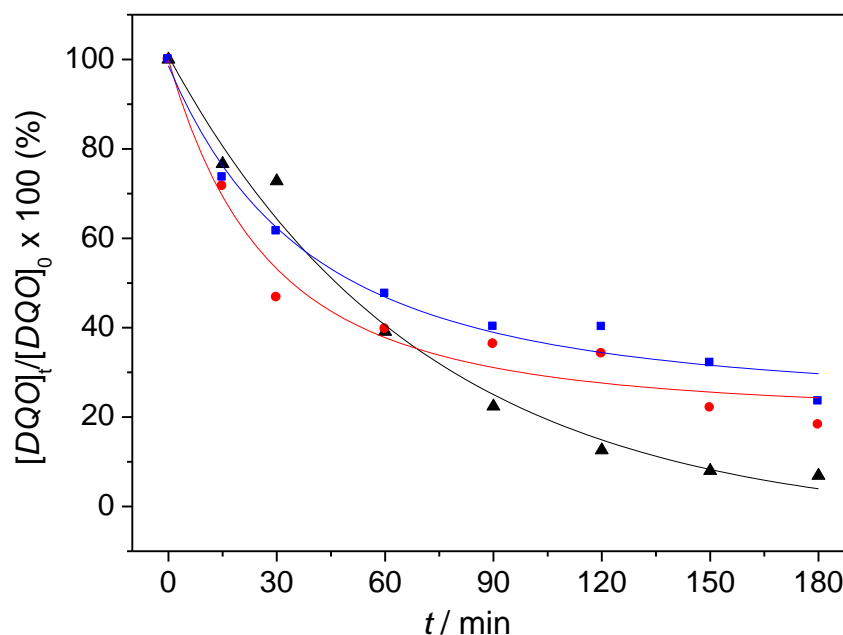


Figura 9: DQO normalizada *versus* tempo para degradação eletroquímica do lixiviado após tratamento por coagulação nas três diferentes programações de densidade de corrente: (a) 50 mA/cm² por 180 min, (b) 50 mA/cm² por 90 min seguido 25 mA/cm² durante 90 min e (c) 50 mA/cm² durante 60 min seguido por 25 mA/cm² por 60 min e 12,5 mA/cm² por 60 min. $[DQO_0] = 1585$ mg/L.

As remoções de carga orgânica (em %) no final da eletrólise para as condições (a), (b) e (c), mostradas na Figura 9, foram de 88%, 82% e 78%, respectivamente. Como os valores finais de carga orgânica não diferiram significativamente, e considerando-se que o potencial célula diminui quando densidades de corrente mais baixas são aplicadas, os consumos energéticos calculados para a remoção de 1 kg de DQO foram de 48,3 kWh/kg_{DQO}, 39,8 kWh/kg_{DQO} e 30,3 kWh/kg_{DQO} nas etapas (a), (b) e (c), respectivamente. Estes resultados indicam que o conhecimento sobre os parâmetros de transporte de reatores eletroquímicos é essencial para sustentar propostas estratégicas tal como a descrita aqui, já que a quantidade de energia necessária para remover a carga orgânica pôde ser reduzida em até 40%, enquanto a eficiência do resultado final (relativo as taxas de mineralização) permaneceu semelhante em todas as programações de densidade de corrente investigadas. Portanto, a condição (b) foi considerada a mais adequada para o teste de tratamento eletroquímico do lixiviado de aterro porque representa uma condição intermediária na redução do consumo energético e o valor final de DQO atingido (267 mg/L).

Os resultados obtidos quanto à caracterização do efluente tratado após o processo eletroquímico, agora sob condição de programação de corrente intercalada (50 mA/cm² por 90 min seguido 25 mA/cm² até o final), estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos dos parâmetros avaliados após coagulação química (dosagem de sulfato de alumínio = 20 mL/L e pH 6,0) e eletrólise (50 mA/cm² por 90 min seguido por 25 mA/cm² por 90 min).

Parâmetros	Após coagulação	Após eletrólise
Turbidez (NTU)	261	3
Condutividade (mS/cm)	12,13	15,81
Cor	Marrom claro	Incolor
Cloro (mg/L)	44,1	28,7
Cloro Livre (mg/L)	4,3	1,56
Cloro total (mg/L)	4,3	20,6
Nitrito e Nitrato total (mg/L)	87,6	21,9
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	98	< 0,20
Cu ²⁺ (mg/L)	0,18	0,16
Odor	~Amônia	~Cloro
pH	6,5	3,0
DQO	1585	267
DBO ₅	298	
MC (UFC/mL)		
Mesófilos	$\geq 2.2 \times 10^7$	$\geq 3.7 \times 10^6$
Coliformes Termotolerantes	$\geq 1.0 \times 10^3$	$\geq 1.0 \times 10^3$
Análise Elementar (XRF-EDX)		
Ca	17,19%	7,94%
K	56,00%	37,15%
P	-	-
Si	-	-
Fe	-	-
S	19,23%	51,19%
Ti	-	-
Cu	2,89%	3,72%

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, destaca-se a redução de 75% na concentração do teor de nitratos e nitritos totais resultante do tratamento eletroquímico. Isso porque uma quantidade excessiva dessas espécies

(nitratos e nitritos) pode causar vários problemas nos recursos hídricos, particularmente o efeito sobre a hemoglobina, que afeta os organismos aquáticos portadores de oxigênio. A diminuição observada decorre, possivelmente, redução eletroquímica de nitratos/nitritos em subprodutos e N₂ como o produto final, tal como descrito nas Equações 10-14, mostradas a seguir (KUANG et al. 2018):



Quando o potencial é aplicado no eletrodo de DDB, a maior parte do nitrato é transformada em nitrito, uma pequena quantidade é convertida em amônio e nenhuma produção de gás nitrogênio. Essa condição pode ser explicada pelo fato de que a conversão de nitrato em nitrito é mais fácil de ocorrer em comparação com a produção de gás nitrogênio e amônia, devido à sua redução acontecer apenas com dois elétrons, como mostrado na Equação (10) (LÉVY-CLÉMENT et al., 2003). Como o nitrito é instável, é fácil convertê-lo em outras substâncias nitrogenadas (Equação 11) (REUBEN et al., 1995). Já a transformação do nitrato em amônio é mais difícil de iniciar devido à sua necessidade de maior quantidade de elétrons (Equação 13), e por isso, apresenta menor seletividade.

Além disso, a análise de EDX revelou a presença de cobre no lixiviado bruto (e após cada tratamento), mas sua concentração (determinado por espectroscopia de absorção atômica) foi bem abaixo os níveis considerados tóxicos (> 1,0 mg/L) em todas as situações, com base no que estabelecido pela Resolução CONAMA 430. Outro parâmetro analisado foi a turbidez, que após o tratamento combinado apresentou remoção quase que total (99,99%).

Os dados mostrados na Tabela 6 mostram ainda que no final do processo eletroquímico, a concentração de nitrogênio amoniacal foi menor que 0,20 mg/L, o que poderia explicar a eliminação do odor amoniacal típico deste tipo de efluente. Por outro lado, após o processo eletroquímico uma mudança de odor foi percebida, parendo-se muito com compostos derivados de cloro. A análise de voláteis na amostra de aterro lixiviado após eletrólise revelou a presença de vários picos intensos tal como mostrado

na Figura 10, juntamente com os outros obtidos e já mostrados na Figura 7, para melhor efeito de comparação.

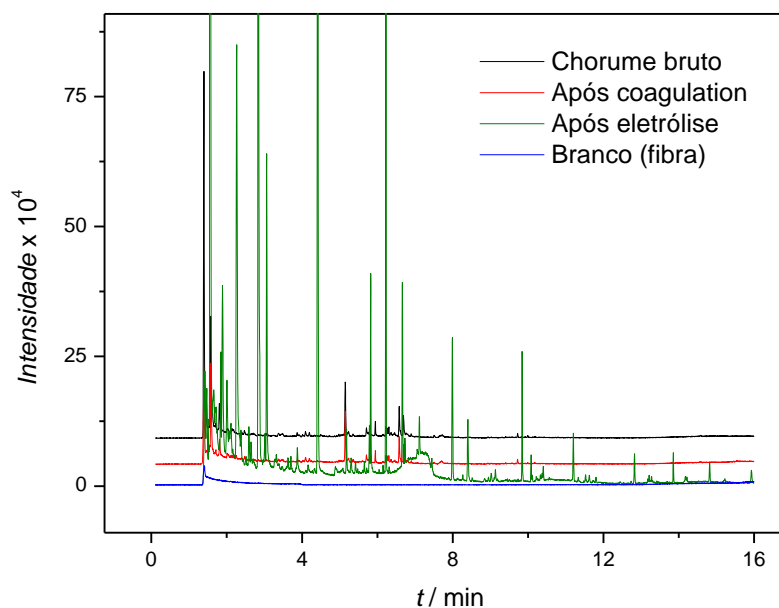


Figura 10: Cromatogramas de íons totais obtidos no GC-EM para identificação de substâncias voláteis no lixiviado bruto, após processo de coagulação química, após eletrólise e do branco (fibra).

Na Tabela 7 estão descritos os compostos que foram identificados em cada tempo de retenção do cromatograma da Figura 7, e por meio dela, pode-se observar que os picos já não correspondem mais àqueles compostos do lixiviado bruto. A maioria dos picos observados corresponde a compostos derivados de silício, os quais eram produtos de degradação da coluna de cromatografia, provavelmente resultante da inserção de compostos voláteis corrosivos (clorados) na coluna.

Tabela 7: Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes após a eletrólise.

Tempo de retenção (min)	Compostos identificados após eletrólise
1,424	Dióxido de carbono
1,479	Cloreto de cianogênio
1,659	Cloreto de metileno
1,849	Ácido acético

1,898	Triclorometano
Tempo de retenção (min)	Compostos identificados após eletrólise
2,012	1,2-dicloro- Etano
2,267	Dicloro, Acetonitrilo
2,594	1,1,2-tricloro- Etano
2,846	Siloxano
3,022	Dicloroacetato de metilo
3,068	2-propanona, 1,1,1-tricloro
3,627	Etano, 1,1,2,2-tetracloro-
3,712	Propano 1,2,3 tricloro
4,421	Siloxano
5,183	Siloxano
5,823	Siloxano
6,229	Siloxano
6,67	Siloxano
6,735	Siloxano
7,056	Siloxano
7,118	Siloxano
7,448	Siloxano
7,997	Siloxano
8,268	Siloxano
8,406	Siloxano
8,523	Ácido clorídrico
8,85	Siloxano
9,03	Siloxano
9,85	Siloxano
10,076	Siloxano
11,207	Siloxano
12,822	Siloxano
13,861	Siloxano
14,835	Siloxano
15,937	Siloxano

Esta mudança no odor do efluente (de semelhante à amônia para cloro) descrito na Tabela 6 pode ser atribuída oxidação anódica da amônia presente na solução via reações com ClO^- (em menor grau) e/ou oxidação indireta (predominante) das espécies de cloro gerados, tal como descrito pelas reações abaixo (Equações 14-19).

Reação do anodo:



Bulk reactions:



De acordo com as equações apresentadas acima, o cloro gerado no anodo (Equação 14) se difunde para o seio da solução e sofre desproporcionamento (POLCARO et al., 2009), gerando ácido hipocloroso (Equação 15) ou íons hipoclorito pela ionização do HClO (Equação 16). Os íons hipoclorito e ácido hipocloroso não ionizado são predominantes em $\text{pH} > 7$ e $\text{pH} < 7$, respectivamente. Dado que o pH do efluente é ácido, o ácido hipocloroso presente majoritariamente é consumido nas etapas descritas pelas Equações 17-19, sobre as quais a amônia presente em solução é convertida em monocloramina e dicloramina, respectivamente, sendo esta última favorecida em níveis de pH neutros ou ligeiramente alcalinos. A tricloramina (Equação 19) é formada somente quando a proporção de cloro para amônia é de aproximadamente 20:1(m/m) (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010) e não foi detectada pela técnica utilizada.

Após a eletrólise, as concentrações medidas de cloro, cloro livre e cloro total (Tabela 7) foram consistentes com a sequência de reações apresentadas anteriormente (Equações 15-19). De acordo com os dados da Tabela 7, o cloreto é

consumido durante a eletrólise para formar cloro livre (HClO e ClO^-). Nesse caso, dado que o pH inicial da solução foi de 6,5, o valor predominante espécie deve ser o HClO (CHENG e KELSSAL, 2007). Assim, as espécies de HClO são prontamente consumidas na reação com amônia contida no efluente, formando cloraminas (conhecidas como cloro combinado) e causando um aumento de quase cinco vezes na concentração de cloro total (cloro livre + cloro combinado). A diminuição da concentração de cloro livre observada após eletrólise deve-se, possivelmente, à redução do pH durante o processo (CHENG e KELSSAL, 2007) devido à predominância de HClO não ionizado. Deve-se enfatizar que a remoção de amônia eletrolítica é extremamente importante, tendo em vista a sua toxicidade para os sistemas de nitrificação no lixiviado do aterro e o fato de ser responsável pela eutrofização de sistemas aquáticos. Além disso, a presença de HClO e cloraminas apresentaram efeitos saneantes benéficos (ainda que pequeno), tal como evidenciado pela redução de cerca de 84% na contagem mesofílica (ver Tabela 6). Enquanto HClO é considerado um forte agente desinfetante, as cloraminas têm um efeito germicida.

Para efeito de ilustração, a Figura 11 mostra a fotografia da evolução do tratamento do chorume após os processos de coagulação e eletrólise. Estas imagens corroboram com os resultados apresentados quanto à turbidez e cor removidos nos processos e mostrados nas Tabelas 4 e 6.



Figura 11: Fotografias do lixiviado após o tratamento por (a) coagulação química (dosagem de sulfato de alumínio = 20 mL/L e pH 6,0) e (b) eletrólise (50 mA/cm² por 90 min seguido por 25 mA/cm² por 90 min).

Considerações finais

A partir do disposto na Resolução CONAMA nº 430, o efluente tratado pela combinação dos métodos de coagulação e eletroquímico atende os parâmetros de temperatura, ausência de materiais flutuantes, concentração máxima de Cu^{2+} e DBO determinados por essa legislação. Entretanto, o descarte do efluente diretamente em corpos hídricos deveria apenas passar por ajuste de pH, visto que a legislação estabelece o limite de pH entre 5 e 9 (ao final do processo o pH medido era de 3,0).

A viabilidade de aplicação prática de processos eletroquímicos é, por vezes, questionada devido ao alto custo energético demandado por este método. Entretanto, o sistema eletroquímico desenvolvido mostrou que, em todas as condições de programação de corrente trabalhadas para o tratamento do chorume os consumos energéticos são no mínimo razoáveis para aplicações reais, especialmente tratando-se de um resíduo tão complexo e difícil de ser degradado por métodos convencionais, como é o lixiviado de aterro. O uso da melhor condição do processo por meio da redução da intensidade de corrente limite aplicada ao longo do tempo, levou a reduções significativas no consumo energético do processo, sendo valor estimado (na melhor condição) necessário para remover a carga orgânica do efluente foi de 39,8 kWh/kg_{DQO} (ou ~ R\$30/m³ de efluente tratado).

Outro fator importante está relacionado à eficiência da condição (b) escolhida, visto que mesmo com a redução da intensidade de corrente os parâmetros obtidos foram bem próximos àqueles obtidos na condição (a). Esta semelhança confirma que, mesmo com a redução no valor da densidade de corrente aplicada, o sistema continua operando majoritariamente por transporte de massa, condição importante para a completa mineralização dos compostos orgânicos.

Além das contribuições científicas relacionadas ao desenvolvimento de um novo método para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, considera-se que este trabalho pode resultar em boa repercussão no âmbito socioambiental, principalmente considerando-se que o município de Catalão GO não possuía nenhuma informação acerca da composição do efluente produzido no aterro sanitário municipal. Com base nas informações obtidas, torna-se evidente que o método de tratamento do lixiviado utilizado atualmente pelo município (tratamento biológico) precisa ser revisto devido a sua baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, abrindo assim espaço para implantação de novas estações de tratamento de efluente utilizem métodos mais

eficientes, tal como pela rota alternativa proposta, descrita e devidamente discutida neste trabalho.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que o tratamento do lixiviado bruto de aterro sanitário de Catalão-GO exclusivamente via coagulação (sulfato de alumínio) melhorou significativamente a qualidade e aparência do lixiviado tratado. No entanto, o efluente resultante ainda exigia tratamentos adicionais para reduzir os efeitos potencialmente tóxicos de seu descarte direto ao meio ambiente. Por outro lado, a combinação do método de coagulação química com o eletroquímico utilizando eletrodo de DDB resultou em um efluente cuja qualidade foi adequada para tratamentos convencionais usados em plantas de tratamento de esgoto.

Considerando as condições iniciais do chorume bruto, o processo combinado foi capaz de eliminar parâmetros como cor, turbidez e nitrogênio amoniacal e degradar mais de 90% de toda a matéria orgânica. Os resultados da análise microbiológica indicaram que o processo combinado desempenhou um importante papel saneante principalmente em relação à contagem de mesófilos, por exemplo, que foi reduzida em cerca de doze ordens de magnitude.

Portanto, os resultados alcançados neste trabalho representam uma importante contribuição para minimizar o impacto ambiental causado por um tipo extremamente complexo de efluente, propondo solução alternativa que combina uma técnica convencional (coagulação-floculação) com um processo tecnológico (eletroquímico). Além disso, os resultados agregam conhecimentos científicos sobre a natureza e caracterização deste efluente bem como sobre os mecanismos pelos quais o processo ocorre e que permitem a proposição de estratégias tanto para a resolução como para a otimização de procedimentos relacionados à área de tratamento de efluentes.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. S.; KOAKOSKI, G.; FERREIRA, D.; OLIVEIRA, T. A.; ROSA, J. G. S.; GUSSO, D.; GIACOMINI, A. C. V.; PIATO, A. L.; BARCELLOS, L. J.G. “Diazepam and Fluoxetine Decrease the Stress Response in Zebrafish”. *Plos ONE*, 9, (7): 1-5, 2014.

ABRELPE. Panorama do Resíduos Sólidos no Brasil. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2017.pdf>>. Acessado em: 19/01/2019.

ALFARO, M. A. Q., FERRO, S., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., & VONG, Y. M. “Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2): 227–236, 2006.

AMOKRANE, A., COMEL, C. & VERON, J. “Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation”. *Water Res.* 31(11): 2775- 2782, 1997.

AMOR, C.; DE TORREZ-SOCÍAS, E.; PERES, J.A.; MALDONADO, M.I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M.S. “Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes.” *J. Hazard. Mater.*, 286: 261-268, 2015.

ANA – Agência Nacional de Águas. Disponível em: <www.ana.gov.br/> Acesso em 11/10/2018.

ANA - Agência Nacional de Águas. Material: Fatos e Tendências – água, Brasília, 2009. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao_2.pdf> Acesso em 11/10/2018.

ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. “Study of the effect of precursor salts on the electrocatalytic properties of Ti-SnO₂/Sb electrodes prepared by thermal decomposition”. *Quim. Nova*, 27: 866-872 2004.

ANGLADA, A., URTIAGA, A., ORTIZ, I., MANTZAVINOS, D., DIAMADOPOULOS, E. “Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by products”. *Water Res.*, 45: 828-838, 2011.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. “Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84: 1747-1755, 2009.

ANGLADA, A.; ORTIZ, D.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. “Electrochemical oxidation of landfill leachates at pilot scale: evaluation of energy needs”. *Water Sci. Technol.*, 61: 2211-2217, 2010.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. “Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate”. *J. Hazard. Mater.*, 181: 729-735, 2010.

AQUINO, J.M.; PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. “Combined coagulation and electrochemical process to treat and detoxify a real textile effluent”. *Water Air Soil Poll.*, 227: 266-277, 2016.

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

AZIZ, S. Q.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M. S.; BASHIR, M.J.K. “Landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) process: Optimization by response surface methodology”. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 404–413, 2011.

BARBOSA, A.D.; SILVA, L.F.; DE PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L.; ANDRADE, L.S. “Combined use of coagulation (*M. oleifera*) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal”. *Water Res.*, 145: 153-161, 2018.

BASHIR, M.J.K.; AZIZ, H. A.; AZIZ, S.Q.; ABU AMR, S. S. “An overview of electro-oxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment”. *Desalin. Water Treat.*, 51: 2170-2184, 2013.

BEEDE, D.N., BLOOM, D.E. “Economics of the Generation and Management of Municipal Solid Waste”. National Bureau of Economics Research (NBER), 97, Cambridge, United Kingdom, 1995

BENÍTEZ, S.O.; LOZANO, J.L.B. "The municipal solid waste cycle in Mexico: final disposal". *Resour. Conserv. Recycl.*, 39: 239–250, 2003.

BESEN, G. R. et al. "Resíduos sólidos: vulnerabilidades e perspectivas". In: SALDIVA P. et al. "Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles". São Paulo: Ex Libris, 2010.

BHATTI, Z.A., MAAHMOOD, Q., RAJA, I.A. "Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the concentration gradient of amendments". *Journal Chem.Soc. Pak.* 41: 665-673, 2009.

BLACK & VEATCH CORPORATION. "White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants". 5th Edition, Wiley, New Jersey, 2010, pp. 68-161.

BONDY, S.C. "Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration." *Neurotoxicology*, 52: 222-229, 2016.

BORBA, S. M. P. "Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudo de caso". Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. "Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos". In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). "Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte". Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294, 2003.

CABEZA, A.; PRIMO, O.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. "Definition of a clean process for the treatment of landfill leachates integration of electro-oxidation and íon Exchange". *Technologies Sep. Sci. Technol.*, 42: 1585-1596, 2007.

CABEZA, A.; PRIMO, O.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. "Electrochemical treatment of landfill leachates using a BBD anode". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 1439-1446, 2007.

CAMACHO, F.P.; SOUSA, V.S.; BERGAMASCO, R.; TEIXEIRA, M.R. "The use of Moringa oleifera as a natural coagulant in surface water treatment". *Chem. Eng. J.* 313: 226-237, 2017.

CAÑIZARES, P.; DÍAZ, M.; DOMÍNGUEZ, J. A.; LOBATO, J.; RODRIGO, M.A. "Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80: 565-573, 2005.

CHENG, C.Y.; KELSSAL, G.H. *J. Appl. Electrochem.*, 37: 1203-1217, 2007.

CHIANESE, A.; RANAURO, R.; VERDONE, N. "Treatment of landfill leachate by reverse osmosis". *Water Res.*, 33: 647-652, 1999.

CHYS, M., OLOIBIRI, V.A., AUDENAERT, W.T.M., DEMEESTERE, K., HULLE, S.W.H.V. "Ozonation of biologically treated landfill leachate: efficiency and insights in organic conversions". *Chem. Eng. J.*, 277: 104–111, 2015.

CLARK, M.M.; SRIVASTAVA, R.M. "Mixing and Aluminum Precipitation". *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2181-2189, 1993.

COMNINELLIS, Ch.; DE BATTISTI, A.; J. "Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution". *Chim. Phys.*, 93: 673-679, 1996.

COMNINELLIS, Ch. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment". *Electrochim. Acta*, 39: 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Eletrochim. Acta*, 39: 1857-1862, 1994.

COMSTOCK, S.E.H.; BOYER, T.H.; GRAF, K.C.; TOWNSEND, T.G. "Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability". *Chemosphere*, 81: 976-983, 2010.

COUTO, A.B.; PEREIRA, C.F.; FERREIRA, N.G. "Nitrate Electrochemical Reduction Using Modified Boron- Doped Diamond Electrode from Copper Electroless". *Journal of Materials Science Research and Reviews*, 1(4): 1-14, 2018.

DE AMORIM, K.P., ROMUALDO, L.L., ANDRADE, L.S. "Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: performance, kinetics and reaction pathway". *Sep. Purif. Technol.* 120: 319-327, 2013.

DE AMORIM, K.P., ROMUALDO, L.L., ANDRADE, L.S. "Performance and kineticmechanistic aspects in the electrochemical degradation of sulfadiazine on boron-doped diamond electrode". *J. Braz. Chem. Soc.* 25: 1484-1492, 2014.

Del Moro, G.; Prieto-Rodríguez, L.; De Sanctis, M.; Di Iaconi, C.; Malato, S.; Mascolo, G. “Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter”. *Chemical Engineering Journal*, 288: 87–98, 2016.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. “Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment”. *Waste Manag.*, 27: 380–388, 2007.

DENG, Y.; FENG, C.; CHEN, N.; HU, W.; KUANG, P.; LIU, H.; HU, Z.; LI, R. “Research on the treatment of biologically treated landfill leachate by joint electrochemical system”. *Waste Manag.*, 82: 177–187, 2018.

DENG, Y.; MUNIZ, E. R.; MA, X. “Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate”. *Waste Manag. Res.*, 30 (11): 12-19, 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. “Métodos e técnicas de tratamento de água”. 2ª. Ed, vol. 01. São Carlos: RiMa, 2005. 792p.

DOJKGRAAF, E.; VOLLEBERGH, H.R.J. “Burn or bury? A social cost comparison of final waste disposal methods”. *Ecol. Econ.*, 50: 233-247, 2004.

DOS SANTOS, A.J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. “Use of Pt and Boron-Doped Diamond Anodes in the Electrochemical Advanced Oxidation of Ponceau SS Diazo Dye in Acidic Sulfate Medium”. *Chemelectrochem*, 5: 685-693, 2018.

EL-FADEL, M.; ALAYLI, B.; BOU-ZEID, E. “Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content”. *Waste Manag.*, 22: 269-282, 2002.

FERNANDES, A.; LABIADH, L.; CIRÍACO, L.; PACHECO, M.J.; GADRI, A.; AMMAR, S.; LOPES, A. “Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: evaluation of operational parameters”. *Chemosphere*, 184:1223–1229, 2017.

FERNANDES, A.; PACHECO, M.J.; CIR “Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future”. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177:183–200, 2015.

FERNANDES, A.; PACHECO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. “Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode”. *J. Hazard. Mater.*, 199: 82-87, 2012.

FERNANDES, A.; AFONSO, N.; COELHO, J.; PACHECO, M.J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. “Chemical and Electrochemical Combined Processes to Treat Sanitary Landfill Leachates”. *Port. Electrochim. Acta*, 33: 241-248, 2015.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. “An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process.” *J. Hazard. Mater.*, 171: 54–60, 2009.

GARCÍA-SEGURA, S.; OCON, J.D.; CHONG, M.N. “Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents – a review”. *Process Saf. Environ.*, 113:48-67, 2018.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. “Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status development”. *Chem. Eng. J.*, 285: 264-275, 2015.

HE, Y.; LIN, H; GUO Z; ZHANG, W; LI, H.; HUANG, W. “Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants”. *Sep. Pur. Technol.*, 212: 802-821, 2019.

INAM-UL-HAQUE, M.T. “Electrochemical reduction of nitrate: a review.” *J. Chem. Soc. Pakistan*, 32: 396-418, 2010.

JACOBI, P.R.; RIZPAH BE, G. “Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade”. *Estudos avançados*, 25 (71): 135-158, 2011.

JEPSON, P.D.; LAW, R.J. “Persistent pollutants, persistent threats”. *Science*, 352: 1388-1389, 2016.

KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. “Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment”. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 7-16, 2008.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B.D.; OELGEMOLLER, M.J. M. “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review”. *Environ. Manag.*, 219: 189-207, 2018.

KARAK, T.; BHAGAT, R.M.; BHATTACHARYYA, P. "Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario". *Sci. and Technol.*, 42: 1509-1630, 2012.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M.B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V. G.; GOMES, V.H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E.Y.; KURODA, E.K. "Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado". *Eng Sanit Ambient*, 19(3): 235-244, 2014.

KENNEDY, K.J.; LENTZ, E.M. "Treatment of landfill leachate using sequencing batch and continuous flow upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors". *Water Res.*, 34: 3640-3656, 2000.

KHERADMAND, S.; KARIMI-JASHNI, A.; SARTAJ, M. "Treatment of municipal landfill leachate using a combined anaerobic digester and activated sludge system". *Waste Management*, 30(6): 1025-1031, 2010.

KUANG, P.; NATSUI, K; EINAGA, Y. "Comparison of performance between boron-doped diamond and copper electrodes for selective nitrogen gas formation by the electrochemical reduction of nitrate". *Chemosphere*, 210: 524-230, 2018.

KURT, U.; AVSAR, Y.; GONULLU, M.T. "Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types". *Chemosphere*, 64: 1536-1540, 2006.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters". *Proc. Saf. Environ.*, 92: 489-508, 2014.

LEMA, J., MENDEZ, R., BLAZQUEZ, R. "Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review". *Water Air Soil Pollut*, 40: 223-250, 1998.

LÉVY-CLÉMENT, C.; NDAO, N. A.; KATTY, A.; BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; COMNINELLIS, C.; FUJISHIMA, A. "Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated 468 wastewater". *Diamond Relat. Mater.* 12: 606–612, 2003.

LI, W.; HUA, T.; ZHOU, Q.; ZHANG, S.; LI, F. "Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption". *Desalination*, 264: 56-62, 2010.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos da qualidade e tratamento de água*. 3ª. ed. Campinas – SP: Editora Átomo, 2010. 494p.

LI, X.Z.; ZHAO, Q.L. "Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment". *Chemosphere*, 44: 37-43, 2001.

LONG, Y.; XU, J.; SHEN, D.; DU, Y.; FENG, H. "Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation". *Chemosphere*, 167: 512-519, 2017.

MANDAL, P.; DUBEY, B.K.; GUPTA, A.K. "Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope". *Waste Manag.*, 69: 250-273, 2017.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A; QUIROZ, M.A.; COMINELLIS, C.; FERROA, S.; DE BATTISTIA, A. "Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes". *Electrochimica Acta* 50: 949-956, 2004.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A; ANDRADE, L.S. "Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances". *Quim. Nova*, 34: 850-858, 2011.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A.; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A. "Tertiary treatment of landfill leachates by adsorption". *Waste Manag. Res.*, 27: 527-533, 2009.

MORÃO, A.; LOPES, A.; DE AMORIM, P.T.M. & GONÇALVES, C.I. "Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment". *Acta Electrochim.*, 49 (9-10): 1587-1595, 2004.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. "Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters". *Appl. Catal. B Environ*, 202: 217-261, 2017.

MULLER, G.T.; GIACOBBO, A.; CHIARAMONTE, E.A.S.; RODRIGUES, M.A.S.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A.M. "The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process". *Waste Manag.*, 36: 177-183, 2015.

NIDHEESH, P.V.; ZHOU, M.H.; OTURAN, M.A. "An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes". *Chemosphere*, 197: 210- 227, 2018.

OCHIAI, T.; IIZUKA, Y.; NAKATA, K.; MURAKAMI, T.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A.; KOIDE, Y.; MORITO, Y. "Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode". *Diam. Relat. Mater.*, 20: 64-67, 2011.

OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1981. 226 p.

OLIVEIRA, L. F.; SILVA, S.M.C.P.; MARTINEZ, C.B.R. "Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asian clam *Corbicula fluminea* via biomarkers". *Ecotox. Environ. Safe.*, 103: 17-23, 2014.

OLIVEIRA, M.S.; SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D.; ROMUALDO, L.L.; SADOYAMA, G.; ANDRADE, L.S. "Landfill Leachate Treatment by Combining Coagulation and Advanced Electrochemical Oxidation Techniques". *Chemelectrochem*, 6(5): 1427-1433, 2019.

OUMAR, D., PATRICK, D.; GERARDO, B.; RINO, D.; SALAH IHSEN, B. "Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate." *J. Environ. Manag.*, 181: 477-483, 2016.

OTURAN, N.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; ZHANG, H.; MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H.; LE MENACH, K.; OTURAN, M.A. "Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes". *Environ. Sci. Technol.*, 49: 12187-12196, 2015.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P.-A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, CH. "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-

doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area”. *Electrochem Commun.*, 3: 336-339, 2001.

PANIZZA, M.; MARTINEZ-HUITLE, C.A. “Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate—Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode”. *Chemosphere*, 90: 1455-1460, 2013.

PASTORE, C.; BARCA, E.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C.; LOOS, M.; SINGER, H.P.; MASCOLO, G. “Comparison of different types of landfill leachate treatment by employment of nontarget screening to identify residual refractory organics and principal component analysis”. *Sci. Total Environ*, 635: 984-994, 2018.

PAPASTAVROU, C.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. “A comparative treatment of stabilized landfill leachate: coagulation and activated carbon adsorption vs. electrochemical oxidation”. *Environ. Technol.*, 30: 1547-1553, 2009.

PAULA, H. M.; ILHA, M. S. O. ; ANDRADE, L. S. “Concrete Plant Wastewater Treatment Process By Coagulation Combining Aluminum Sulfate And Moringa Oleifera Powder”. *J. Clean. Prod.*, 76:125-130, 2014.

PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. “Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode”. *Chem. Eng. J.*, 198: 282-288, 2012.

PÉREZ, G.; SAIZ, J.; IBAÑEZ, R.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. “Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates”. *Water Res.*, 46: 2579-2590, 2012.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. “Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review”. *Chem. Eng. J.*, 297: 229-255, 2016.

POLCARO, A.M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RUIZ, J.R. “Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides”. *J. Appl. Electrochem.*, 39: 2083-2092, 2009.

RAMÍREZ, C.; SALDAÑA, A.; HERNÁNDEZ, B.; ACERO, R.; GUERRA, R.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M.

Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology". *J. Ind. Eng. Chem.*, 19: 571-579, 2013.

REUBEN, C.; GALUN, E.; COHEN, H.; TENNE, R.; KALISH, R.; MURAKI, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; BUTLER, J.M.; LÉVY-CLÉMENT, C. "Efficient reduction of nitrite and nitrate to ammonia using thin-film B-doped diamond electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 396: 233-239, 1995.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. "Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: Case of landfill leachate". *Desalination*, 249: 72-82, 2009.

RENOU, S.; GIVAUDAN J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. "Landfill leachate treatment: Review and opportunity". *J. Hazard. Mater.*, 150 (3): 468-493, 2008.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. "Overview of flotation as a wastewater treatment technique". *Miner. Eng.*, 15: 139-155, 2002.

SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. "Recent developments of electro-oxidation in water treatment—a review". *J. Electroanal. Chem.*, 754: 46-56, 2015.

SHIMAMUNE, T.; NAKAJIMA, Y.; KAWAGUCHI, Y. "Seawater electrolysis apparatus". U.S. Patent 6113773, 1998.

SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D; DE PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L.; SADOYAMA, G.; ANDRADE, L.S. "Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: proposals for disposal and/or reuse of treated water". *Water Res.*, 101: 467-475, 2016.

SILVA, V.M. "Degradação da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada". 2016. Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SOUTO, G.D.B. "Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arrastem com ar ("stripping")". 2009. Tese de

Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

SRUTHI1, T.; GANDHIMATHI1, R.; RAMESH1, S. T.; NIDHEESH, P. V. “Stabilized Landfill Leachate Treatment using Heterogeneous Fenton and ElectroFenton Processes”. *Chemosphere*, 210: 38-43, 2018.

STOHS, S.J.; HARTMAN, M.J. “Review of the Safety and Efficacy of Moringa oleifera”. *Phytother. Res.*, 29: 796-804, 2015.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. “Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates”. *Chemosphere*, 53(7): 737-744, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; STENSEL, H.D.; TSUCHIHASHI, R., BURTON, F.; ABU-ORF, M.; BOWDEN, G.; PFRANG, W. “Tratamento de efluentes e recuperação de recursos”. *Metcalf Eddy*; tradução: Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: McGraw Hill, 2016. 1980p.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. “Handbook of solid waste management”, 2nd Edition, McGraw-Hill, 2002, pp. 1.1-1.27.

UMAR, M.; AZIZ, H.A.; YUSOFF, M.S. “Variability of Parameters Involved in Leachate Pollution Index and Determination of LPI from Four Landfills in Malaysia”. *Int. J. Chem. Eng.*, 2010: 1-6, 2010.

URTIAGA, A.; RUEDA, A.; ANGLADA, A.; ORTIZ, I. “Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale”. *J. Hazard. Mater.*, 166: 1530-1534, 2009

VALLEJO, M.; SAN ROMÁN, M.F.; IRABIEN, A.; ORTIZ, I. “Comparative study of the destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during Fenton and electrochemical oxidation of landfill leachates”. *Chemosphere*, 90: 132-138, 2013.

VILAR, V.J.P.; SILVA, T.F.C.V.; SANTOS, M.A.N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. “Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the preoxidation of leachates from a sanitary landfill.” *Solar Energy*, 86(11): 3301-3315, 2012.

YE, Z., ZHANG, H., YANG, L., WU, L., QIAN, Y., GENG, J., CHEN, M. “Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate”. *J. Hazard. Mater.* 319: 51-60, 2016.

ZHAO, G.H.; PANG, Y.N.; LIU, L.; GAO, J.X.; LV, B.Y. J. “Highly Efficient and Energy-SavingSectional Treatment of Landfill Leachate with a Synergistic System of Biochemical Treatment and Eletrochemical Oxidation on a Boron-Doped Diamond Electrode”. *J. Hazard. Mater.*, 179: 1078-1083, 2010.

ZHOU, B.; YU, Z.; WEI, Q.; LONG, H.Y.; XIE, Y.; WANG, Y. “Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode”. *Appl. Surf. Sci.*, 377: 406-415, 2016.