

Ozonização como tratamento de lixiviado de aterro sanitário: um estudo de revisão

Ozonation as a landfill leachate treatment: a review

DOI: 10.34188/bjaerv4n3-048

Recebimento dos originais: 04/03/2021

Aceitação para publicação: 30/06/2021

Ana Paula Jambers Scandelai

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química
Endereço: Avenida Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá – PR, Brasil
E-mail: paulascandelai@hotmail.com

Danielly Cruz Campos Martins

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química
Endereço: Avenida Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá – PR, Brasil
E-mail: daniellyccampos@gmail.com

Renan Souza de Syllos

Engenheiro Químico pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química
Endereço: Avenida Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá – PR, Brasil
E-mail: renansyllos@outlook.com

Célia Regina Granhen Tavares

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituição: Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química
Endereço: Avenida Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá – PR, Brasil
E-mail: celiagranhen@gmail.com

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário, formado pela decomposição de resíduos sólidos, possui alta complexidade e variabilidade e é composto por diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, incluindo aquelas de difícil degradação. Tais características evidenciam a necessidade de seu tratamento antes do seu lançamento em corpos hídricos. Nesse contexto, diversos métodos de tratamento, isolados e combinados, têm sido testados para a degradação de lixiviados, como a ozonização, um dos processos oxidativos avançados (POA). A ozonização, além de ser considerada uma técnica limpa, por não gerar subproduto sólido (lodo), se destaca por promover a oxidação completa dos poluentes orgânicos presentes nos lixiviados ou ocasionar o aumento de sua biodegradabilidade, melhorando a eficiência de processos subsequentes. Diante do grande potencial da ozonização, este estudo objetivou realizar uma investigação sobre as características do ozônio, a sua aplicabilidade e eficiência na degradação de lixiviados de aterros sanitários. Os resultados obtidos pelos estudos avaliados foram consideravelmente bons, em termos de remoção de matéria orgânica e de outros poluentes. Quando combinada com outros processos, a redução dos poluentes pela ozonização foi ainda mais elevada, confirmando que sua associação com outros processos

subsequentes, em geral convencionais, contribui para a obtenção de um efluente final de elevada qualidade.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados; Ozônio; Remoção de matéria orgânica.

ABSTRACT

Landfill leachate, which is formed by the decomposition of solid waste, has a high complexity and variability and is composed of several organic and inorganic substances, including some difficult to degrade. Such characteristics highlight the need for its treatment before being released into water bodies. In this context, several treatment methods, isolated and combined, have been tested for the degradation of leachates, such as ozonation, one of the advanced oxidative processes (AOP). Ozonation, besides being considered a clean technique, as it does not generate a solid by-product (sludge), also stands out for promoting the complete oxidation of organic pollutants present in the leachate or increasing its biodegradability, improving the efficiency of the subsequent processes. Given the great potential of ozonation, this study aimed to carry out an investigation into the characteristics of ozone, its applicability and efficiency in the degradation of landfill leachate. The results obtained by the evaluated studies were considerably good, in terms of the removal of organic matter and other pollutants. When combined with other processes, the reduction of pollutants by ozonation increased, confirming that its association with other subsequent processes, generally the conventional, contributes to obtaining a high quality final effluent.

Keywords: Advanced Oxidative Processes; Ozone; Organic Matter Removal.

1 INTRODUÇÃO

O lixiviado é formado pela degradação física, química e biológica dos resíduos sólidos presentes nos aterros, em associação com as águas pluviais que infiltram na massa de resíduo disposto no local. Esse efluente é em um líquido de elevada coloração e turbidez e, devido à presença de ácidos orgânicos, apresenta forte odor. É composto, também, por diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo aqueles refratários à biodegradação, como substâncias húmicas e amônia (WICHITSATHIAN et al., 2004; SILVA et al., 2013).

Devido às altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos (nas formas dissolvidas e coloidais) e à sua capacidade de poluir as águas superficiais e subterrâneas, o lixiviado é um dos principais problemas inerentes à degradação dos resíduos nos aterros. Dessa forma, o seu tratamento é de extrema importância para a proteção ambiental e garantia de melhores condições sanitárias para a população (MORAVIA, 2010).

O tratamento convencional dos lixiviados ocorre por métodos: (i) biológicos (aeróbios e anaeróbios), como lodos ativados, lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbios, ou (ii) físico-químicos, como oxidação química, adsorção, evaporação, coagulação-floculação-sedimentação, flotação-sedimentação e, para poluentes específicos, precipitação química e remoção por arraste de ar.

Comumente as técnicas de tratamento biológico são as mais empregadas, em função do seu baixo custo e simplicidade de operação. No entanto, estes são eficientes apenas para a degradação de lixiviados que apresentam elevada concentração de material biodegradável, relação de demanda bioquímica de oxigênio (DQO) e demanda química de oxigênio (DBO) alta ($DBO/DQO > 0,5$) e baixa concentração de nitrogênio amoniacal, que são característicos de lixiviados mais novos (MARTTINEN et al., 2002; RENOUE et al., 2008). Os métodos físico-químicos, por sua vez, têm sido sugeridos para tratamento de lixiviados antigos e diluídos, os quais tipicamente apresentam baixa biodegradabilidade e elevada concentração de amônia e que necessitam de tratamento mais efetivo para a redução de compostos recalcitrantes (MARTTINEN et al., 2002; RENOUE et al., 2008).

De acordo com Moravia (2010), geralmente não há uma tecnologia isolada capaz de tratar eficientemente efluentes com elevada carga orgânica recalcitrante, como são os lixiviados. Em função do baixo desempenho dos processos convencionais para o tratamento de lixiviados, processos alternativos têm sido investigados. Dentre eles, os processos oxidativos avançados (POA), como a ozonização, têm se destacado devido à produção de radicais altamente reativos e com alto poder de oxidação.

Os POA são considerados tecnologias limpas e de alta eficiência para remoção de substâncias orgânicas de difícil degradação. Representam uma técnica promissora no tratamento de lixiviado, visto que têm maior capacidade de oxidação de compostos orgânicos que outros processos, como, por exemplo, os biológicos. Além disso, são aplicáveis a uma variedade de efluentes, podem destruir efetivamente os poluentes orgânicos e não simplesmente transferi-los de fase e não geram subprodutos sólidos, como lodo.

Diante desse contexto, este estudo de revisão visou investigar e discutir as pesquisas de aplicação da ozonização para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Para tanto, foram pesquisados e analisados os principais artigos científicos, teses e monografias inerentes ao tema.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os POA são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes que possuem compostos refratários, como os lixiviados, por mineralizar completamente os compostos orgânicos refratários, os quais são transformados em CO_2 , H_2O e íons, ou em substâncias orgânicas mais biodegradáveis (BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Devido à produção de radicais oxidantes altamente reativos, como os radicais hidroxil ($\bullet OH$), os POA são mais eficazes que processos de oxidação química tradicional (WANG; SMITH;

GAMAL EL-DIN, 2003; BILA et al., 2005). Esses radicais $\bullet\text{OH}$ possuem potencial de oxidação (E°) de 2,80 V, valor este superior aos dos oxidantes comumente utilizados, tais como ozônio (O_3), dióxido de cloro (ClO_2) e cloro (Cl), cujos E° são de 2,07 V, 1,57 V e 1,36 V, respectivamente. Por esse motivo, quanto mais eficientemente os radicais $\bullet\text{OH}$ forem gerados, maior será o poder oxidativo do sistema (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008).

Os POA podem ser classificados como homogêneos, quando envolvem reações homogêneas utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) ou luz ultravioleta (UV) ou como heterogêneos, quando envolvem reações heterogêneas com uso de óxidos ou metais, como o dióxido de titânio (TiO_2). Os principais POA são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Processos Oxidativos Avançados.

Processos	Homogêneo	Heterogêneo
Fotoquímico	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Sc}^{**}/\text{O}_3/\text{UV}$
	Foto-fenton	$\text{Sc}^{**}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	O_3/UV	Sc^{**}/UV
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Não fotoquímico	O_3/OH^-	$\text{O}_3/\text{Sc}^{**}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)	
	O_3/Sc^*	

Fonte: Adaptado de Bila; Azevedo e Dezotti (2008).

Notas: Sc^* = semiconductor/catalisador líquido e Sc^{**} semiconductor/catalisador sólido (TiO_2 , ZnO , entre outros).

Apesar de os POA serem muito aplicados ao tratamento de lixiviados, nenhum deles é universalmente aplicável ou altamente eficaz para o tratamento destes efluentes (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). Contudo, dentre os POA individuais, a ozonização é uma das técnicas mais difundidas para este efluente, pois promove remoções de DQO, DBO, cor, odor e turbidez e aumenta o teor de oxigênio dissolvido (SILVA, 2002).

2.2 OZONIZAÇÃO

2.2.1 Propriedades e geração do ozônio (O_3)

O O_3 é um gás instável, altamente energético, de cor azulada e odor característico. É 1,5 vezes mais denso que o oxigênio (O_2), 1,7 vezes mais denso que o ar e 14 a 20 vezes mais solúvel em água que o O_2 (LAPOLLI et al., 2003; SOARES, 2007). De acordo com Jung e Choi (2006), devido à sua característica eletrofílica, o O_3 apresenta maior reatividade em superfícies carregadas negativamente do que naquelas de cargas positivas ou nulas.

O O_3 é também um forte agente oxidante que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos. Sua geração deve ser realizada *in loco* uma vez que, devido à sua instabilidade, sua

decomposição em oxigênio elementar ocorre em curto espaço de tempo após a sua geração (LAPOLLI et al., 2003). Sua produção pode ser a partir do ar, do O₂ puro e da água altamente pura, por meio de diferentes métodos. Porém, a técnica mais empregada é a de descarga corona, baseada na aplicação de uma voltagem elétrica alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de oxigênio puro ou ar. A eletricidade aplicada fornece energia suficiente aos elétrons para que estes rompam as duplas ligações da molécula de O₂, gerando dois átomos de oxigênio que, por sua vez, reagem com outra molécula de O₂ para formar as moléculas de O₃ (SILVA, 2008), como apresentado nas reações 1 e 2.



Nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes, normalmente o O₃ tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados, como alquenos, alquinos e anéis aromáticos, sendo um clássico reagente utilizado para quebrar ligações duplas C=C (PEIXOTO, 2008).

A degradação de compostos orgânicos pelo O₃ pode ocorrer por mecanismo de reação direta ou indireta. Na reação direta, o ozônio molecular (O₃), altamente seletivo, reage diretamente com os poluentes e tendem a ser favorecidas em soluções com pH ácido. Por outro lado, na reação indireta, ocorre a decomposição do O₃ em radicais livres, como o radical •OH (FREIRE et al., 2000; LAPOLLI et al., 2003) e são favorecidas nas situações de pH alcalino, incidência de luz UV, altas temperaturas e presença de catalisadores (SILVA, 2002; WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003). Dentre as duas, a reação direta é menos eficiente, uma vez que o O₃ é mais seletivo e possui menor potencial de oxidação que o •OH (FREIRE et al., 2000; LAPOLLI et al., 2003).

As reações via O₃ em meio ácido são atribuídas, normalmente, a compostos que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos, como os grupos hidroxil (OH), metil (CH₃) e metóxi (OCH₃), e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Essas reações, geralmente, resultam em menores taxas de remoção de carga orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação em meio alcalino.

Embora a reação indireta seja mais energética, nem sempre as remoções de matéria orgânica são satisfatórias, devido à presença de inúmeros compostos sequestradores do radical •OH e, conseqüentemente, inibidores do processo. Dentre eles, podem ser destacados as substâncias húmicas e os íons bicarbonato (HCO₃⁻), carbonato (CO₃²⁻) e acetato (CH₃COO⁻), os quais contribuem para a diminuição da eficiência do processo (ASSALIN; DURÁN, 2007).

2.2.2 Ozonização de lixiviados de aterros sanitários

Segundo Máximo (2007), os processos baseados em O_3 apresentam excelentes resultados para tratamento de substâncias coloridas, principalmente devido ao seu ataque direto ao grupo cromóforo. Apesar de a mineralização (oxidação total) dos compostos orgânicos não ser relatada, em muitos casos, o O_3 se destaca pela sua alta reatividade com compostos refratários ao tratamento biológico e pela alta eficiência na remoção de cor, odor, amônia e patógenos de águas residuais (FLECK, 2003).

Segundo Kurniawan, Lo e Chan (2006), em lixiviados com concentrações de DQO entre 560 e 8894 mg L⁻¹, a ozonização promove remoções que variam entre 40 e 89%. A eficiência de remoção de matéria orgânica por ozonização é influenciada por diversos fatores, como tempo de tratamento, contato gás-líquido, concentração de O_3 produzida pelo gerador, transferência de massa do O_3 da fase gás para a fase líquida (relacionada com os difusores de gás), geometria da câmara de contato, dose de O_3 aplicada e características do efluente, como concentração de sólidos suspensos e de carbono orgânico e, principalmente, pH, por sua influência direta na decomposição do O_3 em outras espécies (ASSALIN; DURÁN, 2007; BILA; AZEVEDO; DEZOTTI, 2008). Souza (2005) relata que o tempo de contato deve ser o suficiente para que ocorra a reação entre o O_3 e o efluente e a dose aplicada deve ser suficiente para reagir com as substâncias inorgânicas e orgânicas, bem como inativar os microrganismos presentes no meio.

As limitações da ozonização são seus custos de implantação e operação, em função do alto consumo de eletricidade para geração do O_3 , e do baixo aproveitamento do O_3 gerado, devido à perda de O_3 gasoso não reagido (WANG; SMITH; GAMAL EL-DIN, 2003). Apesar de suas limitações e em virtude de sua eficiência, têm sido muito utilizados como oxidante e desinfetante em tratamento de águas e efluentes. Os mesmos têm sido aplicados a lixiviados de aterros sanitários com o fim de oxidar os compostos orgânicos biorrecalcitrantes.

Uma medida utilizada para melhorar o desempenho do processo, reduzindo custos de operação, é promover o maior aproveitamento do O_3 gerado pelo aumento na taxa de transferência de massa do mesmo para a o meio líquido a partir do uso de difusores. Isso ocasiona o aumento da área interfacial gás-líquido, o que possibilita reação imediata do O_3 com os poluentes. Além disso, com os avanços tecnológicos, os custos da produção de O_3 têm melhorado consideravelmente, tanto devido à maior eficiência dos geradores, com maior produção de O_3 por unidade de área, quanto pela melhoria das condições de mistura e dos métodos de transferência de O_3 nos reatores, como afirmam Gottschalk, Libra e Saupe (2010).

Gottschalk, Libra e Saupe (2010) afirmam que a ozonização, devido à elevada concentração e natureza complexa do conteúdo orgânico dos lixiviados, geralmente é aplicada em combinação

com outros métodos de tratamento. Pode ser utilizada como pré-tratamento, como processo intermédio, ou como pós-tratamento. Na pré-ozonização, o objetivo principal é a decomposição de moléculas orgânicas grandes, a fim de aumentar a eficácia dos tratamentos seguintes, em especial dos processos biológicos. Já quando utilizado com pós-tratamento, tem como principal objetivo o polimento para remoção de contaminantes que não puderam ser removidos pelos processos anteriormente aplicados.

Na Tabela 2 estão apresentados alguns dos principais estudos de ozonização aplicada a lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 2 – Estudos de ozonização aplicados à lixiviados.

Parâmetros iniciais do lixiviado	Remoções	Dose de O ₃ aplicada	Tempo de tratamento (min)	Referência
pH 8,0-8,5 DQO: 2422-3945 mg L ⁻¹ (a) DBO: 106-195 mg L ⁻¹ COD = 570-1254 mg L ⁻¹ DBO/DQO: 0,03-0,05	DQO: 25-50% COD: 18-40%	3,0 g L ⁻¹	NE	Bila et al. (2005)
pH: 6,9-7,6 DQO: 298-808 mg L ⁻¹ DBO: 8-112 mg L ⁻¹ DBO/DQO: 0,01-0,21 Cor aparente: 480-1430 uC Turbidez: 3-140 FAU Cloretos: 2114-9984 mg L ⁻¹	DQO: 69% Cor aparente: 83% Turbidez: 55% Cloretos: 80%	2,9 g h ⁻¹	120	Bassani (2010)
pH: 3,5 DQO: 743 mg L ⁻¹ COT: 284 mg L ⁻¹ DBO: 10 mg L ⁻¹ DBO/DQO: 0,01	DQO: 23% COT: 14% ABS _{254nm} : 22%	112 mg L ⁻¹	60	Cortez et al. (2010)
pH: 8,1 DQO: 3035-5038 mg L ⁻¹ COT: 439-1602 mg L ⁻¹	DQO: 40%	6 g L ⁻¹	280	Pasqualini (2010)
pH: 6,5-8,1 DQO: 3670-23727 mg L ⁻¹ (a) DBO: 505-3750 mg L ⁻¹ DBO/DQO: 0,04-0,30 Cor: 4480-10800 uC Turbidez: 360-2000 UNT	DQO: 89% Cor: 97% Turbidez: 88%	3,98 g h ⁻¹	120	Pedroso (2012)
pH: 6,9 DQO: 1629 mg L ⁻¹ DBO: 534 mg L ⁻¹ DBO/DQO: 0,33 COD ^(b) : 6285 mg L ⁻¹ Cor aparente: 4340 uC Turbidez: 390 UNT	Cor: 99% Turbidez: 98% DQO: 19% DBO: 97% COD ^(b) : 21%	3,98 g h ⁻¹	90	Scandelai (2015)

Notas: (a) lixiviado pré-tratado por coagulação-floculação; ABS_{254nm} = compostos que absorvem em 254 nm; COD = carbono orgânico dissolvido; COT = carbono orgânico total; DBO = demanda bioquímica de oxigênio; DQO = demanda química de oxigênio; e NE = dado não especificado pelo(s) autor(es).

Bila et al. (2005) propuseram uma sequência de tratamentos para um lixiviado com alta carga orgânica, composta por processos físico-químico, ozonização e biológico. O tratamento por

coagulação-floculação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou remoções de 40% de DQO e 25% de COD (carbono orgânico dissolvido). O tratamento apenas por O_3 conduziu às remoções entre 25 e 50% de DQO e 18 a 40% de COD, após aplicação de $3,0 \text{ g L}^{-1}$ de O_3 . Nas melhores condições utilizadas, as remoções de DQO e COD alcançadas pelos três processos combinados foram de 73 e 63%, respectivamente, utilizando uma dose de $3,0 \text{ g O}_3 \text{ L}^{-1}$. Segundo os autores, o processo biológico não apresentou um bom desempenho e o tratamento primário pelo processo físico-químico reduziu em até três vezes o consumo de O_3 . Além disso, a maior dose de O_3 promoveu as maiores as remoções de DQO e COD obtidas pelos autores.

A eficiência dos processos de coagulação-floculação com tanino e *Moringa oleifera*, radiação UV, coagulação-floculação-radiação UV, e ozonização, para o tratamento do lixiviado do antigo aterro controlado de Maringá-PR foi avaliada por Bassani (2010). A maior remoção de DQO obtida pela autora foi pelo processo de ozonização. Após 2 h de tratamento por O_3 , com dose de $2,9 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, foram removidas 69% de DQO, 83% de cor aparente, 55% de turbidez e 80% de cloretos. Os resultados obtidos pela autora foram bastante promissores, principalmente em relação à DQO.

A fim de aumentar a biodegradabilidade de um lixiviado maduro pré-tratado de Portugal, Cortez et al. (2010) aplicaram a ozonização sob diferentes concentrações de O_3 (63 a $112 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$), tempo de contato (5 a 60 minutos), pH inicial (3,5, 7,0, 9,0 e 11,0) e concentrações de H_2O_2 , para o tratamento por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. As maiores remoções de DQO, carbono orgânico total (COT) e compostos que absorvem UV-vis em 254 nm (23%, 14% e 22%, respectivamente) foram obtidas pela ozonização, utilizando a maior dose de O_3 aplicada. Os autores observaram que o consumo de O_3 e as remoções de DQO e COT aumentaram com a elevação do pH do lixiviado. Este fato pode ser devido à maior decomposição do O_3 em radicais $\bullet\text{OH}$, sob condições de pH alcalino, sendo dominante a oxidação menos seletiva, por meio dos radicais $\bullet\text{OH}$. A eficiência de remoção de compostos que absorvem em 254 nm não foi afetada pelo pH. Porém, o sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou maiores remoções de DQO, COT e de compostos que absorvem em 254 nm (63%, 53% e 42%, respectivamente), nas melhores condições operacionais (60 min de ozonização em pH 7,0, com concentrações de O_3 e H_2O_2 de 112 e 600 mg L^{-1} , respectivamente). Dessa forma, a ozonização contribuiu significativamente na remoção da matéria orgânica recalcitrante e melhora da biodegradabilidade do lixiviado, tornando o processo atrativo como pré-tratamento ao processo biológico.

Pasqualini (2010) avaliou a remoção de DQO e COT de um lixiviado de aterro sanitário, utilizando os POA de O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. A maior remoção de matéria orgânica, avaliada por meio dos parâmetros DQO e COT, foi obtida pela ozonização (40%), enquanto que a cor foi melhor removida pela combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. O autor cita que a alcalinidade, o nitrogênio amoniacal e os

sólidos fixos, componentes presentes em concentrações elevadas no lixiviado, foram os prováveis interferentes na oxidação da matéria orgânica por meio de POA.

Pedroso (2012) avaliou o lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de coagulação-floculação e de ozonização com dose de $3,98 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$. Diferentes doses de coagulantes, naturais e químicos, e faixas de pH foram utilizadas. A remoção máxima de cor e turbidez pelo processo físico-químico foi de 60% e 95%, respectivamente. Quando combinados os processos coagulação-floculação-ozonização, as remoções de cor, turbidez e DQO se elevaram para 96,7%, 88,3% e 89%, respectivamente, confirmando a necessidade do uso de processos combinados para maior degradação de lixiviados.

O lixiviado do mesmo aterro sanitário foi estudado por Scandelai (2015), a fim de avaliar a eficiência da ozonização combinada a catalisadores (O_3/ZnO e O_3/TiO_2). Diversas condições experimentais foram avaliadas, como pH inicial do efluente (1,0 4,0, 7,5 e 11,0), tempo de reação (30, 60, 90 e 120 min) e massa de catalisadores ($0,5$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$). A maior degradação de lixiviado ocorreu pelos processos de O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO com pH inicial sem alteração ($\text{pH} = 6,9$), concentração de catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, 90 min de reação e $3,98 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$. Nessas condições, foram removidas, pelos processos de O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO , respectivamente: 99%, 98% e 99% de cor; 98%, 94% e 95% de turbidez; e menores remoções de DQO, 19% 24% e 33%. A autora atribuiu a menor remoção de DQO à interferência dos sólidos fixos, amônia e alcalinidade, presentes no lixiviado. A amônia é considerada um consumidor de O_3 , para a oxidação a nitrato. Além disso, subprodutos carbonáceos e nitrogenados da ozonização podem ter sido formados e detectados na análise de DQO. Com exceção desse parâmetro, os processos catalíticos, no geral, não promoveram significativa melhoria na degradação do lixiviado, em comparação à ozonização.

Além da eficiência da ozonização na degradação dos poluentes, sobretudo em processos combinados, esse processo é uma alternativa benéfica aos processos de cloração, visto que não há formação de trihalometanos, os quais são compostos cancerígenos (LAPOLLI et al., 2003). Contudo, pouco se sabe sobre a possível formação de subprodutos da ozonização.

De acordo com Assalin e Durán (2007), os principais subprodutos formados nas reações de oxidação por O_3 são os compostos oxigenados e de reduzida massa molar, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas. Esses compostos interferem no processo de mineralização da matéria orgânica e são refratários ao processo. Monje-Ramirez e Orta de Velásquez (2004) encontraram um aumento de grupos hidroxilas e carboxílicos e a presença do grupo de aldeídos em lixiviado tratados por O_3 . Na ozonização de substratos aromáticos, por exemplo, há formação de subprodutos refratários (ácido oxálico e glicoxálico), resultando numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica.

Nesse sentido, Poznyak et al. (2008) identificaram compostos iniciais do lixiviado e os

produtos intermediários e finais da ozonização para a separação de compostos orgânicos de lixiviados em três grupos, com base na sua estrutura química: compostos aromáticos, polares e alifáticos. Foi constatada a presença de ácidos carboxílicos (málico e oxálico) no lixiviado bruto e formação e acumulação do ácido oxálico após ozonização. Também constataram que a ozonização decompôs totalmente os compostos tóxicos presentes no lixiviado bruto. As substâncias húmicas e os compostos aromáticos foram decompostos após 5 min de ozonização. Os autores concluíram que a ozonização forma compostos polares e aromáticos, porém estes foram degradados após 15 min de tratamento, formando uma mistura de ácidos carboxílicos alifáticos, que não é tóxica e é muito mais biodegradável em comparação com sua composição inicial.

A investigação de compostos orgânicos do lixiviado antes e após o seu tratamento por (O_3 , O_3/ZnO e O_3/TiO_2) foi realizada no estudo de Scandelai et al. (2017). Os autores verificaram que os três POA se mostraram qualitativamente eficientes na remoção de uma quantidade significativa de diversos compostos, incluindo poluentes de grande preocupação ambiental e com potencial de toxicidade e carcinogenicidade, como p-cresol, bisfenol A, atrazina e hexazinona. Os autores relatam, ainda, que uma pequena quantidade de subprodutos foi formada após os POA, apresentando menor massa molar que os inicialmente presentes no lixiviado bruto.

A partir da análise dos estudos acima, é possível verificar que a eficiência do processo de ozonização depende de diversos fatores, como: pH da reação, o qual determinará o oxidante predominante (O_3 ou $\bullet OH$); tempo de reação; dose de O_3 aplicada; o tipo de contaminante presente na matriz aquosa, bem como a sua complexidade, entre outros.

Pela pesquisa bibliográfica realizada, fica evidente que a ozonização promove alterações na estrutura química dos compostos orgânicos, contribuindo com o aumento da biodegradabilidade do lixiviado. Entretanto, como um único processo, o O_3 não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, mesmo associado a outros POA. Nesse sentido, Wang, Smith e Gamal El-Din (2003) afirmam que a ozonização, como único processo, dificilmente atingirá os requisitos de descarga de lixiviados com grande quantidade de compostos recalcitrantes, a menos que seja aplicada uma dose elevada de O_3 ou que seja combinada à outras tecnologias, tornando-se um processo de polimento viável.

Diante do exposto, é possível observar que o grande desafio da ozonização de lixiviados de aterros sanitários é atingir melhores taxas de mineralização dos compostos e melhor eficiência nas remoções de carga orgânica, seja pela combinação com catalisadores, oxidantes ou com associação a processos de tratamento complementares. Além disso, é de extrema importância que seja realizado um estudo investigativo dos subprodutos desse processo.

3 CONCLUSÃO

Sabe-se que a legislação brasileira tem sido cada vez mais rigorosa quanto aos limites de compostos poluentes para lançamentos de efluentes. Devido à sua complexidade, variabilidade e aos seus possíveis danos ao meio ambiente, à biota aquática e à saúde humana, os lixiviados de aterros sanitários têm sido incluídos nas legislações federais e necessitam de tratamento adequado antes do seu lançamento no corpo hídrico receptor.

Diversos estudos realizados, objetivando o tratamento de lixiviados de aterro sanitário por ozonização, demonstraram a eficiência dessa técnica na remoção de poluentes, no aumento da biodegradabilidade de lixiviados, principalmente quando aplicado como pré-tratamento. Contudo, os estudos discutidos apresentaram remoções variáveis dos poluentes do lixiviado, que variaram em função das condições operacionais e combinação utilizada, mas, sobretudo, em função das características de cada lixiviado. Em função disso, é de extrema necessidade o conhecimento das características físico-químicas e biológicas do efluente.

Devido ao lixiviado ser um efluente de complexa degradação, foi verificado que não há uma metodologia de tratamento padronizada, unificada, eficiente e prontamente aplicável aos lixiviados, devido à variabilidade em sua composição e volume. Dessa forma, as melhores técnicas aplicadas ao seu tratamento consistem na combinação entre ozonização e outro método, visando não somente a maior degradação de seus poluentes, como também atender aos níveis exigidos pelas legislações vigentes e possibilitar a sua disposição final adequada.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Revista Analytica*, n. 26, p. 76-86, 2007.

BASSANI, F. *Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação da tratabilidade com coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio*. 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

BILA, D. M. et al. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, v. B117, p. 235-242, 2005.

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. (Coord.). *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. p. 243-308.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. (Ed.). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. La Plata: Digital Graf, 2001. p. 3-26.

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

FLECK, E. *Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2003. 323 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GOTTSCHALK, V.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. *Ozonation of water and waste water - a practical guide to understanding ozone and its applications*. 2nd ed. Berlin: Wiley-VCH, 2010.

JUNG, H.; CHOI, H. Catalytic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) in the presence of nanosized ZnO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, p. 288-294, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, v. 125, p. 35-57, 2006.

LAPOLLI, F. R. et al. Desinfecção de efluentes sanitários por meio da ozonização. In: GONÇALVES, R. F. (Coord.). *Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas: aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia*. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. p. 169-208.

MARTTINEN, S. K. et al. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, v. 46, p. 851-858, 2002.

MÁXIMO, V. A. *Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados do aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis*. 2006. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MONJE-RAMIREZ, I.; ORTA DE VELÁSQUEZ, M. T. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*, v. 38, p. 2359-2367, 2004.

MORAVIA, W. G. *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas*. 2010. 237 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PASQUALINI, L. T. *Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta*. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEDROSO, K. *Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação e ozonização*. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

PEIXOTO, A. L. C. *Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}* . 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

POZNYAK, T. et al. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1108-1114, 2008.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 468-493, 2008.

SCANDELAI, A. P. J. *Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização e ozonização catalítica*. 2015. 246 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

SCANDELAI, A. P. J. et al. Identification of organic compounds in landfill leachate treated by advanced oxidation processes. *Environmental Technology*, v. 27, p. 1-12. 2017.

SILVA, A. C. *Tratamento de percolato de aterro sanitário e avaliação da toxicidade de efluente bruto e tratado*. 2002. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, G. H. R. *Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbico de esgoto sanitário*. 2008. 401 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SILVA, T. F. C. V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification e denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a

scale close to industrial - biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. *Water Research*, v. 47, p. 6167-6186, 2013.

SOARES, L. V. *Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microrganismos indicadores*. 2007. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SOUZA, G. *Monitoramento de parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterros sanitários – estudo em piloto experimental*. 2005. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

WANG, F.; SMITH, D. W.; GAMAL EL-DIN, M. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 2, n. 6, p. 413-427, 2003.

WICHITSATHIAN, B. et al. Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. A39, n. 9, p. 2391-2404, 2004.