



JEFFERSON EDUARDO SILVEIRA

**“TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO”**

“ELECTROLYTIC TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE”

LIMEIRA

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA**

JEFFERSON EDUARDO SILVEIRA

**“TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO”**

Orientador: Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes

“ELECTROLYTIC TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, área de concentração Tecnologia e Inovação, da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia.

Master degree submitted to the Graduate Program in Technology, in Technology and Innovation concentration area, Faculty of Technology, State University of Campinas for obtaining the title of Master in Technology.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO JEFFERSON EDUARDO SILVEIRA E ORIENTADO PELO PROF. DR. PETERSON BUENO DE MORAES

Assinatura do Orientador

LIMEIRA

2012

iii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR VANESSA EVELYN COSTA CRB-8/8295
BIBLIOTECA UNIFICADA FT/CTL
UNICAMP

Silveira, Jefferson Eduardo, 1986-
Si39t Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário /
Jefferson Eduardo Silveira. -
Limeira, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Peterson Bueno de Moraes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Lixiviado. 2. Aterro sanitário. 3. Processos oxidativos
avançados. 4. Eletrólise. 5. Superfície de resposta
(Estatística). I. Moraes, Peterson Bueno de. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Electrolytic treatment of landfill leachate.

Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1- Leachate.
- 2- Sanitary landfill.
- 3- Advanced oxidation processes.
- 4- Electrolysis.
- 5- Response surface (Statistical).

Área de concentração: Tecnologia e Inovação

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora: Peterson Bueno de Moraes, Marta Siviero Guilherme Pires, José
Emirio Ferreira de Moraes.

Data da Defesa: 19-12-2012

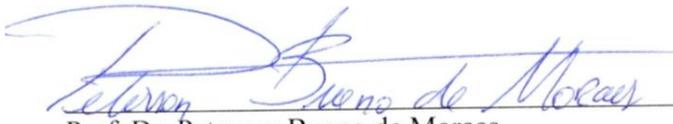
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

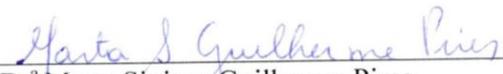
TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Autor: Jefferson Eduardo Silveira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes
FT/UNICAMP



Profª Drª Marta Síviero Guilherme Pires
FT/UNICAMP



Prof. Dr. José Ermirio Ferreira de Moraes
UNIFESP

Aos meus pais Luis e Elisabete

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes pela orientação.

Aos meus pais pelo apoio e dedicação, sem o qual não chegaria até aqui.

Aos meus grandes amigos Minero, Matheus e Luiz, que são companheiros em todos os momentos, foram essenciais.

Às pessoas especiais que eu encontrei em Limeira, que se tornaram grandes amigos, que foram uma família para mim, são pessoas que contribuíram muito para que eu chegasse até aqui, dedico aos meus amigos, em especial ao Gilson, Serginho, Binho, Bonilha, Jesus, Angela, Erika, Izabela, Marina Turini, Daniel, Francieli Kaiser, Thiago Moraes, Tais e tantos outros que fizeram parte da minha vida.

Aos professores do Programa de Pós Graduação da FT.

Aos técnicos da FT, Geraldo, Gilberto, Anjaína e Josiane, pelo apoio e dedicação, foram muito importantes para realização de todos os experimentos.

Ao diretor da FT, Prof. Dr. José Geraldo Pena de Andrade pelo apoio na participação de congressos científicos.

À Prefeitura Municipal de Limeira, pelo fornecimento das amostras de lixiviado do aterro sanitário.

Ao Prof. Dr. Edério Dino Bidóia por ceder parte do sistema experimental.

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida e a PRP/UNICAMP.

Se és capaz de manter tua calma, quando,
todo mundo ao redor já a perdeu e te culpa.
De crer em ti quando estão todos duvidando,
e para esses no entanto achar uma desculpa.

Se és capaz de esperar sem te desesperares,
ou, enganado, não mentir ao mentiroso,
Ou, sendo odiado, sempre ao ódio te esquivares,
e não parecer bom demais, nem pretensioso.

Se és capaz de pensar - sem que a isso só te atires,
de sonhar - sem fazer dos sonhos teus senhores.
Se, encontrando a Desgraça e o Triunfo, conseguires,
tratar da mesma forma a esses dois impostores.

Se és capaz de sofrer a dor de ver mudadas,
em armadilhas as verdades que disseste
E as coisas, por que deste a vida estraçalhadas,
e refazê-las com o bem pouco que te reste.

Se és capaz de arriscar numa única parada,
tudo quanto ganhaste em toda a tua vida.
E perder e, ao perder, sem nunca dizer nada,
resignado, tornar ao ponto de partida.

De forçar coração, nervos, músculos, tudo,
a dar seja o que for que neles ainda existe.
E a persistir assim quando, exausto, contudo,
resta a vontade em ti, que ainda te ordena: Persiste!

Se és capaz de, entre a plebe, não te corromperes,
e, entre Reis, não perder a naturalidade.
E de amigos, quer bons, quer maus, te defenderes,
se a todos podes ser de alguma utilidade.

Se és capaz de dar, segundo por segundo,
ao minuto fatal todo valor e brilho.
Tua é a Terra com tudo o que existe no mundo,
e - o que ainda é muito mais - és um Homem, meu filho!

Rudyard Kipling

RESUMO

A crescente degradação dos corpos d'água é assunto de constante interesse dos pesquisadores, da opinião pública e da mídia, devido à preocupação com a saúde pública, com os meios de produção e no legado às gerações futuras. Embora nos últimos anos as engenharias química, sanitária e ambiental tenham tido um significativo avanço nos métodos para tratamento de resíduos, alguns tipos de efluentes de composição complexa, como o lixiviado de aterro sanitário, não são adequadamente tratados pelos processos convencionais. Neste trabalho, propôs-se o uso da tecnologia eletroquímica, já utilizada na remediação de diversos tipos de resíduos e efluentes, para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de um reator eletroquímico, em escala piloto, para tratamento do lixiviado do aterro sanitário do município de Limeira-SP. O lixiviado de aterro sanitário é um líquido escuro, com potencial patogênico, toxicológico e que pode conter compostos orgânicos como fenóis, pesticidas e íons metálicos. Foi utilizado um reator eletroquímico com eletrodos de titânio recobertos com 70%TiO₂/30%RuO₂ operando em batelada com recirculação, visando a redução da cor, carga orgânica e toxicidade. A partir dos resultados dos parâmetros físico-químico e biológicos, o sistema foi otimizado quanto à vazão, densidade de corrente, concentração de eletrólitos suporte e tempo de tratamento. Após 60 minutos de tratamento em densidade de corrente de 250 mA cm⁻², concentração de eletrólito de 0,5 M de NaCl e vazão de 400 L h⁻¹ foi possível remover 80% de DQO, 75% de N-NH₃, 65% de COT e 90% de DBO. Levando-se em conta somente a remoção de amônia, a densidade de corrente mínima de 25 mA cm⁻² já teve excelente desempenho após 30 minutos de tratamento. O sistema pode ser considerado economicamente viável para tratar este tipo de efluente em comparação aos tratamentos convencionais normalmente utilizados, com a vantagem de ser rápido, ocupar pouco espaço e não gerar lodo.

Palavras-chave: Lixiviado, Aterro sanitário, Processos oxidativos avançados, Eletrólise, Superfície de resposta (Estatística).

ABSTRACT

The increase in deterioration in the quality of water bodies is a subject of interest for researchers, public and media due to concern about public health. Although chemical engineering and environmental sciences have been experiencing lately significative advance in methods for wastewaters treatment, some types of effluents with complex composition such as landfill leachate are not adequately treated by conventional processes. In this work, we proposed the use of electrochemical technology, already used in the remediation of several types of waste and effluents, for development and improvement of an electrochemical pilot scale flow reactor for the treatment of raw landfill leachate from Limeira city, SP. The landfill leachate is a dark liquid with toxicological and pathogenic potential and may contain organic compounds such as phenols, pesticides and metallic ions. We used an electrochemical reactor with titanium oxide electrodes coated with 70% TiO₂/30% RuO₂ operating in batch recirculation mode, aiming to reduce color, organic load and toxicity. The electrochemical system was optimized from physicochemical and biological analyses considering the flow rate, current density, supporting electrolyte concentration and treatment time. Tests in 60 minutes at 250 mA cm⁻², NaCl 0.5 M and flow rate of 400 L h⁻¹ resulted on 80% COD, 75% NH₃ - N, 65% TOC and 90% of BOD removal. Considering solely the removal of ammonia, 25 mA cm⁻² was sufficed to reach a good performance in 30 minutes of treatment. The system showed be economically interesting for the treatment of this type of effluent when compared to conventional treatments normally used, because have the following advantages: higher degradation rates, small footprint, zero or low-generation of sludge.

Key-words: Leachate, Sanitary landfill, Advanced oxidation processes, Electrolysis, Response surface (Statistical).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Destinação final RSU (ton. /dia).....	5
Figura 2. Aterro Sanitário Municipal de Limeira.....	6
Figura 3. Diagrama esquemático do sistema utilizado.....	17
Figura 4. Foto e diagrama esquemático do reator eletrolítico.....	17
Figura 5. Concentração dos parâmetros físico-químicos do lixiviado tratado eletro-quimicamente em função da vazão de recirculação.....	22
Figura 6. Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente após 60 minutos em função da densidade de corrente. $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	24
Figura 7. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	24
Figura 8. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	26
Figura 9. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	27
Figura 10. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	29
Figura 11. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	30
Figura 12. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	31
Figura 13. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	34
Figura 14. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	35
Figura 15. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	36
Figura 16. Concentração final da DBO após 60 minutos de tratamento eletrolítico. $J = 125$ e 250 mA cm^{-2} e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$	37

Figura 17. Absorbância em função do comprimento de onda para os testes com lixiviado bruto e em diferentes tempos de tratamento. $J= 125 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q= 250 \text{ L h}^{-1}$	38
Figura 18. Letalidade percentual de <i>Artemia salina</i> em relação ao lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente em função da densidade de corrente. $Q= 400 \text{ L h}^{-1}$	39
Figura 19. Letalidade percentual de <i>Artemia salina</i> em relação ao lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente em função da concentração de eletrólitos. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$	40
Figura 20. Superfície de Resposta para redução de DQO sem adição de eletrólitos	42
Figura 21. Superfície de Resposta para a redução de DQO nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	43
Figura 22. Superfície de Resposta para a redução de DQO nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	43
Figura 23. Superfície de Resposta para redução de $\text{NH}_3\text{-N}$ sem adição de eletrólitos.....	44
Figura 24. Superfície de Resposta para a redução de $\text{NH}_3 - \text{N}$ nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	45
Figura 25. Superfície de Resposta para a redução de $\text{NH}_3 - \text{N}$ nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 26. Superfície de Resposta para Redução de COT sem adição de eletrólitos.....	47
Figura 27. Superfície de Resposta para a redução de COT nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	47
Figura 28. Superfície de Resposta para a redução de COT nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Disposição de Resíduos no Aterro Sanitário Municipal (toneladas/ano)	7
Tabela 2. Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário de Limeira	16
Tabela 3. Fatores e níveis utilizados no delineamento experimental da segunda etapa	20
Tabela 4. Custos do tratamento eletrolítico (R\$ por m ³)	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Destinação Final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil.....	4
3.2 Aterro Sanitário Municipal de Limeira-SP	6
3.3 Lixiviado de Aterro Sanitário	8
3.4 Tratamento de Lixiviado de Aterro	9
3.4.1 Tratamento Biológico de Lixiviado	9
3.4.2 Lagoas de Estabilização	10
3.4.3 Lodos Ativados.....	10
3.4.4 Reator UASB.....	11
3.4.5 Tratamento Físico-químico	11
3.4.5.1 Coagulação – Flocculação	12
3.4.5.2 Adsorção em Carvão Ativado	12
3.4.6 Tratamento de Lixiviado por Processos Eletrolíticos.....	13
4 MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1 Amostragem.....	16
4.2 Reator Eletroquímico.....	16
4.3 Procedimento analítico	18
4.3.1 Ensaio de Toxicidade com <i>Artemia salina</i>	18
4.4 Procedimento Experimental.....	19
4.5 Planejamento Experimental	20
4.5.1 Análise dos dados	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Primeira etapa: Verificação da Influência da Vazão de Recirculação.....	22
5.2 Segunda Etapa: Verificação da Influência da Densidade de Corrente e da Variação da Concentração de Eletrólito Suporte	23
5.2.1 Redução de DQO.....	24

5.2.2 Redução de Amônia	29
5.2.3 Redução de COT	33
5.2.4 Redução de DBO.....	34
5.2.5 Caracterização do Lixiviado em Relação ao Espectro UV-VIS.....	38
5.2.6 Avaliação da Toxicidade com <i>Artemia salina</i>	39
5.2.7 Análise da Superfície de Resposta	41
5.2.8 Custos do Tratamento.....	49
6 CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
APÊNDICE	62

1 INTRODUÇÃO

O modelo de desenvolvimento no qual a civilização está inserida, atrelado ao crescimento populacional e ao consumo desenfreado, reflete na degradação do meio ambiente. Segundo dados da ABRELPE (2011), o total de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil no ano de 2011, foi de aproximadamente 62 milhões de toneladas. Em relação à destinação final destes resíduos, 58% foram destinados em aterros sanitários; o restante, aproximadamente 26 milhões de toneladas tiveram destinação inadequada (aterro controlado e lixão).

Em aterros e lixões, quando a matéria orgânica presente no lixo entra em estado de decomposição, se forma o lixiviado, um líquido escuro, com potencial patogênico, toxicológico e de grande variabilidade na sua composição, uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o origina, em função do tipo de solo, das condições climáticas, da época do ano e da hidrogeologia e idade do aterro. O lixiviado pode conter compostos orgânicos como fenóis, pesticidas e também metais potencialmente tóxicos.

Diante dos graves problemas ambientais ocasionados pelo lixiviado, é crescente a preocupação com a destinação e tratamento deste efluente. Diferentes processos têm sido utilizados, como a recirculação do lixiviado sobre o aterro, tratamento por wetlands (fitorremediação), coagulação química, eletro-coagulação e oxidação biológica através de lagoas anaeróbias e facultativas. Entretanto, estes processos apresentam algumas desvantagens, principalmente devido à complexidade e sazonalidade das características do lixiviado; estão sujeitos a variação de volume, carga orgânica, geração de lodo (transferência de fase), não removem cor e demandam um longo tempo para remoção da carga orgânica e do potencial patogênico (FRASCARI *et al.*, 2004; MARTIN *et al.*, 1995; MEHMOOD *et al.*, 2009; ORUPOLD *et al.*, 2000).

Uma alternativa aos processos convencionais de tratamento de lixiviado, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido propostos para o tratamento de efluentes que apresentam compostos refratários e substâncias persistentes, pois permitem aumento da biodegradabilidade, bem como diminuição da toxicidade destes efluentes. Em geral, o potencial de oxidação elevado do radical hidroxila gerado nos POA, permite a rápida degradação de muitos substratos de relevância ambiental (ANGELIS *et al.*, 1998; BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001; CISNEROS *et al.*, 2002; ESPLUGAS *et al.*, 2002; MARY CELIN *et al.*, 2003; NEAMTU *et al.*, 2004).

Dentre os POA, os processos eletroquímicos tem sido pesquisados desde o final da década de 1970. A oxidação eletroquímica foi aplicada com sucesso no tratamento de efluentes têxteis (NAUMCZYK *et al.*, 2006), efluente de curtume (RAO *et al.*, 2001), efluentes contendo cianetos (LANZA e BERTAZZOLI, 2002) e fenol (CANIZARES *et al.*, 2002) entre outros. Este processo tem sido utilizado também para o tratamento de lixiviados de aterro ao longo dos últimos 15 anos e mostraram que esta tecnologia é capaz de degradar vários poluentes orgânicos (COSSU *et al.*, 1998; MORAES e BERTAZZOLI, 2005; CABEZA *et al.*, 2007; ANGLADA *et al.*, 2009).

Além da destruição da carga orgânica, é fundamental a redução da toxicidade do efluente. Os efeitos para a microbiota resultantes da interação entre este efluente e o meio ambiente podem ser estimados através de ensaios de toxicidade, ferramenta importante para a avaliação das características dos compostos tóxicos presentes neste efluente.

No presente trabalho, utilizou-se um reator eletroquímico com eletrodos de titânio recobertos com 70%TiO₂/30%RuO₂ operando em batelada com recirculação para tratar o lixiviado do aterro sanitário da cidade de Limeira-SP, visando a redução cor, carga orgânica e toxicidade.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar um processo de tratamento eletroquímico para tratar o lixiviado do aterro sanitário da cidade de Limeira-SP.

Avaliou-se um reator eletroquímico em escala-piloto, otimizado em termos de densidade de corrente de eletrólise, tempo de tratamento, concentração de eletrólitos suporte e vazão da solução.

Através de análises de DQO, DBO, COT, amônia, absorvância e toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia salina*, estudou-se a utilização do processo eletrolítico como método alternativo e/ou complementar aos processos normalmente utilizados para tratar esse tipo de efluente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Destinação Final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) no Brasil

Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2011) os vazadouros a céu aberto, aterros controlados e aterros sanitários são as principais formas de destinação final para os resíduos sólidos no Brasil, a saber:

Vazadouro a céu aberto: vazadouro a céu aberto ou lixão é uma forma inadequada de disposição final de resíduos sólidos, que se caracteriza pela simples descarga do lixo sobre o solo, sem nenhum critério sanitário de proteção ao ambiente ou à saúde pública (IPT, 2000).

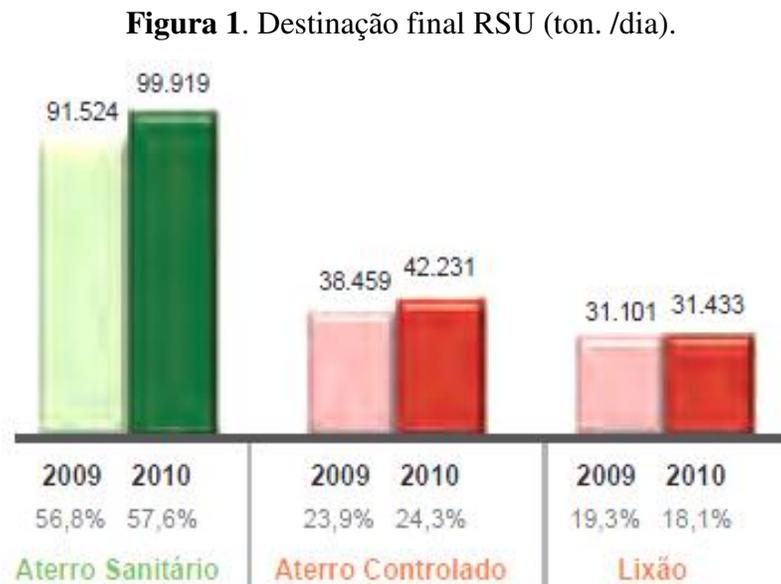
Aterro Controlado: Nos aterros controlados não há a impermeabilização do solo e não é prevista a implantação de sistema de captação de gases e efluentes. O lixo depositado recebe uma cobertura diária de material inerte, o que não resolve os problemas de poluição. O aterro controlado pode apresentar vários problemas que estão associados aos lixões, apesar de minimizar os impactos ambientais.

Aterro Sanitário: Segundo a Norma ABNT NBR 8419 (1992) e o IPT (2000) aterro sanitário é a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário. O aterro sanitário deve operar de modo a fornecer proteção ao meio ambiente, evitando a contaminação das águas subterrâneas pelo lixiviado, evitando o acúmulo do biogás resultante da decomposição anaeróbia do lixo no interior do aterro. O aterro sanitário deve conter:

- Impermeabilização de sua base, evitando o contato do lixiviado com as águas subterrâneas. A impermeabilização pode ser feita com argila ou geomembranas sintéticas;
- Instalação de drenos de gás: canal de saída do gás do interior do aterro. Os drenos podem ser construídos de concreto ou de PEAD;

- Sistema de coleta de lixiviado: a coleta deve ser feita pela base do aterro. O lixiviado coletado é enviado a lagoas previamente preparadas com impermeabilização do seu contorno ou enviados para tanques de armazenamento fechados;
- Sistema de tratamento de lixiviado: após coletado, o lixiviado deve ser tratado antes de ser descartado no curso de um rio ou em uma lagoa. O tratamento pode ser feito no próprio local ou o lixiviado coletado pode ser transportado para um local apropriado.
- Sistema de drenagem de águas pluviais: o sistema de captação e drenagem de águas de chuva visa escoar a água por locais apropriados para evitar a infiltração que gera o lixiviado.

A pesquisa da ABRELPE (2011), concluiu que a quantidade de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) com destinação inadequada aumentou quase dois milhões de toneladas, com relação a 2009: foram 23 milhões de toneladas encaminhadas a lixões e aterros controlados, contra 21,7 milhões, em 2009, conforme Figura 1.



Fonte: ABRELPE (2011)

3.2 Aterro Sanitário Municipal de Limeira-SP

O aterro de Limeira iniciou-se em 1984 (fase I) com características de um lixão e recebia apenas resíduos domésticos até o ano de 1998. Em 1989 iniciaram-se os estudos para implantação de um aterro sanitário, conforme as normas da CETESB. A partir de 1998 iniciou-se a fase II do aterro (Figura 2) já com características de um aterro sanitário e preparado para receber resíduos domésticos e resíduos industriais. O aterro sanitário de Limeira tem capacidade aproximada de 380.000 toneladas até o término da II etapa no final de 2012 e aproximadamente 1.000.000 toneladas para a 3ª etapa.

Figura 2. Aterro Sanitário Municipal de Limeira.



Fonte. Google Earth (2012)

O aterro sanitário localiza-se na Rodovia Tatuibi. O local é limitado ao norte pelo kartódromo, a leste pelo ribeirão Tatu (afluente do rio Piracicaba), ao sul pela rodovia municipal de Limeira - Tatuibi e a oeste pela área de cultivo municipal. Sua área total é de aproximadamente 50 hectares, sendo que 190.000 m² são destinados para a disposição dos resíduos (GUIZARD *et al.*, 2004). Os resíduos dispostos no aterro em 2011 se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Disposição de Resíduos no Aterro Sanitário Municipal (toneladas/ano)

Ano 2011	Classe II	Domiciliar	Entulho	Podas	Cacareco
Janeiro	1991	5738	10967	660	191
Fevereiro	2046	4943	4625	494	63
Março	2324	5555	6605	602	92
Abril	1641	4143	6420	708	109
Mai	2227	5139	7205	685	96
Junho	1878	5028	10600	671	124
Julho	1969	5249	12556	728	124
Agosto	1911	5471	12300	665	104
Setembro	1551	5069	9032	692	85
Outubro	3038	5534	10096	644	85
Novembro	1627	5457	9924	631	92
Dezembro	1297	6593	9064	701	92
Total Unit.	23500	64924	109400	7881	1259

Fonte: Cedido pela Prefeitura Municipal de Limeira-SP, via email, 2012.

O aterro sanitário é protegido por taludes gramados, canaletas e valas para a captação de águas pluviais, conduzindo-as para fora da área de operação. Dispõe de jazida de solos para a cobertura dos resíduos, com solos previamente selecionados, cuja distância até a área de operação, está aproximadamente a 1 km. Dispõe também de poços de monitoramento para a análise da qualidade do lençol d'água subterrâneo, cuja metodologia de análise é monitorada pela CETESB.

Já em relação ao lixiviado gerado no aterro, há um sistema de lagoas de estabilização que são responsáveis pelo tratamento biológico, é constituído de uma lagoa anaeróbia com dimensões de 30 x 30 x 3,5 metros, seguida de uma facultativa com dimensões de 30 x 70 x 1,5 metros. Após o tratamento o lixiviado é recirculado para massa de lixo. A lagoa anaeróbia é responsável pelo tratamento primário da água residuária e é dimensionada para receber cargas orgânicas elevadas, que impedem a existência de oxigênio dissolvido no meio líquido. O aterro dispõe ainda de uma lagoa facultativa que é responsável pelo tratamento secundário do lixiviado (GUIZARD *et al.*, 2004).

3.3 Lixiviado de Aterro Sanitário

A disposição de resíduos em aterros sanitários constitui a técnica mais utilizada mundialmente para a destinação dos resíduos sólidos. Os resíduos em decomposição sob o solo juntamente com a água proveniente principalmente da chuva geram o lixiviado, o qual percola até a base do aterro e, posteriormente, deverá ser drenado. O lixiviado é um líquido escuro e com forte odor e que possui alto potencial patogênico e toxicológico. Falhas na impermeabilização do aterro e tratamento ou manejo inadequado do lixiviado podem comprometer o meio ambiente local, na medida em que este efluente pode se tornar uma fonte de contaminação hidro-geológica. O lixiviado pode conter altas concentrações de compostos orgânicos, metais pesados, amônia, cloretos e muitos outros compostos solúveis (MORAES e BERTAZZOLI, 2005).

De forma geral, o processo de decomposição do lixo se dá em fases: aeróbia, anaeróbia, acetogênica e, por último, metanogênica.

Na primeira fase há uma grande liberação de calor e o lixiviado produzido nesta fase apresenta elevadas concentrações de sais de alta solubilidade, inclusive alguns contendo metais. Os micro-organismos aeróbios, ou seja, aqueles que utilizam oxigênio na decomposição de matéria orgânica dão início à decomposição do lixo. Esta fase é relativamente curta, durando em média um mês, uma vez que a quantidade limitada de oxigênio presente no meio é consumida rapidamente (IPT, 2000).

Após a diminuição da quantidade de oxigênio, começam a predominar micro-organismos anaeróbios facultativos, ou seja, aqueles que preferencialmente não usam o oxigênio no metabolismo, podendo, porém utilizá-lo. Esses micro-organismos são chamados de bactérias acetogênicas. Essas bactérias convertem o material orgânico particulado em dissolvido a partir do processo de hidrólise. Em seguida dá-se o processo fermentativo. Durante esta segunda fase, que pode perdurar por alguns anos, são produzidos compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis, como o ácido acético, e também amônia. Estes ácidos se misturam com a água percolada pela massa de lixo, fazendo com que o pH do lixiviado caia consideravelmente, para valores que podem variar de 4 a 6. Nesta fase, em geral a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é alta (IPT, 2000).

Na terceira e última fase, os compostos orgânicos formados na fase acetogênica começam a ser consumidos por micro-organismos estritamente anaeróbios, denominados arqueas

metanogênicas. Com o consumo dos ácidos voláteis, o valor do pH volta a subir, favorecendo o aparecimento desses organismos que desenvolvem-se preferencialmente em meios com pH próximo ao neutro (7,0). As arqueas metanogênicas transformam os compostos orgânicos em metano (CH₄) e gás carbônico (CO₂). Nesta última fase, a DBO tende a diminuir. Além das fases da decomposição do lixo, o tipo de material disposto no aterro também vai influenciar sobremaneira na composição do lixiviado. Portanto, a caracterização dos resíduos contribui para um melhor entendimento dos compostos presentes no lixiviado. (IPT, 2000).

O lixiviado pode conter altas concentrações de sólidos suspensos (1000 a 2500 mg L⁻¹), metais pesados, compostos orgânicos originados da degradação de substâncias que facilmente são metabolizadas como carboidratos, proteínas, gorduras, substâncias fenólicas e organohalogenadas, ter sua composição físico-química extremamente variável, dependendo de fatores que vão desde as condições ambientais locais, tempo de disposição do lixo e características do próprio despejo, características que tornam o lixiviado de aterro um dos mais sérios problemas ambientais dos aterros sanitários. Apesar de ser tóxico, o lixiviado também apresenta diversas substâncias de interesse para agricultura como: nitrogênio, fósforo, carbono e micronutrientes (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

3.4 Tratamento de Lixiviado de Aterro

Em decorrência da grande variabilidade de constituintes encontrados no lixiviado, as diferenças climáticas e as variações conforme idade do aterro, não se pode considerar apenas uma única solução para os processos de tratamento de lixiviado. No Brasil, as formas de tratamento de lixiviado mais comuns são baseadas em processos biológicos e físico-químicos.

3.4.1 Tratamento Biológico de Lixiviado

Devido à sua simplicidade e alta eficácia, o tratamento biológico é comumente utilizado para remover carga orgânica de lixiviados que apresentam alto índice de biodegradabilidade, onde DBO/DQO > 0,5.

Os métodos biológicos de tratamento baseiam-se no fato de que organismos vivos utilizam-se de compostos com potencial energético presentes nas águas residuárias para suas funções vitais, oxidando-os e convertendo-os em subprodutos menos energéticos.

Os processos biológicos subdividem-se em aeróbios e anaeróbios. Nos primeiros, a presença de oxigênio molecular como acceptor de elétrons propicia condições para estabilização completa dos compostos com energia disponível, gerando produtos termodinamicamente estáveis (gás carbônico e água), nos segundos os processos de estabilização dão-se em função de diferenças de potenciais de oxi-redução entre compostos presentes no meio, proporcionando reações catalisadas por enzimas celulares, até o limite da equalização dos potenciais do meio, ou da capacidade de metabolização de certos compostos remanescentes pelos organismos, quando cessam os processos, ainda na presença de compostos não estáveis (LEMA *et al.*, 1988).

Entre as técnicas de tratamento biológico, as principais utilizadas, pode-se citar as lagoas de estabilização aeradas, lodos ativados e os Reatores Anaeróbios de Manta de Lodo (UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket) entre outras. A seguir é apresentada breve definição de cada técnica.

3.4.2 Lagoas de Estabilização

Uma das formas de tratamento de lixiviado de aterro mais simples e que apresentam baixo custo para a remoção de agentes patogênicos e matéria orgânica são as lagoas de estabilização. O oxigênio é provido principalmente pela ação do vento e de organismos fotossintetizantes e ou mecanicamente por meio de aeradores superficiais ou por difusores de ar. De acordo com a profundidade e a carga orgânica aplicada, as lagoas são classificadas em aeróbias, facultativas ou anaeróbias. O tratamento ocorre via oxidação química e biológica (MEHMOOD *et al.*, 2009).

3.4.3 Lodos Ativados

O processo de lodos ativados baseia-se no crescimento de organismos aeróbios utilizando a matéria orgânica, através da inserção mecânica de oxigênio na água residuária, havendo mistura por agitação ou borbulhamento e formação de flocos bacterianos ativos. Culturas biológicas crescem aderidas aos flocos, possuindo habilidade para metabolizar um elevado número de compostos orgânicos e oxidar e ou reduzir outros. Entretanto, os lodos ativados apresentam algumas desvantagens como a necessidade de aeração, alta demanda de energia, produção excessiva de lodo e possível inibição microbiana devido aos agentes tóxicos do lixiviado (LOUKIDOU e ZOUBOULIS, 2001).

3.4.4 Reator UASB

No UASB, o afluente entra pelo fundo e prossegue em fluxo ascendente, até o topo do reator. Neste reator, os micro-organismos crescem dispersos, sem a necessidade de um material suporte, formando flocos ou grânulos densos com alta resistência mecânica que permanecem no reator. O efluente atravessa três etapas: o leito de lodo, onde há grande concentração de biomassa ativa, logo após uma biomassa menos densa, denominada manta de lodo e finalmente passa por um separador de três fases, onde ocorre a separação dos sólidos em suspensão (lodo), do líquido e do biogás formado no tratamento assim como a sedimentação e retorno automático do lodo à câmara de digestão (CHERNICHARO, 1997; RAJESHWARI *et al.*, 2000).

O tratamento biológico pode ser considerado eficiente no tratamento de lixiviado de aterro novo, rico em ácidos graxos voláteis e elevado valor de DBO (ZOUBOULIS *et al.*, 2004). Entretanto, inúmeros problemas são detectados no tratamento de lixiviado de celas mais antigas (lixiviado maduro), o qual costuma apresentar reduzida disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, altas concentrações de nitrogênio amoniacal, metais potencialmente tóxicos e substâncias húmicas, além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos. Outros inconvenientes em relação ao tratamento biológico de lixiviado são os longos tempos de tratamento (variando de dias até semanas) e baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes e coloridos.

Em geral, admite-se que a permanência de compostos de alta massa molecular no lixiviado de aterro sanitário é um dos fatores responsáveis pela redução considerável de sua biodegradabilidade ao longo do tempo (OZTURK *et al.*, 2003).

3.4.5 Tratamento Físico-químico

Os tratamentos físico-químicos tem sido amplamente utilizados para tratar lixiviado, não só para remoção de substâncias recalcitrantes, mas também como pós tratamento (polimento) para tratamento biológico. Estes processos possibilitam a redução dos sólidos em suspensão, partículas coloidais, cor e compostos tóxicos. Dentre os principais tratamentos físico-químicos utilizados, destacam-se os processos de coagulação – floculação e adsorção em carvão ativado.

3.4.5.1 Coagulação – Flocculação

Coagulação – flocculação é uma técnica relativamente simples que pode ser utilizada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. É empregada na remoção de material em suspensão ou coloidal. Os colóides são apresentados por partículas que tem uma faixa de tamanho de 1 nm a 0,1 nm, e causam cor e turbidez. As partículas coloidais não sedimentam e não podem ser removidas por processos de tratamento físicos convencionais.

A coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais de modo que o crescimento da partícula possa ocorrer em consequência das colisões entre partículas (METCALF e EDDY, 2003). Na coagulação, o coagulante é o produto químico que é adicionado ao efluente para desestabilizar as partículas coloidais reduzindo todas as forças atrativas, desse modo reduzindo a barreira de potencial e permitindo partículas de se agregarem, formando os flocos. São utilizados sais de alumínio e ferro (sulfato de alumínio), sulfato ferroso, cloreto férrico e cloreto de polialumínio, como coagulantes.

Já na flocculação, o floculante é o produto químico, geralmente orgânico, adicionado para acentuar o processo de flocculação (METCALF e EDDY, 2003). A maioria dos floculantes usados consiste em polieletrólitos tais como derivados de poliacrilamida e de poliestireno (BEKRI-ABBES *et al.*, 2007).

3.4.5.2 Adsorção em Carvão Ativado

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996).

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. O tratamento de lixiviado por adsorção em carvão ativado (em colunas ou em pó) proporciona melhores resultados na remoção de matéria orgânica, principalmente DQO, em relação aos outros métodos físico-químicos. A principal desvantagem é a necessidade de regeneração frequente do carvão ativado (KARGI e PAMUKOGLU, 2004).

A adsorção com carvão ativado tem sido utilizada juntamente com o tratamento biológico para o tratamento de lixiviado com baixa biodegradabilidade (RODRIGUEZ *et al.*, 2004).

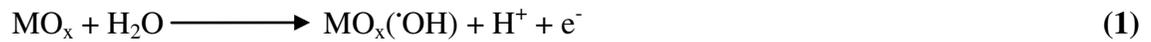
3.4.6 Tratamento de Lixiviado por Processos Eletrolíticos

Quando é colocado um eletrólito entre dois terminais condutores (eletrodos), ligados aos pólos de um gerador de corrente, os cátions são atraídos para o eletrodo negativo e os ânions para o eletrodo positivo. Chegando ao eletrodo positivo, os anions doam os elétrons que têm em excesso e se tornam partículas neutras. Estas se depositam sobre o eletrodo ou se desprendem na forma de gás. Os elétrons entregues ao eletrodo positivo formam uma corrente de elétrons que entra no pólo positivo do gerador, atravessa o gerador e sai pelo pólo negativo, fornecendo continuamente elétrons ao eletrodo negativo, no qual neutralizam os íons positivos que chegam a esse eletrodo. O circuito elétrico se fecha com o eletrólito funcionando como um condutor de tipo especial, pois, enquanto nos fios metálicos de um circuito a corrente elétrica é constituída apenas pelo movimento ordenado dos elétrons livres, no eletrólito ela é constituída pelo movimento, em sentidos opostos, dos íons livres (CISCATO, 1988).

Segundo Moraes e Bertazzoli (2005), na aplicação do tratamento eletrolítico em efluentes aquosos, o modo de degradação oxidativa pode ser dividido em eletrólise direta e eletrólise indireta.

Na eletrólise direta, os poluentes são degradados por reações de transferência de cargas na superfície do eletrodo, sem o envolvimento de outras substâncias. Normalmente esta modalidade de eletrólise tem cinética lenta, tornando-se mais difícil do ponto de vista prático.

Na eletrólise indireta, a eletroxidação de orgânicos pode ocorrer através de vários mecanismos, todos eles ligados à formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da descarga da água. Inicialmente, os radicais $\cdot\text{OH}$ são adsorvidos na superfície do anodo, conforme a equação 1 (SIMOND *et al.*, 1997). No caso dos anodos dimensionalmente estáveis (ADE[®] ou “DSA”), tais como de RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 ou composições destes, o óxido metálico imobilizado na superfície (do tipo MO_x) incorpora um radical hidroxila, e através da possível transferência do oxigênio do radical adsorvido para o retículo cristalino do óxido, é formado um óxido superior do tipo MO_{x+1} , de acordo com a equação 2.



Pode-se dizer que o “oxigênio ativo” na superfície do eletrodo encontra-se adsorvido tanto quimicamente (no retículo cristalino - MO_{x+1}), como fisicamente através dos radicais hidroxila ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$).

Na ausência de orgânicos oxidáveis no meio, o “oxigênio ativo” produz O_2 de acordo com as equações 3 e 4. A liberação deste oxigênio adicional oxida a espécie orgânica, ocorrendo a regeneração da superfície do eletrodo (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993; COMNINELLIS e De BATTISTI 1996; SIMOND *et al.*, 1997). Neste caso a evolução simultânea de oxigênio é um processo competitivo.



Na presença de compostos orgânicos, acredita-se que ocorram reações de combustão completa pela ação do “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente (equação 5). A formação de produtos de oxidação seletiva é devido à ação do “oxigênio ativo” adsorvido quimicamente (equação 6).



Como os processos descritos anteriormente ocorrem em altos potenciais anódicos, a estabilidade eletroquímica e física do eletrodo torna-se um fator importante. O eletrodo com substrato de titânio recoberto com óxido de titânio e óxido de rutênio proposto neste trabalho apresenta as características de estabilidade necessárias às reações com altos potenciais anódicos, como é o caso (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993).

No Brasil, o primeiro relato de utilização desta tecnologia em larga escala é de 1985, de uma estação para tratamento de esgoto no município de Iracemápolis – SP implantada por

Wiendl. Pôde-se verificar após o tratamento, acentuadas reduções na DQO, na DBO e na contagem de coliformes fecais, acompanhadas de aumento de sólidos sedimentáveis (WIENDL, 1985).

Em um estudo pioneiro Chiang *et al* (1995a) comparou a performance de vários anodos, incluindo grafite, dióxido de chumbo revestido com titânio (PbO_2/Ti), anodo binário Ru –Ti de titânio (tipo DAS) e ternário Sn-Pd-Ru (SPR) para a oxidação eletroquímica de chorume. A eficiência de remoção da DQO diminuiu na ordem SPR > DAS > PbO_2 > grafite. A remoção de DQO foi superior a 90% assim como a remoção total de amônia em 240 minutos de tratamento usando o SPR em $0,15 \text{ A cm}^{-2}$.

Panizza *et al.*, (2010) utilizaram uma célula eletrolítica com anodo de dióxido de chumbo (PbO_2) e catodo de aço inox e verificaram a influência de vários parâmetros operacionais, tais como a corrente aplicada, vazão, temperatura e pH na oxidação eletrolítica de chorume. A eletrólise galvanostática proporcionou reduções de DQO superiores a 70% em 240 minutos de tratamento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

A coleta das amostras de lixiviado foi realizada mensalmente, de março de 2010 a março de 2012, com frascos de polietileno. As amostras foram preservadas sob refrigeração de 4° C até a realização dos experimentos. A partir das análises físico-químicas do lixiviado confeccionou-se a Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro sanitário de Limeira-SP

PARÂMETROS	2010 - 2012	
	Mínimo	Máximo
DQO (mg L ⁻¹)	1350	1400
DBO (mg L ⁻¹ O ₂)	348	450
COT (mg L ⁻¹)	251	290
NH ₃ – N (mg L ⁻¹)	1100	1300
Abs (a 420 nm ua)	0,36	0,44
pH	7,14	8,05
Condutividade (ms)	9,75	11,9
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	52.498	56.960
Dureza (mg L ⁻¹)	440	536
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	5028	5438

4.2 Reator Eletroquímico

Foi construído um reator eletroquímico com anodo de titânio metálico de 40 cm², revestido com óxidos na proporção 70%TiO₂/30%RuO₂. O eletrodo recebe a polarização necessária ligando-se cabos aos contatos elétricos e à fonte de tensão contínua INSTRUTHERM FA–2030. O sistema hidráulico é composto por bomba hidráulica, tubulação de PVC, rotâmetro, válvulas e registros (Figura 3). O efluente, aproximadamente 4 litros de lixiviado, foi colocado inicialmente no reservatório, donde foi impulsionado através do reator eletroquímico pela bomba

hidráulica. Foram retiradas alíquotas de 80 mL na torneira localizada abaixo do rotâmetro (Ro) (Figura 4) nos tempos pré-definidos de 5, 30 e 60 minutos e foram submetidas às análises físico-químicas. O fluxo é na direção vertical, com sentido ascendente em relação ao reator, ou seja, o líquido proveniente do reservatório é impulsionado através do reator R. Deste modo, a vazão foi mensurada nos rotômetros, sendo controlada pelas válvulas adjacentes. O reator ultravioleta não foi utilizado nos ensaios.

Figura 3. Diagrama esquemático do sistema utilizado

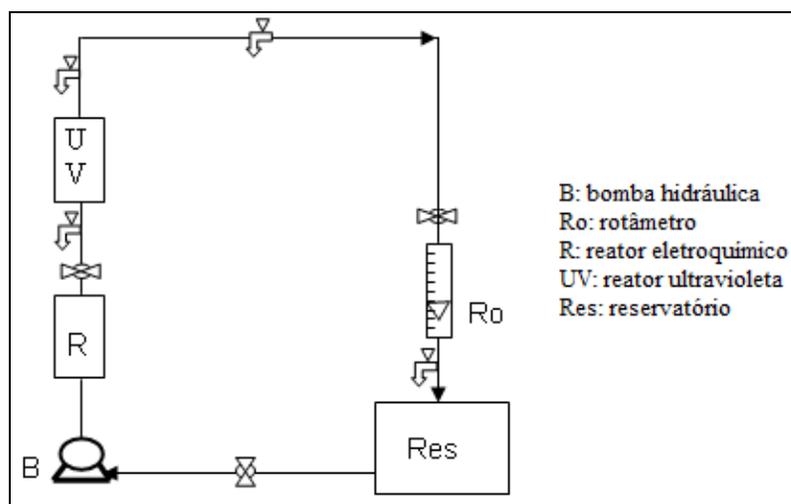
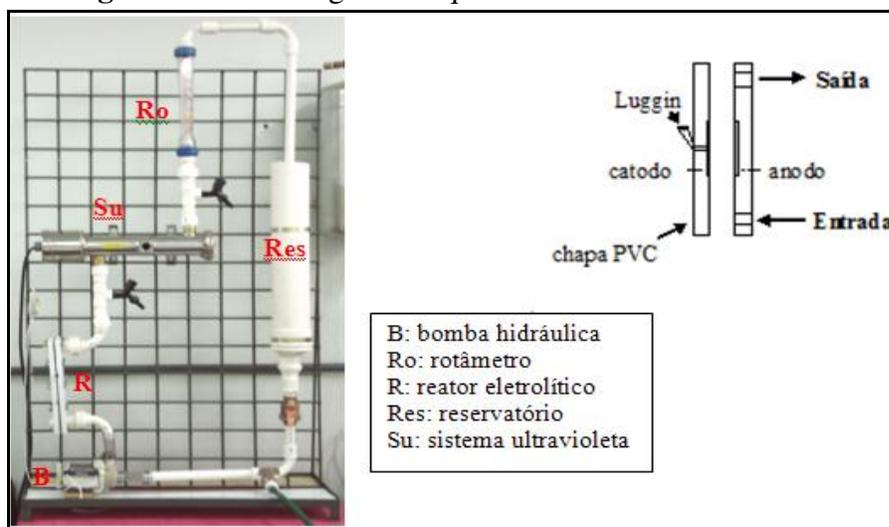


Figura 4. Foto e diagrama esquemático do reator eletrolítico



4.3 Procedimento analítico

Absorbância (Abs): medida através de espectrofotometria, com espectrofotômetro UV-Visível, SHIMADZU UV 1650 PC, entre 180 e 800 nm.

Demanda Química de Oxigênio (DQO): A análise foi realizada em equipamento da HACH modelo DR 3900, conjuntamente com o digestor, DRB 200 da HACH, utilizando-se do sistema de digestão em refluxo fechado. Este método mede a quantidade de matéria orgânica na solução.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): Esta determinação, método 5210 do *Standard Methods* (APHA, 1998) envolve a medida do oxigênio dissolvido usado por microorganismos na oxidação bioquímica. O teste requer diluições sucessivas para assegurar a quantidade de nutrientes e oxigênio necessários a digestão biológica. O período de incubação é de cinco dias a 20 °C.

Carbono Orgânico Total (COT): determinado através da Reação por Oxidação Super Crítica da Água, com detector de infravermelho não dispersivo. Foi utilizado equipamento da *General Electric, Sievers InnovOx TOC Analyser*.

Medida de amônia: determinada utilizando-se eletrodo de íon seletivo da Thermo Scientific Orion modelo 9512BNWP. Neste tipo de medida, a amônia dissolvida na amostra passa através da membrana do eletrodo e se dissolve na solução interna do mesmo, que contém cloreto de amônio.

Medida de pH: medida efetuada através do medidor de pH marca Hanna modelo HI – 221.

Medida de temperatura: realizada por meio de termômetro de mercúrio.

Medida de condutividade: determinada através de condutivímetro Quimis Q405M

As análises são de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

4.3.1 Ensaio de Toxicidade com *Artemia salina*

O ensaio com o microcrustáceo *Artemia salina* foi escolhido devido à facilidade do teste, baixo custo, rápido e que tolera efluentes com alta concentração de sais.

O teste seguiu metodologia sugerida por Vanhaecke *et al.* (1981). O método consiste na determinação da concentração de um agente tóxico que acarreta na morte de 50% (LC₅₀ - 24 hs) dos náuplios de *Artemia*. Os cistos de *Artemia salina* foram adquiridos em lojas de artigos para aquário.

Para cada teste, aproximadamente 1 g de cistos foram incubados em 100 ml de água salina (água salina artificial (35 g L⁻¹), constituída de sal marinho comercial, encontrado em casas especializadas em aquarismo, diluída em água destilada) em um funil de separação em temperatura de 25 °C e com iluminação lateral. Todos os cistos e náuplios foram mantidos em suspensão por aeração suave contínua, fornecida por uma bomba de aquário. Após 24 horas a aeração foi encerrada e os náuplios foram transferidos para um erlenmeyer contendo 200 ml de água salina. A solução foi levemente aerada. Os náuplios foram mantidos por 24 horas a uma temperatura de 25 °C. No final desse período, 10 náuplios foram distribuídos em tubos Falcon e submetidos às diferentes concentrações de lixiviado.

Uma série geométrica das concentrações de lixiviado foi preparada com água salina. As concentrações foram 1; 10; 20; 40; 60, 80 e 100 % de lixiviado. Antes de iniciar os testes com as amostras de lixiviado, as larvas de foram avaliadas quanto à sua sensibilidade. Para tanto, foi realizado um teste preliminar utilizando dodecil sulfato de sódio (controle positivo) nas concentrações de 10; 13,5; 18; 24 e 32%. A solução de água salina foi utilizada como controle negativo.

Os tubos foram cobertos com filme plástico e incubados por 24 horas no escuro a 25°C. Após o tempo de incubação, foram contadas quantas larvas morreram em cada tubo e foram calculadas as concentrações letais para 50% das larvas. A concentração letal (CL_{50-24 h}) foi calculada utilizando o programa estatístico Jsphear. Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.4 Procedimento Experimental

O reator eletroquímico foi operado em duas etapas, a saber:

Primeira etapa: verificou-se a influência da vazão de recirculação sobre os parâmetros estudados, mantendo-se o valor da densidade de corrente constante. Foram testadas as vazões de 200, 400 e 600 L h⁻¹ para a densidade de corrente de 125 mA cm⁻².

Segunda etapa: nesta fase a vazão de recirculação foi mantida em 400 L h^{-1} . O conjunto anodo/catodo foi utilizado para identificar a contribuição do processo eletrolítico, assim como foi investigada a influência da adição de eletrólitos ao tratamento eletroquímico. Os eletrólitos utilizados foram o cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações (0,01; 0,05; 0,1 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) nas mesmas concentrações que o NaCl. O sistema foi operado com as densidades de corrente de 25; 125 e 250 mA cm^{-2} .

4.5 Planejamento Experimental

A partir da segunda etapa experimental, foi realizado um planejamento experimental. O delineamento dos experimentos foi realizado utilizando-se o software *Design Expert 8.017 (Stat – Ease Inc.)*. Foi gerado um modelo geral, com 18 ensaios para a segunda etapa do planejamento experimental com base em 2 fatores (densidade de corrente e tempo de tratamento) e 36 ensaios, com base em 3 fatores (densidade de corrente, tempo de tratamento e concentração de eletrólitos). A tabela A.1 e A.2 (APÊNDICE A) contêm os ensaios aleatorizados. A concentração de eletrólitos foi baseada em um planejamento com 4 níveis, conforme tabela 3. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os fatores e os níveis das variáveis independentes utilizados no delineamento experimental estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Fatores e níveis utilizados no delineamento experimental da segunda etapa

FATORES	SÍMBOLO	NÍVEIS			
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	A	25	125	250	
Tempo de tratamento (min)	B	5	30	60	
Eletrólitos (mol L^{-1})	C	0,01	0,05	0,1	0,5

Usando esta notação, foram realizados os cálculos dos efeitos de cada um dos fatores bem como de sua interação, sobre a eficiência do processo eletrolítico.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para se obter a interação entre as variáveis e as respostas. Quando o teste F da análise de variância indicou significância, ao nível de 5% de probabilidade de erro (valor-P), o modelo de efeitos principais e interação permitiram o desenvolvimento de equações matemáticas, onde cada resposta foi avaliada em função da

densidade de corrente, do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos. Os efeitos e interações que não foram significativos estatisticamente foram retirados do modelo matemático (GHAFARI *et al.*, 2009).

4.5.1 Análise dos Dados

Para análise dos dados e otimização dos parâmetros, foi empregado o método da análise da superfície de resposta no qual são ajustados modelos matemáticos aos resultados do planejamento fatorial. O ajuste é repetido várias vezes, mapeando a superfície em direção do ponto ótimo desejado (BARROS NETO *et al.*, 2002).

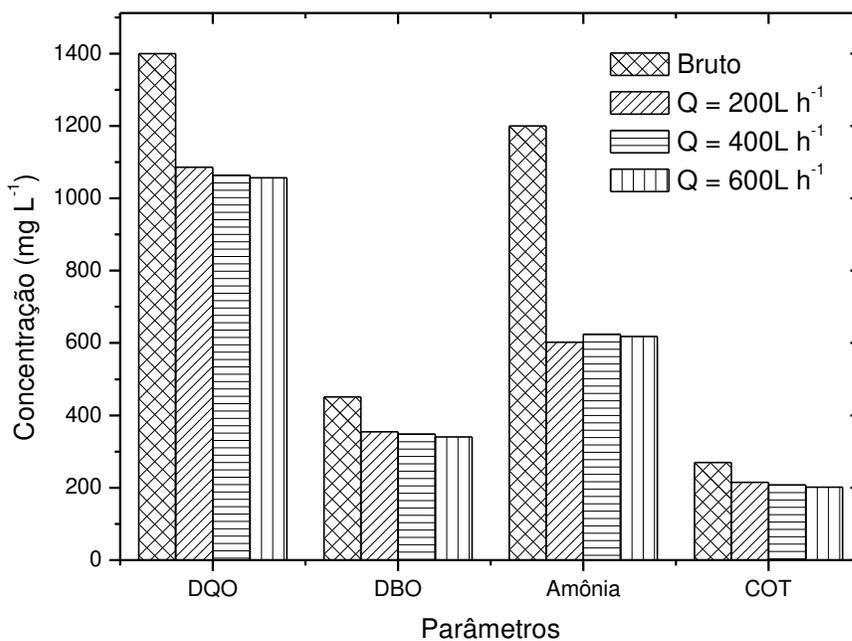
Em todas as etapas experimentais, os processos de avaliação dos dados e otimização deram-se em função da análise cinética dos principais parâmetros propostos (DQO, COT, N - NH₃ e absorvância), baseando-se nas equações que são descritas em A.1 (APÊNDICE A) e outras, necessárias às considerações, ajustes e estudos mais detalhados, obtidas na literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Primeira etapa: Verificação da Influência da Vazão de Recirculação

Testou-se a aplicação do processo eletrolítico, verificando a influência da vazão de recirculação sobre os parâmetros estudados, mantendo-se o valor da densidade de corrente constante de 125 mA cm^{-2} . Foram testadas as vazões de 200, 400 e 600 L h^{-1} em triplicata. A remoção dos parâmetros em relação à vazão de recirculação se encontra na Figura 5.

Figura 5. Concentração dos parâmetros físico-químicos do lixiviado tratado eletroquimicamente em função da vazão de recirculação.



Segundo Cossu *et al.* (1998), a não variação na tendência da reação em diferentes vazões mostra que a transferência de massa do reagente da solução para o eletrodo não constitui uma etapa limitante do processo. Como a diferença nos resultados foi menor que 5%, para os experimentos das etapas seguintes adotou-se o valor de 400 L h^{-1} .

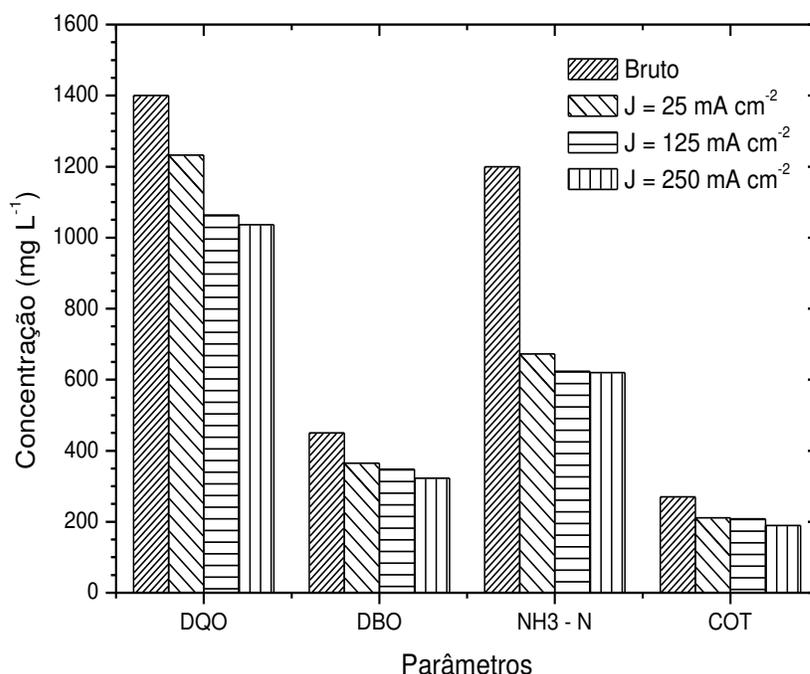
5.2 Segunda Etapa: Verificação da Influência da Densidade de Corrente e da Variação da Concentração de Eletrólito Suporte

Conforme mencionado anteriormente baseando-se nos resultados obtidos na primeira etapa dos ensaios, decidiu-se manter a vazão de recirculação constante em 400 L h^{-1} . Essa vazão de recirculação foi escolhida para evitar aumento significativo da temperatura do lixiviado. Em baixas vazões este aquecimento pode ser causado pelos eletrodos, enquanto que em altas vazões, pelo atrito da solução com a bomba de recirculação. Além disso, evita o esforço excessivo da bomba.

A densidade de corrente, ou seja, a corrente por unidade de área do eletrodo, pode ser o fator mais relevante em um processo eletroquímico, pois ele controla a velocidade de reação (CHEN, 2004). Valores das densidades de correntes utilizadas nas publicações consultadas variaram de 5 até 540 mA cm^{-2} durante a eletro-oxidação de lixiviado de aterros sanitários. Geralmente 5 mA cm^{-2} é a densidade mínima de corrente necessária para se ter uma oxidação eficaz dos compostos orgânicos (COSSU *et al.*, 1998; LI *et al.*, 2001). Nos ensaios realizados com o lixiviado do aterro de Limeira, utilizou-se as densidades de corrente de 25, 125 e 250 mA cm^{-2} pois foram os valores recorrentes utilizados na literatura, para eletrodos ADE. Também, devido ao gasto energético elevado ocasionado em densidades de corrente elevadas, além da limitação da fonte de energia.

Na Figura 6 é apresentada a concentração inicial dos parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e após 60 minutos de tratamento eletroquímico em função das densidades de corrente testadas, sem adição de eletrólitos suporte.

Figura 6. Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente após 60 minutos em função da densidade de corrente. $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



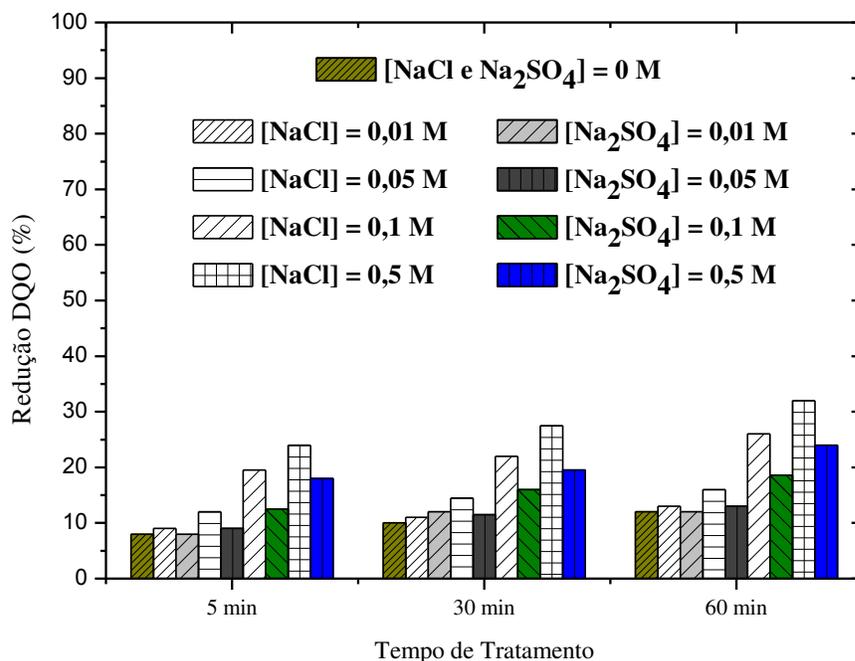
Observa-se que o tratamento eletrolítico contribuiu para a redução dos parâmetros analisados. A redução da DQO foi de 26% chegando a concentração final de 1026 mg L^{-1} a DBO teve redução de 35% ou 273 mg L^{-1} , houve aproximadamente 48% de redução de amônia ou 624 mg L^{-1} , 36% de COT chegando a 173 mg L^{-1} (Figura 6) e 55% de absorvância (em 420 nm) ou 0,22 u.a após 60 minutos de tratamento.

Os parâmetros físico-químicos também foram analisados durante o tratamento eletrolítico em 5 e 30 minutos. A caracterização da DBO somente foi avaliada nos ensaios em que foram obtidas as maiores reduções de COT e DQO, pois são indicativos de remoção de matéria orgânica. A caracterização detalhada de cada parâmetro encontra-se nos itens 5.2.1. ao 5.2.4.

5.2.1 Redução de DQO

A redução percentual da DQO nos ensaios onde foi verificada a influência da variação da densidade de corrente, do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos suporte são mostrados nas Figuras 7, 8 e 9.

Figura 7. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



A densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} , conforme Figura 7, teve um baixo desempenho na redução da DQO, tendo remoções inferiores a 35%. TURRO *et al.* (2011) testando densidades de corrente de 8; 16 e 32 mA cm^{-2} , com eletrodo ADE (Ti/IrO₂-RuO₂), nas concentrações de NaCl (0,02 e 0,1 M) e Na₂SO₄ (0,02 M) em lixiviado com DQO inicial de 2960 mg L^{-1} também não obtiveram reduções significativas na DQO entre as densidades de corrente testadas, sendo inferior a 20% entre a densidade mínima (8 mA cm^{-2}) e a máxima (32 mA cm^{-2}).

Porém em diversos trabalhos, o aumento na densidade de corrente acarretou no aumento da eficiência na remoção de DQO. Chiang *et al.* (1995a) relataram que durante a eletro-oxidação de lixiviado com 25 mA cm^{-2} , a remoção de DQO foi de aproximadamente 50% maior do que por eletro-oxidação com $6,25 \text{ mA cm}^{-2}$. Uma possível explicação é que o aumento da densidade de corrente durante a eletrólise aumentou a geração de cloro, gerado a partir da oxidação do cloreto presente no lixiviado, que foi provavelmente responsável para posterior remoção de poluentes. Portanto, a eficiência do tratamento eletrolítico também está ligada às características físico químicas do lixiviado, como a presença de carbonatos e bicarbonatos, carga orgânica elevada, a concentração de sais dissolvidos entre outros.

Com a adição de eletrólitos ao tratamento, observa-se que houve aumento na redução da DQO (Figura 7). Nos ensaios com densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} sem adição de eletrólitos, a redução média foi de aproximadamente 13% em 60 minutos de tratamento. Já quando foi adicionado NaCl a redução de DQO foi superior a 30% e cerca de 24% com Na_2SO_4 , na concentração de 0,5 M.

Nos ensaios com 125 mA cm^{-2} (Figura 8) a redução média foi de 26% sem adição de eletrólitos e cerca de 58 e 55% com adição de NaCl e Na_2SO_4 respectivamente, também após 60 minutos de tratamento com 0,5M dos eletrólitos.

Figura 8. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$

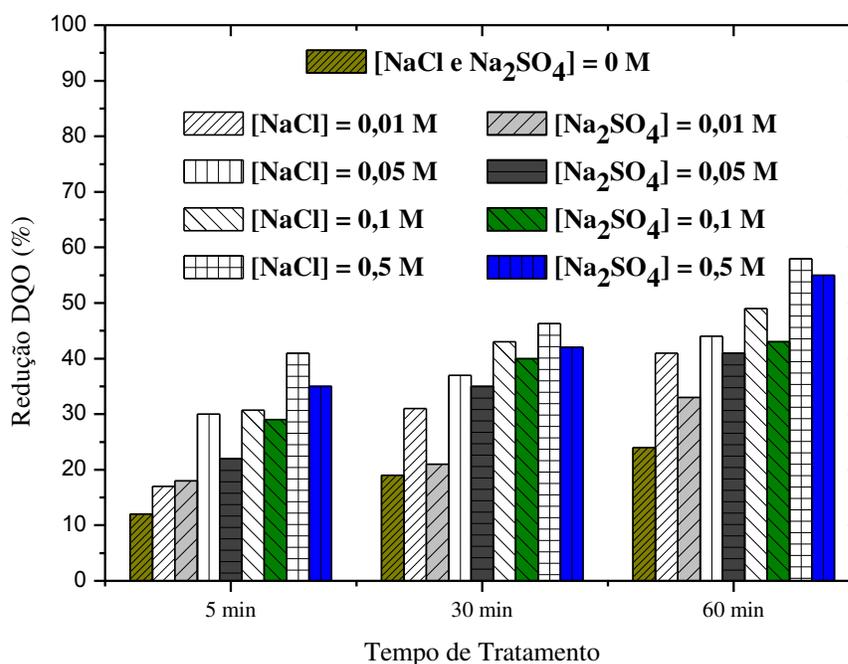
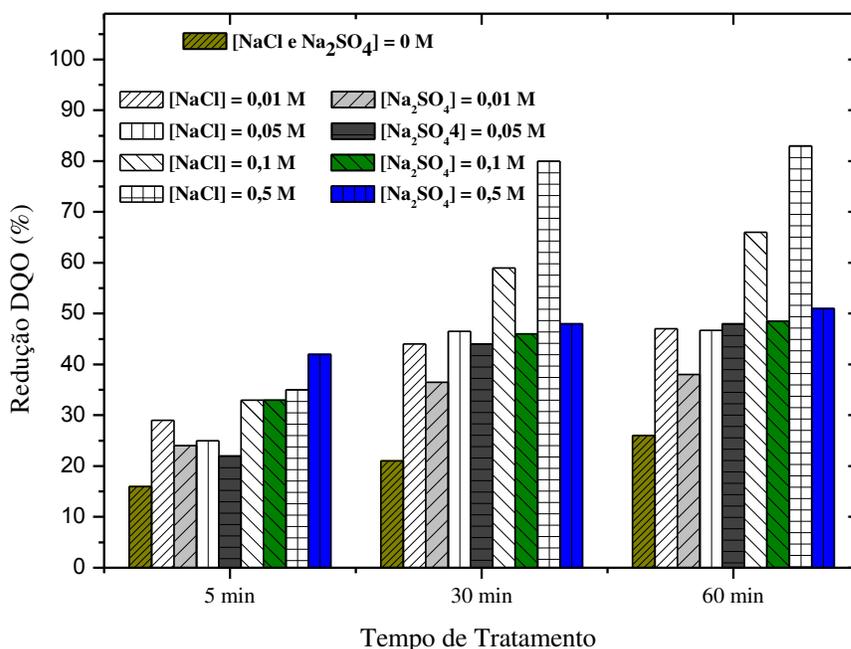
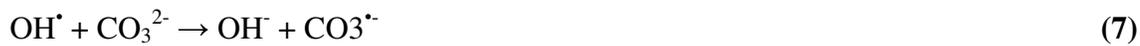


Figura 9. Redução percentual de DQO em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Nota-se que quando se aumentou a densidade de corrente de 25 para 250 mA cm^{-2} (Figuras 7 e 9 respectivamente), a redução de DQO passou de 13 para 26%. Já a densidade de corrente intermediária de 125 mA cm^{-2} foi capaz de reduzir cerca de 24% de DQO, ou seja, a elevação da densidade de corrente de 125 para 250 mA cm^{-2} foi pouco eficiente na redução da DQO nos ensaios onde não houve adição de eletrólitos suporte. Isto pode ser explicado possivelmente pelo fato do eletrodo ter chegado ao seu limite de potencial anódico, sendo então gerado majoritariamente oxigênio, ou seja, gasta-se mais energia elétrica, porém não há aumento na eficiência da degradação. Alguns fatores também contribuem para a redução da eficiência do processo eletrolítico, como por exemplo, efluentes que possuem alta alcalinidade, que possivelmente estão presentes em lixiviados de aterros sanitários antigos, na forma de carbonatos e bicarbonatos e presença de compostos aromáticos, agindo como sequestrantes do radical hidroxila tornando-o menos eficiente na oxidação dos compostos orgânicos, conforme equações 7 e 8 (DENG e ENGLEHARDT, 2007; MAHMOUD e FREIRE, 2007). Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$, atuando como inibidores das reações em cadeia.



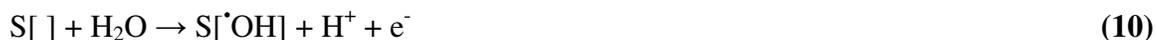
Testando o lixiviado do aterro sanitário municipal de Rio Claro-SP, Moraes e Bertazzoli (2005) utilizando as densidades de corrente de 39 e 116 mA cm⁻² em 180 minutos de tratamento, em vazão constante de 2000 L h⁻¹ com DQO inicial média de 1900 mg L⁻¹ obtiveram remoção de DQO de cerca de 21 e 73% respectivamente, ou seja, triplicou-se a densidade de corrente e a remoção da DQO aumentou. Essa remoção foi condizente com o aumento da densidade de corrente.

Conforme a Figura 9, com 250 mA cm⁻² a eficiência na redução da DQO em 60 minutos de tratamento, sem adição de eletrólitos foi de 25%; com a adição de NaCl foi de 83% ou 238 mg L⁻¹ de DQO e 51% ou 686 mg L⁻¹ de DQO com adição de Na₂SO₄, nas mesmas condições experimentais. Observa-se que a redução da DQO teve melhor desempenho quando foi adicionado NaCl ao tratamento. Thaveemaitree *et al.* (2003) também mencionaram que no caso da eletrólise em lixiviado, o aumento da densidade de corrente acarretou em aumento na produção de cloro/hipoclorito, contribuindo para o aumento da eficiência do tratamento.

A redução da DQO em lixiviados de aterro nos processos eletrolíticos se dá de forma direta e indireta. Na oxidação direta, mencionada no item 2.4.8, os poluentes são oxidados após a adsorção sobre a superfície do ânodo, sem o envolvimento de qualquer outra substância. Nas reações de “incineração eletroquímica”, o oxigênio é transferido a partir da água para o poluente orgânico usando energia elétrica. Um exemplo típico de incineração eletrolítica de fenol é descrito na equação 9 (COMMINELLIS e NERINI, 1995).



A geração dos radicais hidroxila ocorrem em alto potencial anódico, gerados a partir da descarga da água, conforme equação 10 e 11 (LI *et al.*, 2001).



Onde: S representa a superfície do eletrodo. Já na eletrólise indireta os radicais hidroxila não são os únicos responsáveis pelos mecanismos de oxidação da matéria orgânica, portanto são gerados agentes que são responsáveis pela oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos que pode ser cloro / hipoclorito quando foi adicionado NaCl como eletrólito e o persulfato quando foi adicionado o Na₂SO₄.

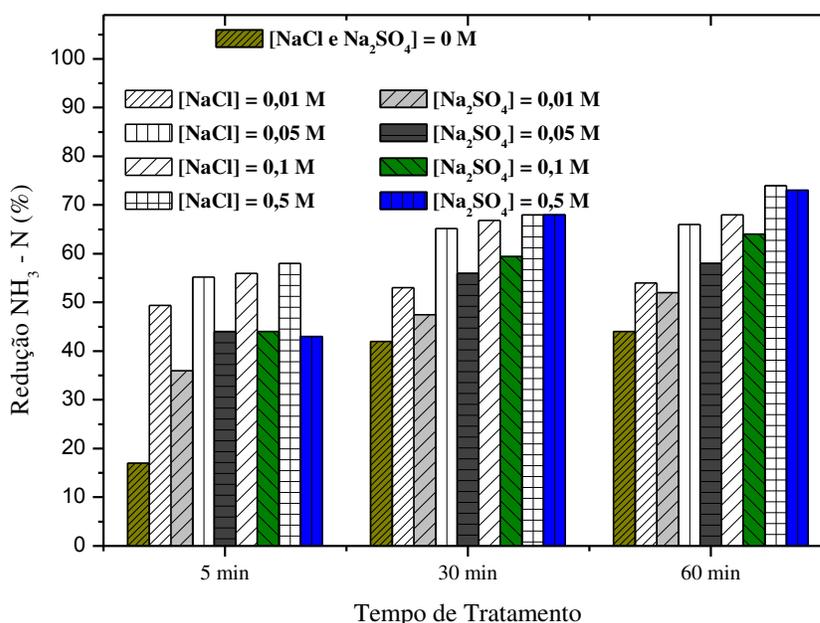
5.2.2 Redução de Amônia

Em relação à amônia, que é liberada pela decomposição de proteínas presentes nos resíduos orgânicos, tem sido relatada sua presença nos lixiviados em concentrações de 500 a 2000 mg L⁻¹ (KJELDSEN *et al.*, 2002).

A influência da variação de densidade de corrente testada foi pouco significativa na remoção de amônia, pois obteve-se em média 40% em todos os ensaios onde não foi adicionado eletrólitos, em 60 minutos de tratamento.

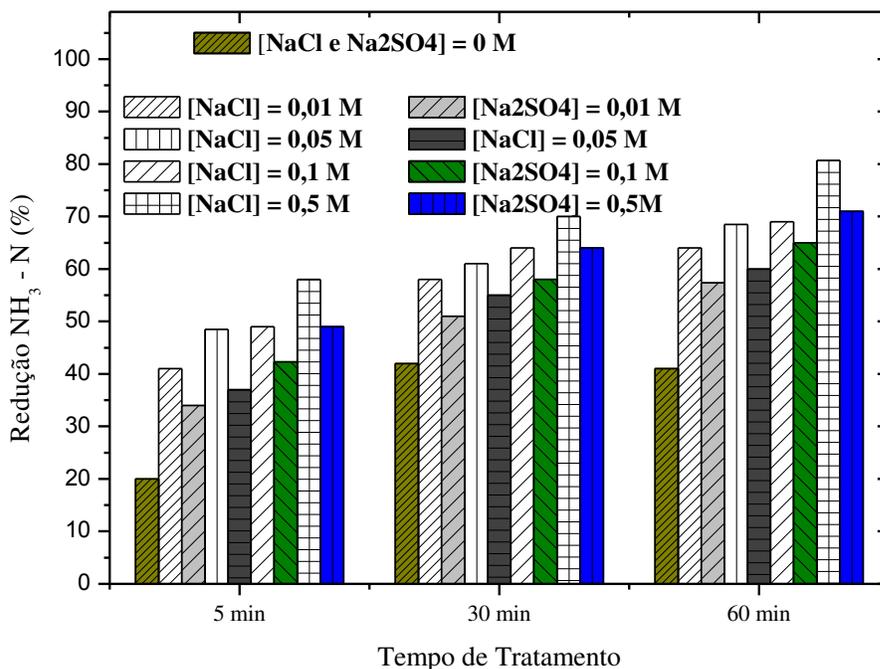
A redução percentual da amônia nos ensaios onde foi verificada a influência da variação da densidade de corrente, do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos suportes são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12.

Figura 10. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Como pode ser visto na Figura 10, em 25 mA cm^{-2} sem adição de eletrólitos, a redução de amônia foi cerca de 45% após 60 minutos de tratamento. Quando os eletrólitos foram adicionados ao lixiviado, na concentração de 0,01 M a redução de amônia foi de aproximadamente 55% ou seja, foi capaz de reduzir 660 mg L^{-1} de amônia em 60 minutos de tratamento e nos ensaios onde foram testados as maiores concentrações de eletrólitos 0,5 M, para ambos os sais, a redução foi de cerca de 75% sendo capaz de reduzir 900 mg L^{-1} de amônia. Nota-se que quanto maior a concentração de eletrólitos adicionados ao tratamento, maior a redução de amônia e o tratamento eletrolítico foi capaz de remover amônia já no início do tratamento após 5 minutos.

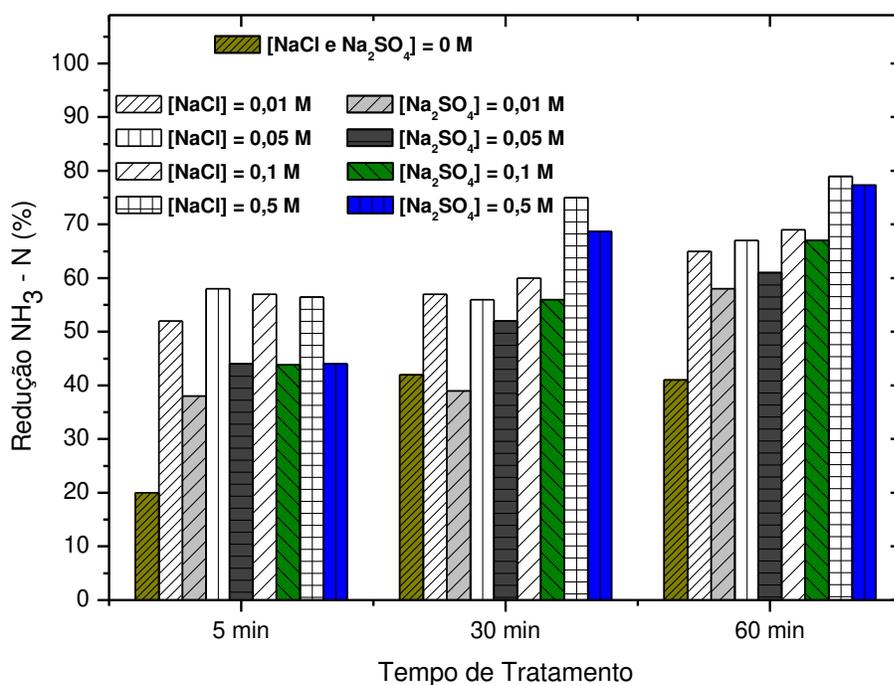
Figura 11. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Conforme Figura 11, na densidade de corrente de 125 mA cm^{-2} a redução de amônia sem adição de eletrólito foi de 42%, valor similar ao encontrado nos ensaios com 25 mA cm^{-2} , ou seja, a densidade de corrente foi aumentada 5 vezes e a eficiência na redução de amônia praticamente se manteve. Nos ensaios com adição de NaCl, na menor e na maior concentração, ou seja, 0,01 e 0,5 M a redução da amônia foi de 65 e 80% respectivamente, chegou-se a uma concentração final

de amônia de 420 e 240 mg L⁻¹ após 60 minutos de tratamento. Nos ensaios com Na₂SO₄ nas mesmas condições descritas para o NaCl, a concentração final de amônia foi de 540 mg e 360 mg L⁻¹ respectivamente para 0,01 e 0,5 M. Observa-se que a redução percentual de amônia quando foi adicionado eletrólitos também foi similar aos ensaios com 25 mA cm⁻², pois a eficiência média do tratamento aumentou em 35% , tendo valores finais para concentração de amônia de 300 e 240 respectivamente para as densidades de corrente 25 e 125 mA cm⁻² após 60 minutos de tratamento.

Figura 12. Redução percentual de amônia em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



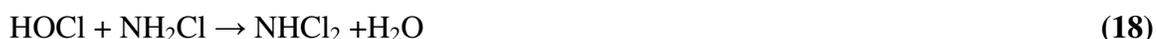
Nos ensaios com 250 mA cm⁻², Figura 12, a redução de amônia sem adição de eletrólito foi de 40% e de 80% para os dois sais utilizados, ou seja, ao adicionar eletrólitos ao tratamento, a eficiência do tratamento aumentou 40%. O tratamento eletrolítico foi capaz de reduzir significativamente a concentração de amônia. A concentração inicial média foi de 1200 mg L⁻¹ e após o tratamento foi para 240 mg L⁻¹. Todas as densidades de corrente utilizadas nos ensaios foram capazes de reduzir a concentração de amônia, possivelmente devido à oxidação indireta devido à geração de oxidantes como o hipoclorito a partir da presença de cloreto e outros

eletrólitos presentes no lixiviado e também após a adição dos eletrólitos ao tratamento, conforme mencionado em 5.2.1. A densidade de corrente mínima utilizada possivelmente foi suficiente para transformar cloreto em hipoclorito. A oxidação indireta, ou seja, a geração do cloro / hipoclorito ocasionado pela oxidação anódica do cloreto presente no lixiviado, estão descritas nas equações 12 a 16 (CHIANG *et al.*, 1995a)



Isso ocorre porque o cloro formado a partir do cloreto presente no lixiviado, forma ácido hipocloroso. Sendo um ácido fraco, o HOCl se dissocia parcialmente, produzindo o íon hipoclorito e o íon hidrogênio (ANGLADA *et al.*, 2009)

Neste caso, a amônia presente no lixiviado pode ser removida através do mecanismo semelhante ao da reação do *breakpoint*, conforme equações 17 a 20 (CHIANG *et al.*, 1995 b)



Na oxidação indireta na presença de sais de sulfato, o sulfato de sódio acelera a mineralização da matéria orgânica. As possíveis reações de formação de persulfato são mostradas nas equações 21 a 23 (COMMINELLIS e NERINI, 1995; MAO *et al.*, 2008).



Como pôde ser observado, a remoção de amônia foi maior do que a remoção de DQO durante a eletrólise. Este fato também foi mencionado por Chiang *et al.* (1995a), Feki *et al.* (2009) e Zang *et al.* (2010) quando o lixiviado foi oxidado eletroquimicamente usando diversos eletrodos como de titânio, PbO₂ e grafite. Durante a oxidação eletroquímica de lixiviado, tanto amônia quanto DQO são removidos simultaneamente. Segundo Deng e Englehardt (2007) a remoção de amônia é maior do que a de DQO quando a oxidação indireta é predominante.

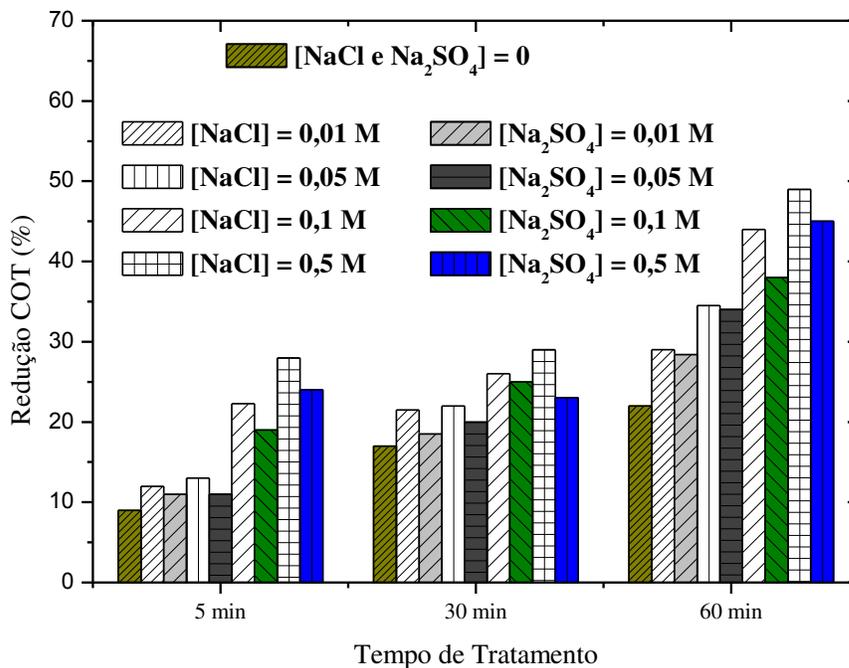
Ainda segundo Chiang *et al.* (1995a) durante a eletrólise de lixiviados em anodos de óxido, a amônia numa sequência de oxidações, é oxidada a NH₂Cl, NOH e depois para N₂. Os mesmos autores utilizando também eletrodo DSA conseguiram remoção de amônia superior a 35% com densidade de corrente de 150 mA cm⁻² em 240 minutos de tratamento, com concentração inicial de amônia de 2600 mg L⁻¹.

ZHAO *et al.* (2010) também conseguiram redução significativa no tratamento eletrolítico de lixiviado, em ensaios utilizando densidade de corrente de 67,1 mA cm⁻², em 150 minutos de tratamento, obtiveram cerca de 94% de remoção de amônia.

5.2.3 Redução de COT

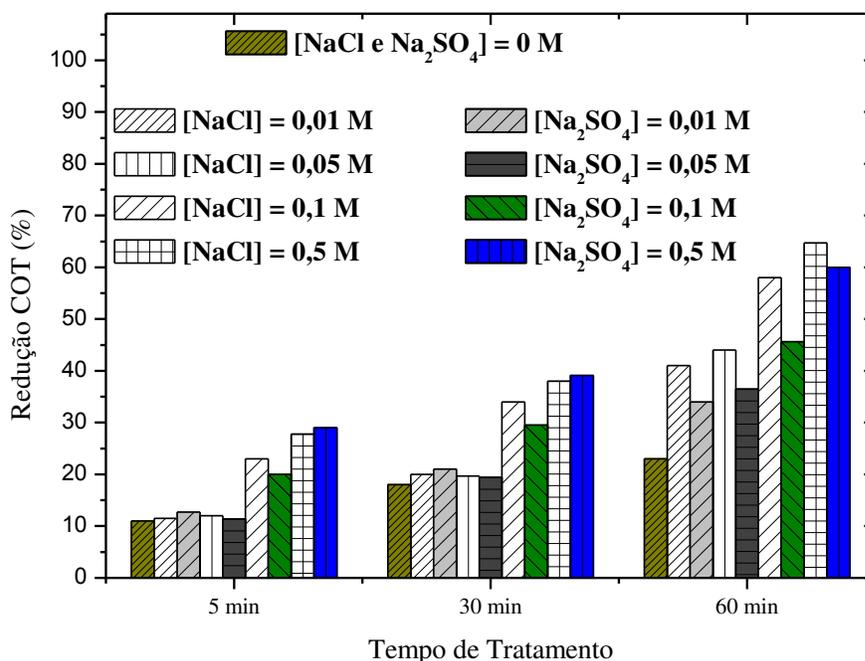
A redução percentual de COT nos ensaios onde foi verificado a influência da densidade de corrente, tempo de tratamento e da adição de NaCl e Na₂SO₄ no tratamento eletrolítico, é mostrado nas Figuras 13, 14 e 15.

Figura 13. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Nos ensaios com 25 mA cm^{-2} após 60 minutos de tratamento, sem adição de eletrólitos, houve redução de 23% do COT do lixiviado. Em geral com a adição dos sais NaCl e Na₂SO₄ houve redução de COT superior a 30% na presença de 0,01M de ambos eletrólitos e de 45 e 50% na concentração de 0,5 M de Na₂SO₄ e NaCl respectivamente, ou seja, a adição de eletrólitos aumentou 27% a eficiência do tratamento eletrolítico.

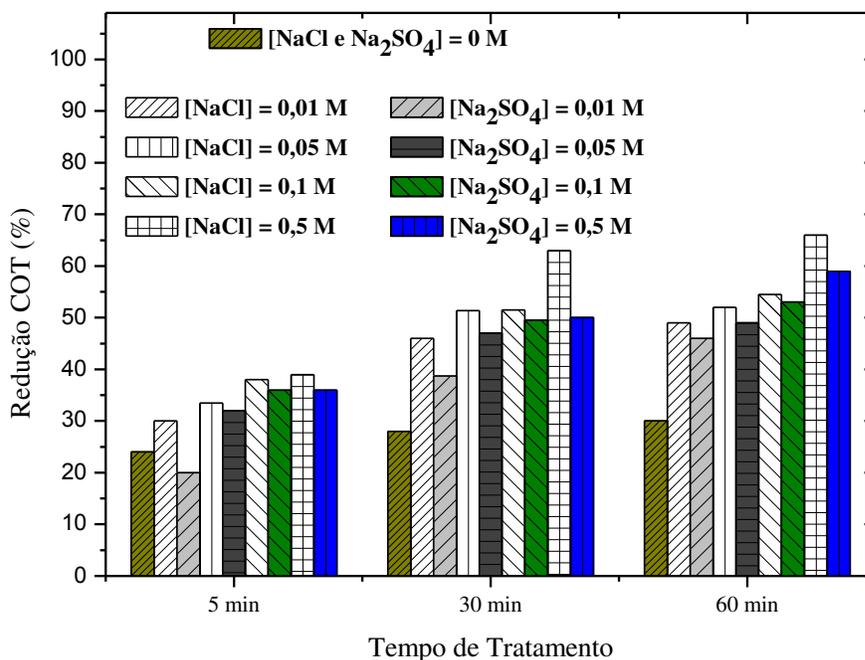
Figura 14. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Com 125 mA cm^{-2} nos ensaios sem adição de eletrólitos, a redução da COT foi de 25%. Com a adição de 0,01M dos eletrólitos, a redução foi de 45 e 35% respectivamente para NaCl e Na₂SO₄ e de 65% com adição de NaCl e 60% com Na₂SO₄, após 60 minutos de tratamento, na concentração de 0,5M. A adição dos eletrólitos aumentou 40% a eficiência do tratamento. Nota-se novamente, que a contribuição para o aumento da remoção de COT foi parecida para ambos os eletrólitos. Portanto, tanto a oxidação com cloro/hipoclorito quanto com persulfato possivelmente gerados, tem desempenhos parecidos na redução do COT. Moraes e Bertazzoli (2005) obtiveram 57% de remoção de COT com densidade de corrente de 116 mA cm^{-2} .

A remoção de COT quando foi utilizado 250 mA cm^{-2} foi de 30% sem eletrólitos extras e de 66 e 59% quando foi adicionado respectivamente 0,5 M de NaCl e Na₂SO₄ após 60 minutos de tratamento, ocasionando aumento de cerca de 30% no tratamento. Novamente, tanto NaCl como Na₂SO₄ tiveram resultados similares, conforme Figura 15.

Figura 15. Redução percentual de COT em função do tempo de tratamento e da concentração de eletrólitos no processo eletrolítico. $J = 250 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



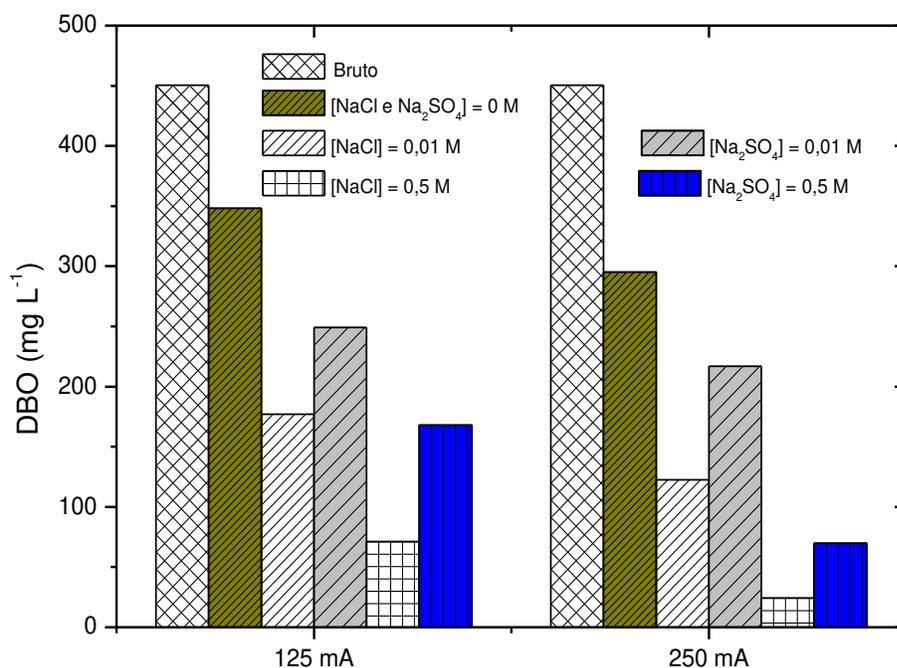
Observa-se que quando a concentração de eletrólitos foi aumentada, a redução de COT também aumentou. Conforme descrito em 5.2.2, a eletrólise indireta com a adição de NaCl possivelmente gerou cloro/hipoclorito. Já com a adição de sulfato de sódio, além da geração de persulfato ($S_2O_8^{2-}$), possivelmente houve a geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que também é um forte oxidante, conforme equação 24 e 25 (GALLONE, 1973)



5.2.4 Redução de DBO

A avaliação da redução de DBO foi realizada em triplicata nos ensaios onde não houve adição de eletrólitos ao tratamento e nas concentrações de 0,01 e 0,5 M tanto para cloreto de sódio quanto para sulfato de sódio, após 60 minutos de tratamento, conforme Figura 16.

Figura 16. Concentração final da DBO após 60 minutos de tratamento eletrolítico. $J = 125$ e 250 mA cm^{-2} e $Q = 400 \text{ L h}^{-1}$



Nota-se que quando o lixiviado foi eletrolizado sem adição de eletrólitos, a redução de DBO foi de aproximadamente 20% em 125 mA cm^{-2} e 33% em 250 mA cm^{-2} após 60 minutos de tratamento. Observa-se que a densidade de corrente foi dobrada e a diferença na redução entre elas foi de 13%. Quando foi adicionado 0,01 M de NaCl, a redução foi de 60 e 73% para os ensaios com 125 e 250 mA cm^{-2} respectivamente e de 81 e 91% quando foi adicionado 0,5M de NaCl. Novamente o aumento na densidade de corrente de 125 para 250 mA cm^{-2} ocasionou um aumento na redução média da DBO de 12%. A adição de Na₂SO₄ (0,01 M) foi capaz de reduzir cerca de 45 e 50% para 125 e 250 mA cm^{-2} e a adição de Na₂SO₄ (0,5 M) reduziu a concentração da DBO em 60 e 83% para 125 e 250 mA cm^{-2} respectivamente após 60 minutos de tratamento. O mesmo comportamento em relação ao efeito do aumento da densidade de corrente também foi observado para o sulfato de sódio, ou seja, dobrou-se a densidade de corrente e a redução da carga orgânica não aumentou. Provavelmente foi atingida a corrente limite da reação eletroquímica, o que acarreta em maior geração de O₂ e/ou H₂ e não um aumento na taxa de reação de oxidação dos compostos orgânicos.

Em geral, o tratamento eletrolítico foi capaz de reduzir 90% da DBO, na concentração de eletrólito de 0,5 M de NaCl em 250 mA cm^{-2} após 60 minutos, chegando a concentração final de aproximadamente 45 mg L^{-1} e cerca de 75 mg L^{-1} de DBO quando foi utilizado Na_2SO_4 nas mesmas condições descritas para o NaCl como eletrólito.

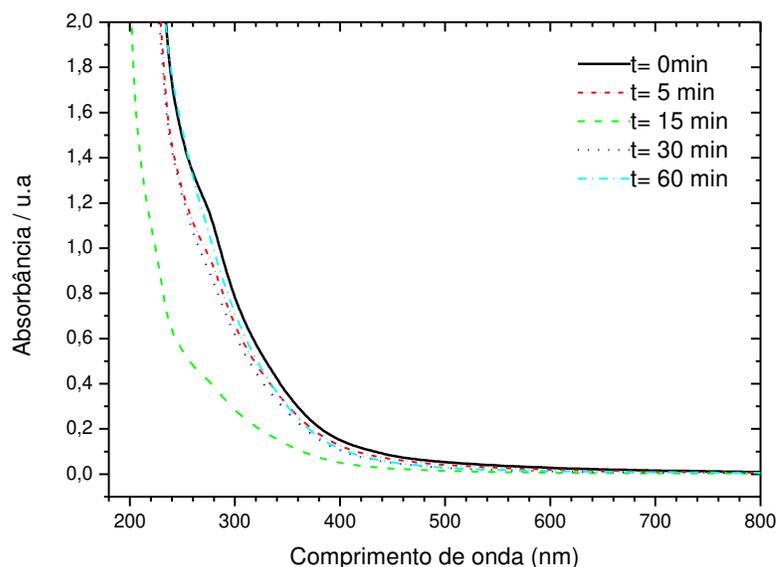
5.2.5 Caracterização do Lixiviado em Relação ao Espectro UV-VIS

Realizaram-se varreduras em espectrofotômetro entre 180 a 800 nm, tanto para o lixiviado bruto quanto para o lixiviado tratado em todos os tempos (5, 30 e 60 minutos) e em todas as concentrações de eletrólitos NaCl e Na_2SO_4 (0,01, 0,05, 0,1 e 0,5 M).

Em todos os experimentos com o lixiviado, não houve formação de picos em nenhum comprimento de onda dentro da faixa UV-VIS e sim apenas o deslocamento de todas as curvas no sentido da redução do valor de absorvância. Isto pode indicar que não está ocorrendo a formação de subprodutos derivados do lixiviado, e os tratamentos podem estar convertendo os fragmentos de compostos orgânicos, ácidos orgânicos e outras substâncias tóxicas contidas no efluente para CO_2 e água.

Na Figura 17 é mostrado o gráfico obtido para o valor de corrente de 125 mA cm^{-2} . O comportamento foi similar para as diferentes amostras e condições experimentais.

Figura 17. Absorvância em função do comprimento de onda para os testes com lixiviado bruto e em diferentes tempos de tratamento. $J= 125 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q= 250 \text{ L h}^{-1}$.

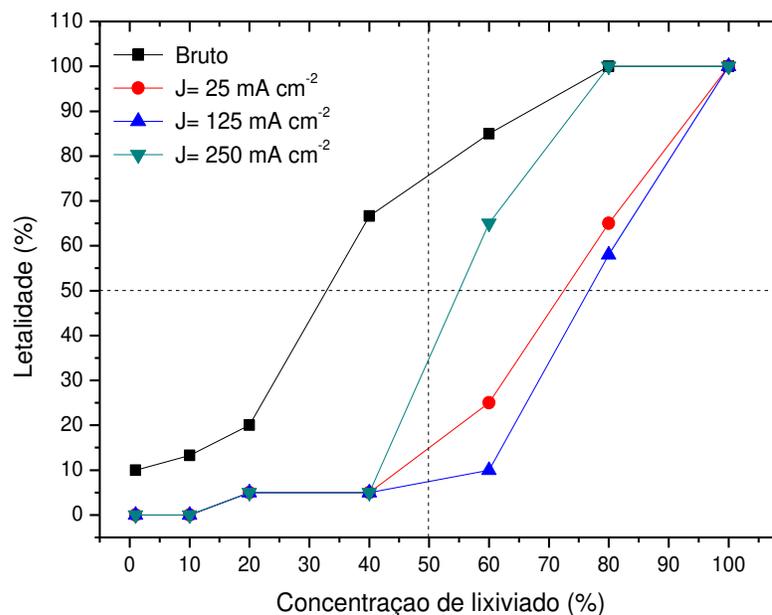


A forte absorção até 420 nm indica que substâncias que absorvem na região do visível e do ultravioleta, tais como aromáticos, por exemplo, estão presentes no lixiviado (BEKBÖLET *et al.*, 1996)

5.2.6 Avaliação da Toxicidade com *Artemia salina*

A toxicidade do lixiviado frente a *Artemia salina* para as diferentes densidades de corrente testadas encontra-se representada no gráfico da Figura 18.

Figura 18. Letalidade percentual de *Artemia salina* em relação ao lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente em função da densidade de corrente. $Q= 400 \text{ L h}^{-1}$.

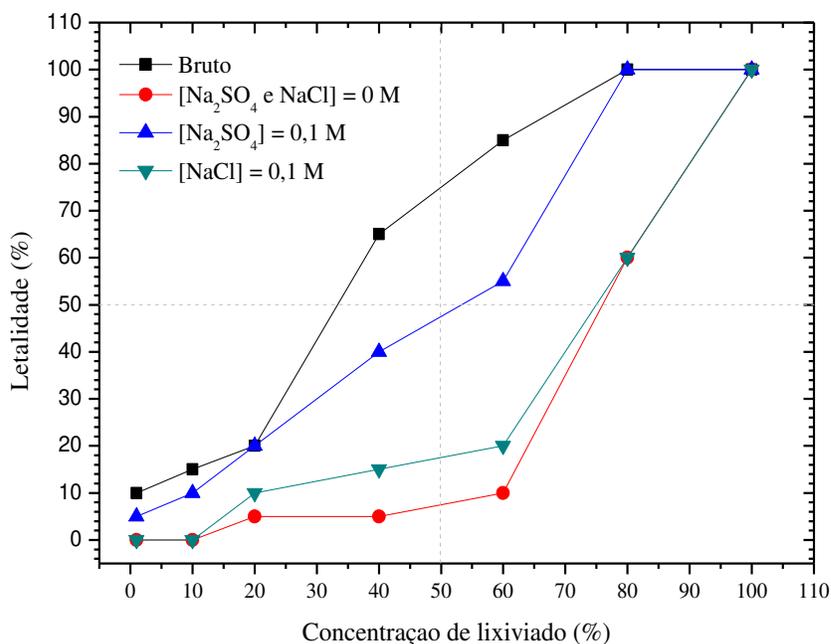


Observa-se que o tratamento eletroquímico contribuiu para a diminuição da toxicidade do lixiviado, possivelmente devido à remoção da amônia, considerada tóxica para organismos aquáticos. A densidade de corrente de 125 mA cm^{-2} apresentou a menor toxicidade entre as densidades de corrente testadas, possivelmente porque houve menor geração de subprodutos. A concentração letal (LC_{50}) para o lixiviado bruto foi de 29,63 e para o lixiviado tratado utilizando-se as densidades de corrente de 25; 125 e 250 mA cm^{-2} foram de 54,84; 69,65 e 47,18% respectivamente.

A toxicidade do lixiviado tratado com adição de eletrólitos também foi determinada através de bioensaios com náuplios de *Artemia salina*, conforme Figura 19.

Correlacionando-se os parâmetros físico-químicos analisados, a concentração de amônia ($\text{NH}_3\text{-N}$) possivelmente foi o principal composto causador de toxicidade para os náuplios de *Artemia salina*. A remoção de amônia ocasionada pelo tratamento eletroquímico foi superior a 40% em todas as densidades de corrente testadas. A concentração de amônia diminuiu de 1200 mg L^{-1} para 638 mg L^{-1} em 60 minutos de tratamento eletroquímico. Conseqüentemente, houve uma considerável redução da toxicidade aguda do lixiviado. Svensson *et al.* (2005) obtiveram apenas 20% de imobilidade de *Artemia salina* em uma concentração de amônia de 800 mg L^{-1} o que demonstra também a alta tolerância à amônia para este organismo. A correlação entre amônia e toxicidade também foi reportada por Silva *et al.* (2004) e Pivato e Gaspari (2006).

Figura 19. Letalidade percentual de *Artemia salina* em relação ao lixiviado bruto e tratado eletroquimicamente em função da concentração de eletrólitos. $J = 125 \text{ mA cm}^{-2}$.



Investigando um lixiviado com DQO de 1200 mg L^{-1} Bloor *et al.* (2005) encontraram $\text{LC}_{50-24 \text{ h}}$ de 18,30% para *Artemia salina*. Entre os principais poluentes orgânicos que podem

contribuir para a toxicidade do lixiviado, pode-se também citar o fenol, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) entre outros (BRAS *et al.*, 2000; RENOUA *et al.*, 2008), possivelmente presentes nas amostras utilizadas nos experimentos.

Como mencionado anteriormente, a remoção de amônia foi superior a 60% com a adição dos eletrólitos ao tratamento eletroquímico e cerca de 40% superior ao teste sem adição de eletrólitos com a mesma densidade de corrente em 125 mA cm^{-2} . A concentração final de amônia foi de 420 e 372 mg L^{-1} respectivamente quando utilizou Na_2SO_4 e NaCl como eletrólitos.

A toxicidade aguda dos náuplios submetidos ao lixiviado tratado foi LC_{50} 61,52 e 37,56 respectivamente quando se utilizou NaCl e Na_2SO_4 como eletrólitos. Silva *et al.* (2004) ao testar um lixiviado do aterro Metropolitano de Gramacho, RJ, que continha alta carga orgânica, principalmente DQO de 3460 mg L^{-1} e COT de 820 mg L^{-1} obtiveram LC_{50} de 11,9. A alta toxicidade do lixiviado deve-se possivelmente a concentração de amônia, de aproximadamente 800 mg L^{-1} .

5.2.7 Análise da Superfície de Resposta

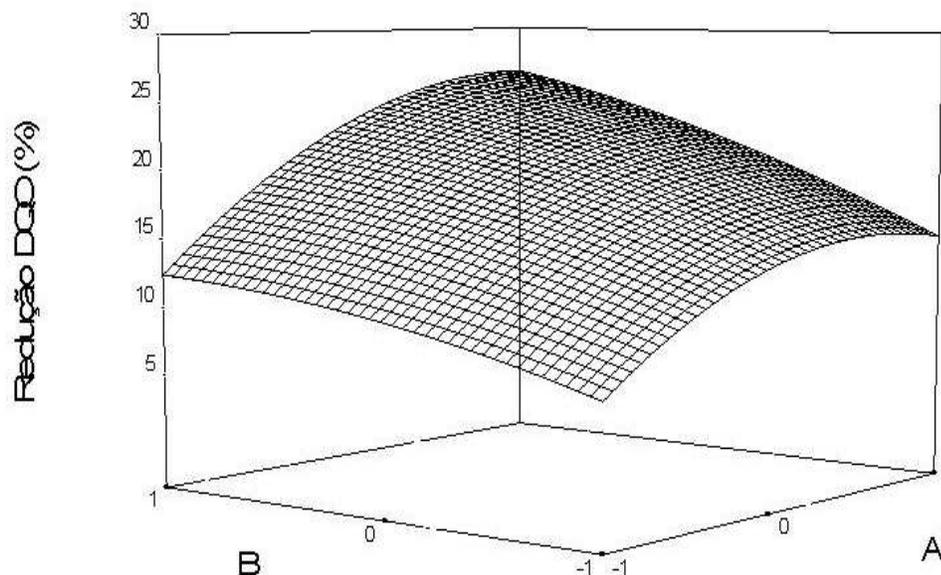
Modelos de superfície de resposta foram determinados para calcular a eficiência de remoção de DQO, amônia, COT em termos dos fatores codificados. Os modelos referentes a remoção dos parâmetros físico-químicos sem adição de eletrólitos suporte estão representados nas Figura 20 a 28 e os valores do teste F e $\text{Prof} > \text{F}$ se encontram no APÊNDICE B.

Todos os fatores insignificantes foram removidas de acordo com a o nível de confiança selecionado ($\text{Prob} > \text{F}$) $> 0,05$ (GUVEN *et al.*, 2008) e foi elaborado uma equação da eficiência do reator para cada parâmetro de resposta

O modelo para redução de DQO sem adição de eletrólitos foi significativo pois $\text{Prob} > \text{F} = 0,0089$ (Figura 20).

A precisão adequada do modelo mede a relação sinal - ruído e tem que ser superior a quatro (MOHAJERI *et al.*, 2010). No modelo descrito acima, a relação foi de 12,537. A qualidade do ajuste dos modelos foi verificada também pela determinação do coeficiente de regressão (R^2).

Figura 20. Superfície de Resposta para redução de DQO sem adição de eletrólitos



Quanto mais próximos os valores de R^2 são de 1, melhores ajustados são os modelos. O R^2 do modelo para redução de DQO sem adição de eletrólitos foi de 0,9539. A equação geral que correlaciona a densidade de corrente em mA cm^{-2} (A) e o tempo de tratamento (B) em minutos é representada abaixo.

$$\text{Redução DQO} = 19,79 + 5,50A + 4,33 B \quad (23)$$

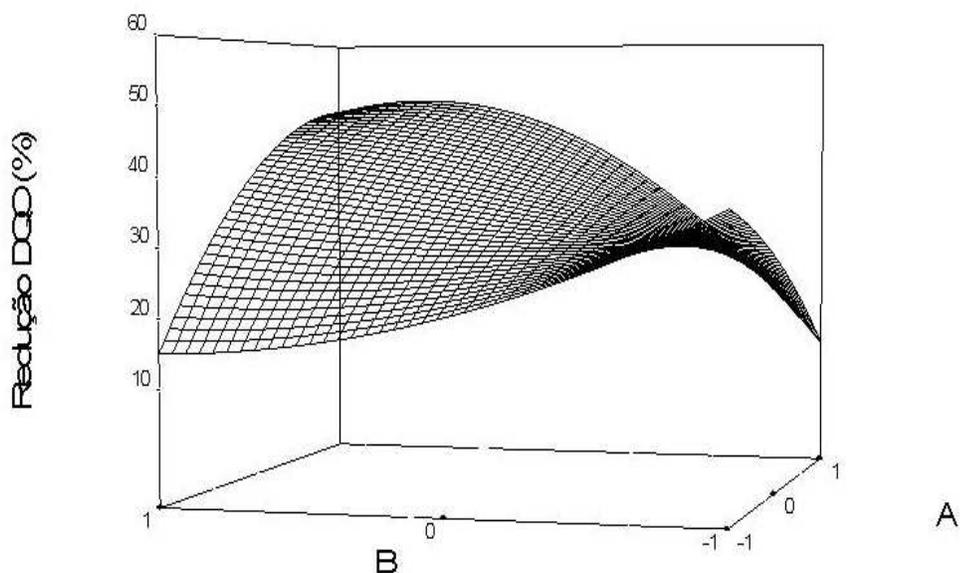
Nota-se que ambos fatores, densidade de corrente e tempo de tratamento são significativos para a remoção da DQO nos ensaios onde não foi utilizado eletrólito suporte.

O modelo para redução de DQO com adição de NaCl (Figura 21) também foi considerado significativo pois $\text{Prob} > F < 0,0001$. A relação sinal - ruído também foi superior a 4, sendo de 20,029. A regressão linear deste modelo foi $R^2 = 0,9695$. Os valores do teste F e $\text{Prof} > F$ se encontram no APÊNDICE A4.

Após serem excluídos os fatores insignificantes, foi determinado a redução de DQO para correlacionar a interação entre os fatores A, B e C.

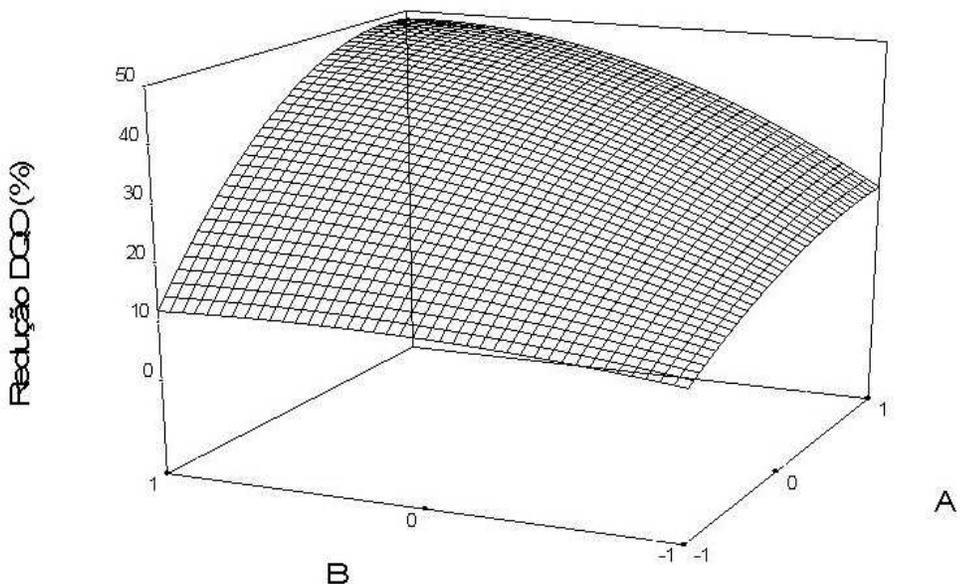
$$\text{Redução DQO (\%)} = 34,15 + 12,22A + 6,61B + 9,33C + 14,50AB + 5,96 C^2 - 9,83 AB^2 + 11,17 AC^2 + 7,75 ABC^2 \quad (24)$$

Figura 21. Superfície de Resposta para a redução de DQO nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Foi criado também, um modelo que determina a influência do Na_2SO_4 na redução da DQO, e é ilustrado na Figura 22.

Figura 22. Superfície de Resposta para a redução de DQO nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



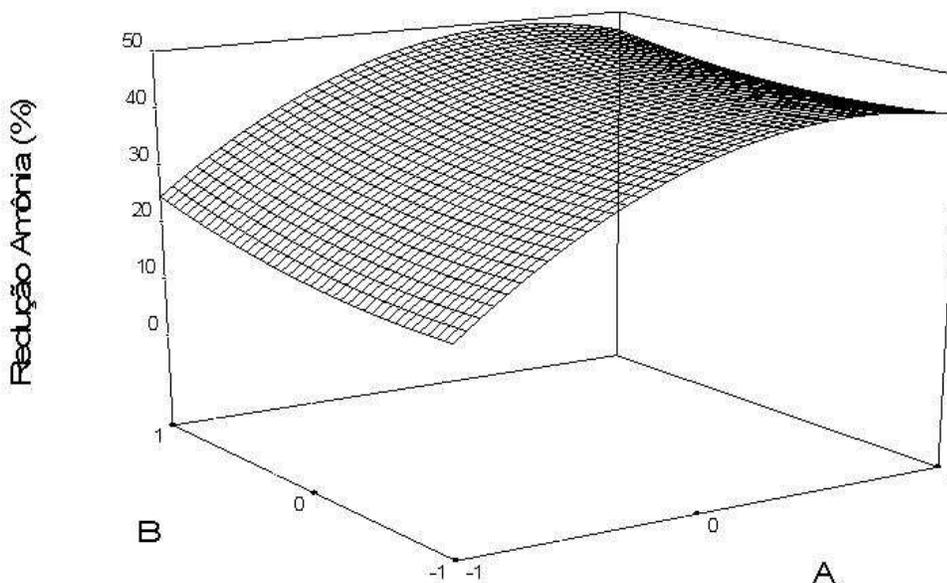
A superfície de resposta para remoção de DQO quando foi utilizado Na_2SO_4 foi considerado um modelo significativo, pois o valor de $\text{Prob} > F$ também foi menor que 0,0001. O sinal - ruído foi de 19,876, bem superior a 4. A regressão linear desse modelo foi $R^2 = 0,9827$. Após os fatores insignificantes serem retirados do modelo, foi determinado uma equação que demonstra a interação entre os fatores A e B com a adição de sulfato de sódio (C).

$$\text{Redução DQO (\%)} = 34,86 + 15,22A + 10,67B + 9,33C + 5,50AB - 7,01A^2 - 4,35B^2 - 3,75A^2B - 4,00A^2C - 3,87 ABC_2 \quad (25)$$

Nota-se que todos os fatores (A, B e C) apresentam efeitos principais e interações na remoção da DQO tanto quando foi adicionado NaCl quanto para Na_2SO_4 .

O modelo para redução de amônia quando não foi avaliada a influência da adição de eletrólitos, é representado na Figura 23.

Figura 23. Superfície de Resposta para redução de NH_3 - N sem adição de eletrólitos



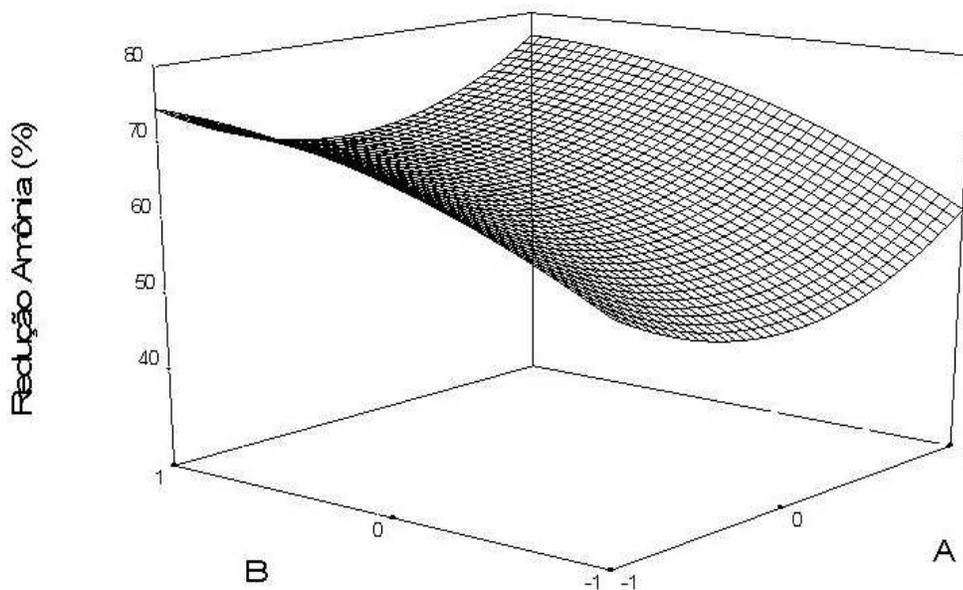
A remoção de amônia sem adição de eletrólitos foi considerado um modelo significativo com $\text{Prob} > F = 0,0003$ O sinal - ruído foi de 23,865 e o $R^2 = 0,9917$. Eliminando os fatores

insignificantes do modelos, calculou-se a equação que correlaciona a remoção de amônia com os fatores densidade de corrente (A) e tempo de tratamento (B)

$$\text{Redução NH}_3\text{-N (\%)} = + 41,57 + 11,83A + 2,50B - 10,64 AB \quad (26)$$

A redução de amônia quando foi verificado a influência da adição de NaCl também foi considerado um modelo significativo, pois $\text{Prob} > F < 0,0001$, com valor de sinal - ruído de 12,972 (Figura 24).

Figura 24. Superfície de Resposta para a redução de $\text{NH}_3\text{-N}$ nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Este modelo teve como regressão linear $R^2 = 0,8806$. Após a retirada dos fatores insignificantes:

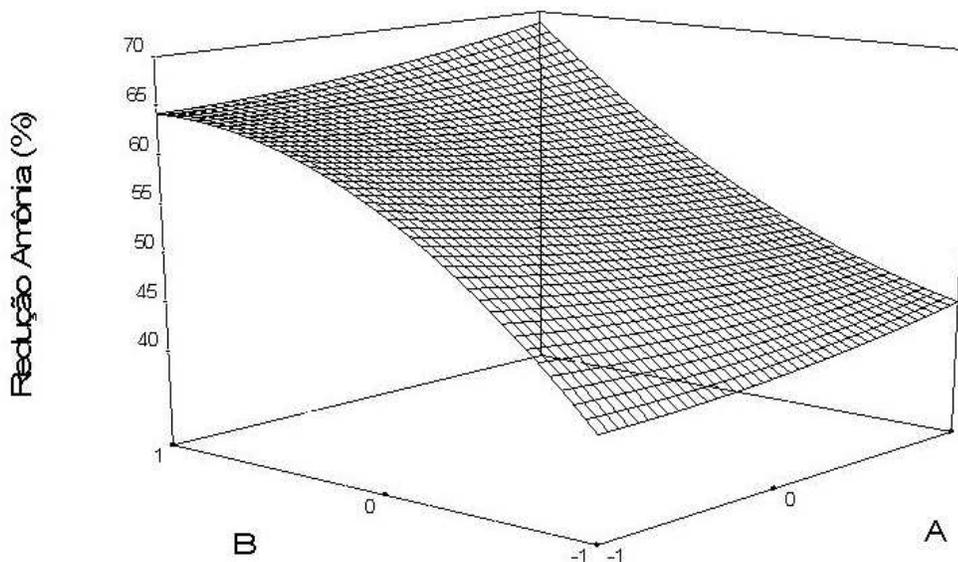
$$\text{Redução NH}_3\text{-N (\%)} = + 63,02 + 7,56B - 3,97C^2 + 4,17 A^2C \quad (27)$$

Observa-se que somente o fator B, tempo de tratamento exerce efeito principal, ou seja, a redução de amônia aumenta com o tempo de tratamento. A densidade de corrente mínima

utilizadas nos ensaios (25 mA cm^{-2}) teve praticamente o mesmo desempenho que a densidade de corrente máxima (250 mA cm^{-2}) e a concentração de NaCl seguiu o mesmo comportamento da densidade de corrente, ou seja, aumentou-se a concentração de NaCl, porém a redução de amônia não aumentou.

A adição de Na_2SO_4 na remoção de amônia foi significativo. $\text{Prob} > F < 0,0001 < 0,0001$. A regressão linear do modelo foi $R^2 = 0,9225$ e o sinal – ruído foi 15,125 (Figura 25)

Figura 25. Superfície de Resposta para a redução de $\text{NH}_3 - \text{N}$ nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[\text{NH}_3 - \text{N}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



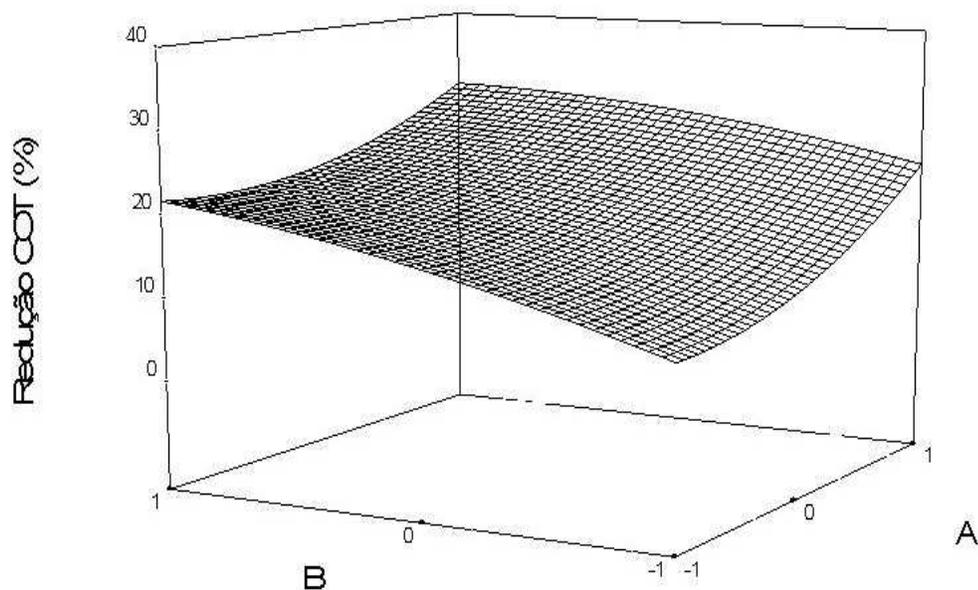
Após os fatores insignificantes serem removidos, chegou-se a um modelo geral para redução de amônia, conforme equação 28.

$$\text{Redução Amônia (\%)} = +54,90 + 12,14 B + 4,28BC + 4,77 AB^2 \quad (28)$$

Nota-se novamente que assim como no tratamento com adição de NaCl, a redução de amônia teve como fator principal o tempo de tratamento.

Foi obtido um modelo significativo para a redução de COT sem adição de eletrólitos, pois $\text{Prob} > F = 0,0015$ (Figura 26).

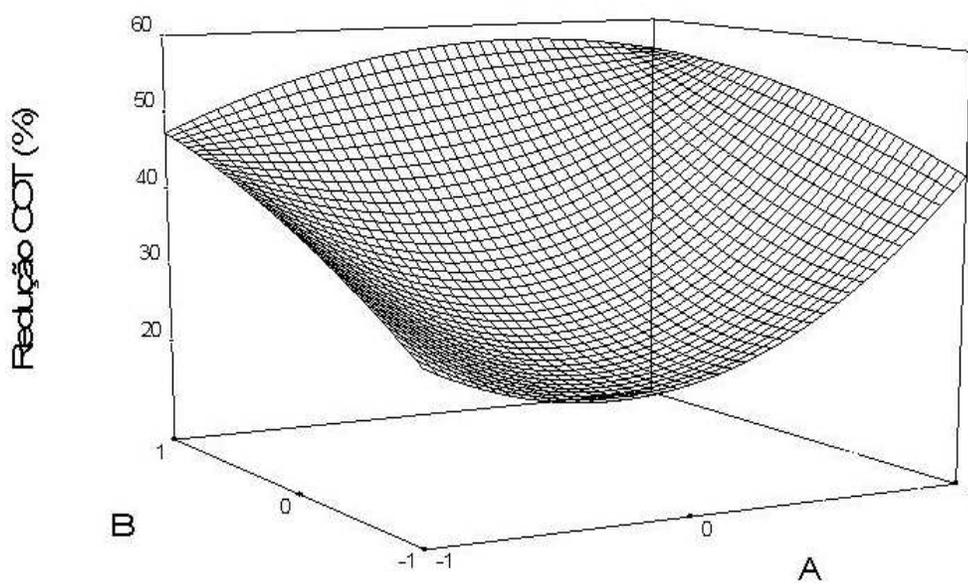
Figura 26. Superfície de Resposta para Redução de COT sem adição de eletrólitos



A força do modelo foi representado por $R^2 = 0,9814$ e o sinal - ruído foi de 20,515. A equação 27 representa a remoção de COT.

$$\text{Redução COT (\%)} = +19 + 5,83A + 5,17B + 3,50A^2 \quad (29)$$

Figura 27. Superfície de Resposta para a redução de COT nos ensaios eletroquímicos com adição de NaCl como eletrólito. $[] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



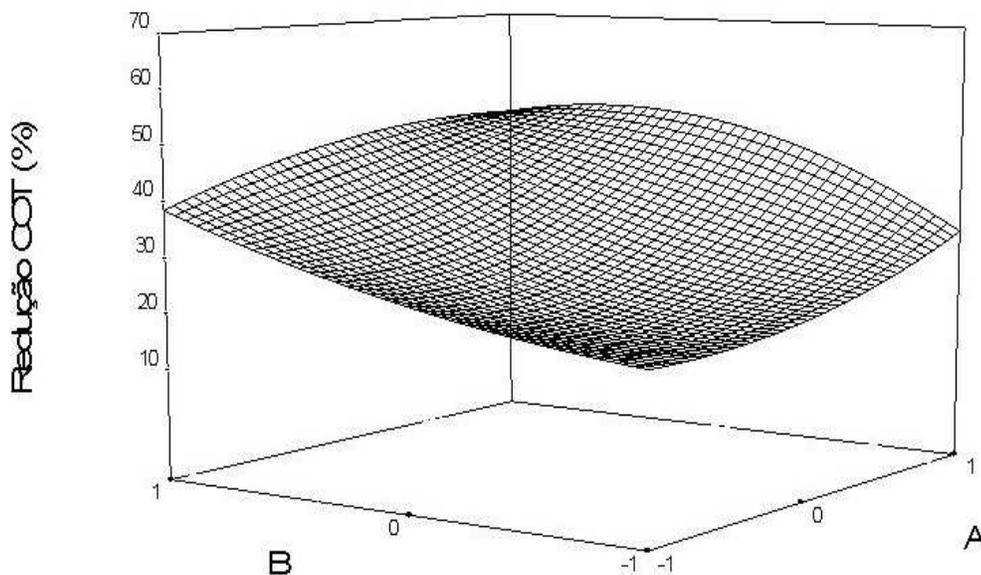
A adição de NaCl ao tratamento na redução de COT ocasionou em um modelo significativo estatisticamente. A regressão linear foi de $R^2 = 0,9288$, o valor de $\text{Prob} > F > 0,0001$ e o sinal - ruído foi de 17,297. O modelo para redução de COT é demonstrado a seguir, também após a retirada dos fatores insignificantes.

$$\text{Redução COT (\%)} = + 30,31 + 6,50A + 17,00B + 7,89C + 15,91A^2 + 9,75B^2 - 9,25 A^2B + 5,75AC^2 - 12,00A^2B^2 \quad (30)$$

Observa-se que todos os fatores densidade de corrente (A), tempo de tratamento (B) e concentração de eletrólito (C) foram responsáveis para redução de COT, ou seja, exerceram efeitos principais e interações no tratamento eletrolítico

O modelo para remoção de COT foi significativo estatisticamente quando foi utilizado sulfato de sódio como eletrólito. O valor de $\text{Prob} > F > 0,0001$, o $R^2 = 0,977$ e o sinal - ruído foi de 20,515 (Figura 28).

Figura 28. Superfície de Resposta para a redução de COT nos ensaios eletroquímicos com adição de Na_2SO_4 como eletrólito. $[\] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



A equação do modelo geral onde é correlacionado os fatores A,B e C é demonstrado na equação 31.

$$\text{Redução COT (\%)} = +28,54 + 11,95A + 12,98B + 2,63C + 1,86BC + 9,84A^2 + 6,68B^2 - 6,41C^2 - 3,70A^2B - 5,90AB^2 + 6,77B^2C - 9,78A^2B^2 \quad (31)$$

5.2.8 Custos do Tratamento

Observou-se que o desempenho das remoções de todos os parâmetros avaliados na densidade de corrente de 125 mA cm⁻² após 30 minutos de tratamento na concentração de 0,1 M de NaCl foi similar ao encontrado nas melhores condições (250 mA com 0,5 M NaCl), sendo a diferença entre eles inferiores a 15% de remoção. Portanto, para o cálculo do gasto do tratamento eletrolítico, foi considerado somente a densidade de corrente de 125 mA em todas as concentrações de NaCl, conforme tabela 4.

Tabela 4. Custos do tratamento eletrolítico (R\$ por m³)

NaCl [mol L ⁻¹]	Consumo Energético (KWh)	Valor Final (R\$/m ³)
0,01	14	2,98
0,05	24,75	5,53
0,1	18,25	4,09
0,5	14	6,58

Para a densidade de corrente de 125 mA cm⁻² foi aplicado uma corrente de 5A variável, conforme a concentração de eletrólitos. No ensaio no qual se utilizou 0,01 M de NaCl, a voltagem em 30 minutos de tratamento foi de 5,6V, para 0,05 M foi de 9V, para 0,1 M foi 7,3V e para 0,5M foi de 9,8 V. O cálculo energético do tratamento foi determinado segundo a equação 32. Considerando tarifa energética para o setor público de R\$ 0,20 KWh e valor do cloreto de sódio R\$ 120 a tonelada para o mês de novembro de 2012.

$$\tau = \frac{U \times I \times t}{V} \quad (32)$$

Onde

τ : Gasto energético, em KWh/m³

U: tensão elétrica, em volts

I: corrente, em amperes

t: tempo, em horas

V: volume do reator, em litros

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que a vazão de recirculação, dentro da faixa testada exerceu pouca influência nas remoções de DQO, COT, DBO e N-NH₃.

Além disso, o aumento na densidade de corrente acarreta aumento nas taxas de remoção de DQO, COT e DBO, onde as maiores remoções foram obtidas nos valores de densidade de corrente maiores. Observou-se também que a remoção de N-NH₃ não foi dependente do aumento da densidade de corrente, pois a menor densidade de corrente testada 25 mA cm⁻² teve o mesmo desempenho que a densidade de corrente máxima utilizada 250 mA cm⁻².

A adição dos eletrólitos NaCl e Na₂SO₄ em diferentes concentrações no tratamento aumentou significativamente a eficiência do tratamento eletrolítico. Quanto maior a concentração de eletrólito, maiores são as taxas de redução dos parâmetros físico-químicos, onde o NaCl teve desempenho superior ao Na₂SO₄.

Conclui-se também que o tempo de tratamento é um fator que exerce efeito principal na remoção da DQO, DBO, COT e N-NH₃, onde as maiores remoções foram observadas em tempos de tratamento maiores.

No tratamento eletrolítico, após 60 minutos de tratamento a 250 mA cm⁻², 0,5 M de NaCl e 400 L h⁻¹ foi possível remover 80% de DQO, 75% de N-NH₃, 65% de COT e 90% de DBO. Levando-se em conta somente a remoção de amônia, a densidade de corrente mínima de 25 mA cm⁻² já teve excelente desempenho, em 30 minutos de tratamento.

Quando foram realizados ensaios toxicológicos com o microcrustáceo *Artemia salina*, observou-se reduções na toxicidade do lixiviado. Isto pode indicar que o tratamento não gera subprodutos tóxicos.

Através da Análise da Superfície de Resposta, foi possível desenvolver um modelo significativo estatisticamente, através de equações matemáticas, para a remoção de DQO, COT e N-NH₃, onde foi correlacionado densidade de corrente, tempo de tratamento e concentração de eletrólitos. Em conjunto com o estudo cinético, constitui-se de uma importante ferramenta para o aumento de escala deste sistema.

O sistema se mostra economicamente viável para tratar este tipo de efluente em comparação aos tratamentos convencionais normalmente utilizados, com a vantagem de ser rápido, ocupa pouco espaço e não gerar lodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8419** - Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento, 1992.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. São Paulo, 2011.

Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br>>. Acessado em 07/10/12.

ANGELIS, D. F.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; CORSO, C. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIDÓIA, E. D. Eletrólise de resíduos poluidores – I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**. v. 21, n. 1, pp. 20-24, 1998.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Pilot scale performance of the electrooxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. **Environmental Science & Technology**. v. 43, pp. 2035–2040, 2009.

APHA. **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater**. 21th ed. AWWA: Washington. 1998.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2^a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002, 405 p.

BEKRI-ABBES, I.; BAYOUDH, S.; BAKLOUTI, M. A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic. **Desalination**. v. 204, pp. 198 – 203, 2007.

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. **Solar Energy**. v. 56, pp. 455-469, 1996.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes. **Chemosphere**. v. 42, pp. 351–359, 2001.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v. 25, n. 3, pp. 477-482, 2002.

BLOOR, M.C.; BANKS, C.J.; KRIVTSOV, V. Acute and sublethal toxicity tests to monitor the impact of leachate on an aquatic environment. **Environment International**. v. 31, pp. 269–273, 2005.

BRAS, I.; SANTOS, L.; ALVES, A. Monitoring organochlorine pesticides from landfill leachates by gas chromatography-electron-capture detection after solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography**. v.891, pp.305–311, 2000.

CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Ammonium Removal from Landfill Leachate by Anodic Oxidation. **Journal Hazardous Materials**. v 144, pp. 715 – 719, 2007.

CANIZARES, P.; MARTINEZ, F.; DIAZ, M.; GARCIA-GOMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 149 pp.118–124, 2002.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v.38, pp.11–41, 2004.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: UFMG, 246 p, 1997.

CHIANG, L. C.; CHANG, J. E.; WENT, T. C. Indirect oxidation effect in electrochemical treatment of landfill leachate. **Water Research** . v. 29, pp. 671–678, 1995a.

CHIANG L. C.; CHANG, J. E., WEN, T. C. Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**. v.12, pp. 71–82, 1995 b.

CISCATO, C. A. Aplicações da Eletrólise. **Revista de Ensino de Ciências**. n. 21, pp. 24-36, 1988.

CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**. v. 48, pp. 393–399, 2002.

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique**. v. 93, pp. 673-679, 1996.

COMMINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.25, pp. 23–28. 1995.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 23, n. 2, pp. 108-112, 1993.

COSSU, R.; POLCARO, A. M.; LAVAGNOLO, M. C.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. **Environmental Science & Technology**. v.32, pp3570–3573, 1998.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**. v. 27, pp. 380–388, 2007.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**. v. 36, pp. 1034–1042, 2002.

FEKI, F.; ALOUI, F.; FEKI, M.; SAYADI, S. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. **Chemosphere**. v. 75, pp. 256–260, 2009.

FRASCARI, D.; BRONZINI, F.; GIORDANO, G.; TEDIOLI, G.; NOCENTINI, M. Longterm characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. **Chemosphere**. v. 54, pp. 335–343, 2004.

GALLONE, P. **Trattato di ingegneria elettrochimica**. Milão, Italia, 1973, 863 p.

GHAFFARI, S.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; ZINATIZADEH, A. A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–occulation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, pp. 650–656, 2009.

GUIZARD, J. B. R.; PERES, C. R.; BRONZEL, D.; FERREIRA, E. R.; PONTES, F. F. F.; RAFALDINI, M. E. **Aterro Sanitário de Limeira**. Relatório Técnico- Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal, Curso de Engenharia Ambiental, 2004, 57 p.

GUVEN, G.; PERENDECI, A.; TANYOLAC, A. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology, **Journal of Hazardous Materials**. v. 157, pp. 69–78, 2008.

IPT– Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. IPT/CEMPRE, 2000.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachates by fed-batch operation. **Bioresource Technology**. v. 94, pp. 285–291, 2004.

KJELDTSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v.32, pp. 297–336, 2002.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 4, pp. 22–26, 2002.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLASQUEZ, R. Characteristics of landfill leachate and alternatives for their treatment: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**.v. 40, pp. 223-250, 1988.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, vol 1, 7^a reimpressão, 1998, 211p.

LI, X. M.; WANG, M.; JIAO, Z. K.; CHEN, Z. Y. Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. **China Water & Wastewater**. v. 17, pp. 14–17, 2001.

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. Comparaison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. **Environmental Pollution**. v. 111, pp.273–281, 2001.

MAO, X. H.; WEI, L.; HONG, S.; ZHU, H.; LIN, A.; GAN, F. X. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation. **Journal of Environmental Sciences**. v. 20, pp. 1386–1391, 2008.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 804 p. 1996.

MARTIN, C. D.; DARTIN, C.; JOHNSON, K. D. The use of extended aeration and in-series surface-flow wetlands for landfill leachate treatment. **Waste Management Research**. v.13, pp. 103–121, 1995.

MARY CELIN, S.; PANDIT, M.; KAPOOR, J. C.; SHARMA, R. K. Studies on hoto-degradation of 2,4-dinitro toluene in aqueous phase. **Chemosphere**. v. 3, pp. 63–69, 2003.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química. Nova**. v. 30, n. 1, pp. 198-205, 2007.

MEHMOOD, M. K.; ADETUTU, E.; NEDWELL, D. B.; BALL, A. S. In situ microbial treatment of land. ll leachate using aerated lagoons. Short Communication. **Bioresource Technology**. v. 100, pp. 2741–2744, 2009.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. New York: McGraw-Hill. 1334 p. 2003.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**. v. 58, pp. 41–46, 2005.

MOHAJERI, S.; AZIZA, H. A.; ISA, M. H.; ZAHED, M. A.; ADLAN, M. N. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton Technique. **Journal of Hazardous Materials**. v. 176, pp. 749–758, 2010.

NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRANDI, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. **Water Science and Technology**. v. 34, pp.17–24, 2006.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes a comparative study. **Dyes and Pigments**. v.60, pp. 61–68, 2004.

ORUPOLD, K.; TENNO, T.; HENRYSSON, T. Biological lagooning of phenols containing oil shale ash heaps leachate. **Water Research**. v. 34, pp. 4389– 4396, 2000.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**. v. 23, pp. 441 – 446, 2003.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; SIRÉS, I. **Electrochemical process for the treatment of landfill leachate**. Journal of Applied Electrochemistry. v. 40, n. 10, pp. 1721-1727

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2nd ed. London: Blackie, 1993, 653p.

PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. **Waste Management**. v.26, pp.1148–1155, 2006.

RAO, N. N.; SOMASEKHAR, K. M.; KAUL, S. N.; SZPYRKOWICZ, L. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 76 , pp.1124–1131, 2001.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORC, V. V. N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 4, pp.135-156, 2000.

RENOUA, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**. v.150, pp.468–493, 2008.

RODRIGUEZ, J.; CASTRILLON, L.; MARANON, E.; SASTRE, H.; FERNANDEZ, E. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. **Water Research**. v. 38, pp. 3297–3303, 2004.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANTANNA J. R. G. L. Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere**. v. 55, pp. 207–214, 2004.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 42 n. 13-14, pp. 2009-2012, 1997.

SVENSSON, B. M.; MATHIASSEN, L.; MARTENSSON, L.; BERGSTR, O. M. S. *Artemia salina* As Test Organism for Assessment of Acute Toxicity of Leachate Water From Landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 102, pp. 309–321, 2005.

THAVEEMAITREE, Y.; POLPRASERT, C.; SEUNG-HWAN, L. Application of electrochemical process for landfill leachate treatment with emphasis on heavy metal and organic removal. **Environmental Technology**. v. 24, n.9, pp. 1135-1145, 2003.

TURRO, E.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 190, pp.460–465, 2011.

VANHAECKE, P.; PERSOONE, G.; CLAUS, C.; SORGELOOS, P. Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia nauplii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 5, pp. 382-387, 1981.

ZANG,H.; LI, H.; WU, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, D. Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor. **Waste Management**. v.30, pp. 2096–2102, 2010

ZHAO, X.; QU, J.; LIU,H.; WANG, C.; XIAO,S.; LIU,R.; LIU, P.; LAN,H.; HU,C. Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. **Bioresource Technology**. v. 101, pp.865–869, 2010.

ZOUBOLIS, A. I.; CHAI, X. L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**. v. 70, pp. 35- 41, 2004.

WIENDL, W. G. Processos eletrolíticos para depuração de esgotos. *Revista DAE*. v.45, n. 140, pp. 50-54, 1985

APENDICE

A.1 Planejamento experimental e redução percentual da DQO, N-NH₃, COT e absorvância em função da densidade de corrente e do tempo de tratamento e da concentração de NaCl.

A	B	1	2	3	4
250	5	16,5	43	24	18
250	60	26,0	48	30	50
125	30	19,0	42	18	37
125	60	23,0	45	30	37
250	30	21,0	41	29	38
25	30	10,0	20	17	12
25	5	8,0	18	9	2
125	5	13,0	43	11	9
25	60	13,0	25	21	12
25	30	9,5	20	14	11
125	30	17,0	39	15	39
125	5	10,0	43	9	12
25	5	8,0	15	10	4
250	30	21,0	39	31	42
250	60	26,0	42	30	54
25	60	13,0	29	24	13
125	60	24	40	36	55
250	5	16,5	38	20	19

A: densidade de corrente (mA cm⁻²); **B:** tempo de tratamento (minutos); **1:** Redução da DQO (%); **2:** Redução de Amônia (%); **3:** Redução de COT (%); **4:** Redução da Abs (420 nm) (%).

A.2 Planejamento experimental e redução percentual da DQO, N-NH₃, COT e absorvância em função da densidade de corrente, do tempo de tratamento e da concentração de NaCl. O planejamento experimental com Na₂SO₄ seguiu mesmo modelo da matriz abaixo.

A	B	C	1	2	3
25	5	0,1	8	56	22
125	60	0,5	55	80	64
250	60	0,1	49	69	54
250	60	0,01	40	65	49
25	60	0,05	12	66	34
250	30	0,05	45	56	51
25	60	0,5	24	58	49
125	30	0,5	41	70	38
25	30	0,1	15	66	26
250	5	0,5	40	56	39
125	30	0,01	20	58	20
125	5	0,01	18	41	11
25	5	0,01	8	49	12
250	5	0,05	22	58	33
125	5	0,1	28	49	23
25	30	0,05	11	65	22
25	5	0,5	17	58	28
125	60	0,1	44	69	58
250	30	0,01	36	57	46
250	60	0,5	51	79	66
125	30	0,1	40	64	34
125	5	0,5	32	58	27
25	30	0,01	12	53	21
25	60	0,1	15	68	44
250	30	0,5	49	75	63
25	30	0,5	19	68	29
125	5	0,05	21	48	12
125	60	0,05	40	68	44
250	5	0,1	32	57	51
250	5	0,01	24	52	39
250	60	0,05	48	46	52
125	60	0,01	33	64	41
125	30	0,05	34	61	19
25	60	0,01	10	54	29
250	30	0,1	45	60	51
25	5	0,05	9	55	13

A: densidade de corrente (mA cm^{-2}); B: tempo de tratamento (minutos); C: concentração de eletrólitos (mol L^{-1}); 1: Redução da DQO (%) 2: Redução de Amônia (%) 3: Redução de COT(%)

B.1 ANOVA para a Análise da Superfície de Resposta

Redução de DQO (sem adição de eletrólitos)

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	339.60	5	67.92	16.56	0.0089	significant
A-A	181.50	1	181.50	44.26	0.0027	
B-B	112.67	1	112.67	27.47	0.0063	
AB	9.00	1	9.00	2.19	0.2126	
A ²	29.76	1	29.76	7.26	0.0544	
B ²	2.68	1	2.68	0.65	0.4643	

Redução de Amônia (sem adição de eletrólitos)

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1146.78	5	229.36	95.38	0.0003	significant
A-A	840.17	1	840.17	349.38	< 0.0001	
B-B	37.50	1	37.50	15.59	0.0168	
AB	4.00	1	4.00	1.66	0.2667	
A ²	264.30	1	264.30	109.91	0.0005	
B ²	12.96	1	12.96	5.39	0.0810	

Redução de COT (sem adição de eletrólitos)

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	403.93	5	80.79	42.15	0.0015	significant
A-A	204.17	1	204.17	106.52	0.0005	
B-B	160.17	1	160.17	83.57	0.0008	
AB	9.00	1	9.00	4.70	0.0961	
A ²	28.58	1	28.58	14.91	0.0181	
B ²	5.25	1	5.25	2.74	0.1733	

Redução de DQO (com adição de NaCl como eletrólito)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	9136.71	18	507.60	21.20	< 0.0001	significant
A-A	537.78	1	537.78	22.46	0.0005	
B-B	157.34	1	157.34	6.57	0.0248	
C-C	522.67	1	522.67	21.83	0.0005	
AB	841.00	1	841.00	35.13	< 0.0001	
AC	65.33	1	65.33	2.73	0.1244	
BC	12.25	1	12.25	0.51	0.4881	
A ²	3.84	1	3.84	0.16	0.6960	
B ²	0.64	1	0.64	0.027	0.8729	
C ²	240.01	1	240.01	10.03	0.0081	
ABC	84.50	1	84.50	3.53	0.0848	
A ² B	28.44	1	28.44	1.19	0.2971	
A ² C	7.11	1	7.11	0.30	0.5957	
AB ²	386.78	1	386.78	16.16	0.0017	
AC ²	498.78	1	498.78	20.83	0.0006	
BC ²	103.36	1	103.36	4.32	0.0599	
A ² B ²	32.92	1	32.92	1.37	0.2637	
A ² BC	96.00	1	96.00	4.01	0.0684	
ABC ²	160.17	1	160.17	6.69	0.0238	

Redução de COT (com adição de NaCl como eletrólito)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	6662.43	11	605.68	22.55	< 0.0001	significant
A-A	253.50	1	253.50	9.44	0.0063	
B-B	1734.00	1	1734.00	64.55	< 0.0001	
C-C	1120.22	1	1120.22	41.70	< 0.0001	
AB	60.75	1	60.75	2.26	0.1491	
AC	0.75	1	0.75	0.028	0.8691	
A ²	765.07	1	765.07	28.48	< 0.0001	
B ²	287.00	1	287.00	10.68	0.0040	
C ²	112.81	1	112.81	4.20	0.0545	
A ² B	342.25	1	342.25	12.74	0.0020	
AC ²	132.25	1	132.25	4.92	0.0389	
A ² B ²	247.71	1	247.71	9.22	0.0068	

Redução NH₃ (com adição de NaCl como eletrólito)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1562.20	11	142.02	12.74	< 0.0001	significant
A-A	4.81	1	4.81	0.43	0.5193	
B-B	1029.07	1	1029.07	92.32	< 0.0001	
C-C	37.25	1	37.25	3.34	0.0833	
AC	3.97	1	3.97	0.36	0.5578	
BC	11.80	1	11.80	1.06	0.3164	
A ²	0.75	1	0.75	0.067	0.7980	
B ²	7.94	1	7.94	0.71	0.4091	
C ²	47.57	1	47.57	4.27	0.0528	
A ² C	69.72	1	69.72	6.25	0.0217	
B ² C	31.92	1	31.92	2.86	0.1069	
A ² C ²	28.60	1	28.60	2.57	0.1257	

Redução da DQO (com adição de Na₂SO₄ como eletrólito)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	5430.89	18	301.72	37.91	< 0.0001	significant
A-A	834.18	1	834.18	104.82	< 0.0001	
B-B	409.60	1	409.60	51.47	< 0.0001	
C-C	313.60	1	313.60	39.41	< 0.0001	
AB	121.00	1	121.00	15.20	0.0021	
AC	16.33	1	16.33	2.05	0.1775	
BC	0.33	1	0.33	0.042	0.8413	
A ²	332.00	1	332.00	41.72	< 0.0001	
B ²	57.29	1	57.29	7.20	0.0199	
C ²	0.82	1	0.82	0.10	0.7537	
ABC	6.13	1	6.13	0.77	0.3975	
A ² B	56.25	1	56.25	7.07	0.0208	
A ² C	64.00	1	64.00	8.04	0.0150	
AB ²	26.69	1	26.69	3.35	0.0919	
AC ²	7.11	1	7.11	0.89	0.3632	
B ² C	4.00	1	4.00	0.50	0.4919	
BC ²	25.00	1	25.00	3.14	0.1017	
ABC ²	40.04	1	40.04	5.03	0.0445	
B ² C ²	35.18	1	35.18	4.42	0.0573	

Redução NH₃ (com adição de Na₂SO₄ como eletrólito)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	3837.89	13	295.22	15.57	< 0.0001	significant
A-A	46.48	1	46.48	2.45	0.1358	
B-B	2652.35	1	2652.35	139.89	< 0.0001	
C-C	63.34	1	63.34	3.34	0.0852	
AB	0.61	1	0.61	0.032	0.8601	
AC	54.02	1	54.02	2.85	0.1097	
BC	220.16	1	220.16	11.61	0.0034	
A ²	5.98	1	5.98	0.32	0.5818	
B ²	13.65	1	13.65	0.72	0.4079	
ABC	3.25	1	3.25	0.17	0.6840	
A ² C	68.34	1	68.34	3.60	0.0747	
AB ²	91.20	1	91.20	4.81	0.0425	
B ² C	3.74	1	3.74	0.20	0.6626	
AB ² C	59.85	1	59.85	3.16	0.0935	

Redução COT (com adição de sulfato de sódio)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4921.57	14	351.54	50.17	< 0.0001	significant
A-A	856.82	1	856.82	122.29	< 0.0001	
B-B	1011.40	1	1011.40	144.35	< 0.0001	
C-C	41.61	1	41.61	5.94	0.0269	
AB	0.96	1	0.96	0.14	0.7157	
AC	27.60	1	27.60	3.94	0.0646	
BC	41.44	1	41.44	5.91	0.0271	
A ²	267.59	1	267.59	38.19	< 0.0001	
B ²	99.04	1	99.04	14.14	0.0017	
C ²	113.37	1	113.37	16.18	0.0010	
A ² B	54.76	1	54.76	7.82	0.0130	
AB ²	139.24	1	139.24	19.87	0.0004	
B ² C	183.60	1	183.60	26.20	0.0001	
A ² B ²	156.16	1	156.16	22.29	0.0002	
B ² C ²	24.83	1	24.83	3.54	0.0781	