

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO LEANDRO CORTEZ DE SOUZA

**Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e ZnO como pré-
tratamento de percolado de aterro sanitário**

Lorena, SP

2014

BRUNO LEANDRO CORTEZ DE SOUZA

Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e ZnO como pré-tratamento de percolado de aterro sanitário

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hércio J. Izário Filho

Versão Original

Lorena, SP

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Souza, Bruno Leandro Cortez de

Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e ZnO como pré-tratamento de percolado de aterro sanitário /Bruno Leandro Cortez de Souza ; orientador Hécio José Izário Filho. – versão original - Lorena, 2014.

143 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Chorume 2.Aterro sanitário 3. Fotocatalise heterogênea
4.Luz solar 5.ZnO 6. Processos oxidativos avançados I. Título.

CDU 544.47

DEDICATÓRIA

*A minha querida avó, D. Cida, e a
minha mãe amada, Edna. Anjos
guiando os meus passos.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Helcio J. I. Filho, pela orientação, paciência em ensinar, e por ser um modelo para a minha vida profissional e pessoal.

Aos alunos de iniciação científica, Ariel e Willian, que desempenharam um papel fundamental na realização deste trabalho.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena, que sempre entenderam meu papel múltiplo na Escola, como funcionário, professor, aluno. Sem a compreensão destes professores tudo seria muito mais difícil.

Agradeço de forma muito especial à minha amiga Sara. Seus comentários, sugestões e incentivos sempre me motivaram para a realização de um bom trabalho.

Aos meus irmãos Matheus e Nicolas, que entendem minha mudança de humor nos dias sem sol.

RESUMO

SOUZA, B. L. C. **Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e ZnO como pré-tratamento de percolado de aterro sanitário.** 2014. 143 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

O grande impacto ambiental causado pelo chorume proveniente de aterros sanitários impulsiona as pesquisas para o seu tratamento, com o objetivo de se obter a máxima degradação possível dos seus contaminantes recalcitrantes e tóxicos, diminuindo-se assim a sua toxicidade. O desenvolvimento de uma tecnologia eficiente e econômica para o tratamento é indispensável devido ao grande volume gerado e à legislação ambiental cada vez mais restritiva. Desta forma, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são avaliados como uma estratégia para o pré-tratamento, com um alto poder de degradação não seletivo e relação custo-benefício vantajosa. Dos diversos tipos de POAs existentes, aqueles que utilizam semicondutores para a fotocatalise heterogênea e luz solar como fonte de irradiação são os de maior interesse, devido a sua relativa eficiência, estabilidade fotoquímica, natureza não tóxica e baixo custo. Este estudo consistiu em avaliar o nível de degradação do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP, utilizando como catalisador o ZnO irradiado pela luz solar, que possui um vasto espectro de fotoativação aliado ao seu baixo custo. As variáveis de entrada em dois níveis, foram o pH, o tempo de reação, a espessura da camada de ZnO impregnada sobre uma placa metálica e a concentração do efluente. Como variável resposta os valores de concentração expressa em Carbono Orgânico Total (COT) foi a mais adequada. O planejamento de experimentos utilizado foi o fatorial 2^3 com duplicata no ponto central. Na etapa delineatória, reduções de 28 % de COT foram alcançadas. A utilização da fotocatalise heterogênea utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar se mostrou promissora para ser utilizada como um pré-tratamento do chorume.

Palavras-chave: Chorume, Aterro Sanitário, Fotocatalise Heterogênea, Luz solar, ZnO, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

SOUZA, B. L. C. **Study of application of ZnO using solar photoirradiation as pre-treatment of landfill leachate.** 2014. 143 p. Dissertation (Master of Science). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

The major environmental impact of leachate from landfills drives research to treat it, and aims to obtain the maximum degradation of their recalcitrant and toxic contaminants. The development of an efficient and economical treatment technology is indispensable due to the large volume generated and the increasingly restrictive environmental legislation. Thus, Advanced Oxidation Processes (AOPs) are evaluated as a strategy to pre-treatment with a high power non-selective degradation and advantageous cost-benefit ratio. From various types of POAs, those which use the heterogeneous photocatalytic semiconductor and solar light as the source of irradiation are the most interesting, because of its relative efficiency, photochemical stability, low cost and non-toxic nature. This study have assessed the level of degradation of the leachate from the landfill of Cachoeira Paulista - SP, using ZnO irradiated by sunlight as catalyst, which has a wide spectrum of photoactivation combined with its low cost. The input variables on two levels, were pH, reaction time, the thickness of the ZnO layer impregnated on a metal plate and concentration of the effluent. The most appropriate output variable was concentration, expressed in means of Total Organic Carbon (TOC). For the photocatalytic process, a factorial design (2^3) was used for the design of experiments. In final stage, reductions of 28% TOC were achieved. The use of heterogeneous photocatalysis using solar photoirradiated ZnO seems to be a great alternative as a pre-treatment of leachate.

Keywords: Leachate, landfill, heterogeneous photocatalysis, solar light, ZnO, Advanced Oxidation Processes

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Índice de qualidade de Aterro de Resíduos no Estado de São Paulo	32
Fig. 2 – Aterro Sanitário	34
Fig. 3 – Tanque de armazenamento de chorume	38
Fig. 4 – Esquema da foto-ativação de um semicondutor	48
Fig. 5 – Reatores fotoquímicos irradiados por luz solar	54
Fig. 6 – Reator de filme descendente (TFFBR)	55
Fig. 7 – Diagrama simbólico dos processos de interação da radiação solar com a atmosfera terrestre	56
Fig. 8 – Média anual de irradiação solar global	57
Fig. 9 – Tanque de chorume do Aterro Sanitário da empresa VSA – Vale Soluções Ambientais, em Cachoeira Paulista – SP.	60
Fig. 10 – Curva para análise de DQO em escala de cor e concentração crescente da esquerda para direita	66
Fig. 11 – Trocadores de calor e tubos de digestão e malha de aquecimento para análise do nitrogênio amoniacal e orgânico	68
Fig. 12 – Sistema Soxhlet para extração com n-hexano de óleos e graxas	71
Fig. 13 – Espectrofotômetro Perkin Elmer LAMBDA 25	72
Fig. 14 – Espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite Analyst 800 Perkin Elmer	73
Fig. 15 – Filmes de polímero seco mostrando a disposição de partículas de TiO_2 para espessuras de 50 e 100 μm .	79
Fig. 16 – Reator solar utilizado nos experimentos	81
Fig. 17 – Variações das características do chorume em função do tempo e das fases de degradação e geração de gases	88
Fig. 18 – Valores de DQO e DBO indicativo da tratabilidade de um efluente	91
Fig. 19 – Difratoograma de ZnO PA por XRD (Difração de raios X)	95
Fig. 20 – Difratoograma de ZnO técnico por XRD (Difração de raios X)	96

Fig. 21 – Micrografia com 100x do ZnO PA e técnico	97
Fig. 22 – Micrografia com 1000x do ZnO PA e técnico	97
Fig. 23 – Micrografia das chapas de 100 µm e 50 µm de ZnO PA	99
Fig. 24 – Relação entre o índice UV e os horários do dia	102
Fig. 25 – Área espectral (200-700 nm) do chorume, no tempo inicial e no tempo final, do experimento 3 e do experimento 8.	106
Fig. 26 – Gráfico de Pareto	110
Fig. 27 – Curva de degradação do chorume pela fotocatalise heterogênea usando ZnO fotoirradiado com luz solar	111
Fig. 28 – Análise residual dos valores obtidos no planejamento fatorial 2 ³ para a avaliação dos fatores do POA (ZnO-UV)	112
Fig. 29 – Gráfico dos efeitos principais na média dos resultados de percentual de redução de COT.	113
Fig. 30 – Gráfico das interações dos efeitos principais na média do percentual de redução de COT	114
Fig. 31 – Estimativa dos efeitos e coeficientes para o percentual de redução do COT, calculados pelo software Minitab® 17	115
Fig. 32 – Análise de variância para o percentual de redução de COT, calculado pelo software Minitab® 17	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos – Brasil 1989/2008	24
Tabela 2: Composição gravimétrica média dos RSU no Brasil	25
Tabela 3: Enfermidades relacionadas com os resíduos sólidos, vetores e formas de transmissão.	29
Tabela 4: Potencial de oxidação de alguns oxidantes	46
Tabela 5: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	47
Tabela 6: Metodologia analítica para o chorume (parâmetros sanitários)	63
Tabela 7: Formulação da tinta esmalte branco contendo ZnO PA	77
Tabela 8: Etapa de completagem na elaboração da tinta contendo ZnO PA	78
Tabela 9: Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos do desenho experimental no reator solar	82
Tabela 10: Matriz de planejamento experimental 2^3 com 2 réplicas no ponto central	83
Tabela 11: Caracterização química do chorume in natura do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.	85
Tabela 12: Mortalidade dos organismos ao final do teste (48 horas)	92
Tabela 13: Clima do município de Cachoeira Paulista no ano de 2012	94
Tabela 14: Matriz do planejamento experimental 2^3 para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do chorume	101
Tabela 15: Radiação UV integrada	104
Tabela 16: Características da luz solar em dia sem nuvens	104

Tabela 17: Médias do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico do chorume, utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar	105
Tabela 18: Emissões máximas para possíveis substâncias presentes no chorume	107
Tabela 19: Matriz do planejamento experimental 2 ³ e percentual de degradação do chorume para o tratamento fotocatalítico utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar, em relação ao COT.	109

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ACF	Aeration Corrosive Cell-Fenton
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AV	Ácidos Voláteis
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAG	Carvão Ativado Granular
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Carbono Inorgânico
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CSTR	Reator Tanque Agitado Contínuo
CT	Carbono Total
DBO ₅	Demanda Bioquímica por Oxigênio para 5 Dias
DDB	Diamante Dopado com Boro
DQO	Demanda Química por Oxigênio
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQR	Índice de Qualidade de Aterros de Resíduos
LOB	Departamento de Ciências Básicas e Ambientais
LOM	Departamento de Engenharia de Materiais
LOQ	Departamento de Engenharia Química
LOT	Departamento de Biotecnologia
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NBR	Normas Brasileiras

PA	Pro Análise
PERS	Política Estadual de Resíduos Sólidos
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PNSB	Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SBR	Reator Sequencial em Batelada
SINIR	Sistema de Informação sobre a Gestão de Resíduos Sólidos
TFFBR	<i>Thin-film fixed-bed reactor</i>
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
XRD	Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	21
2.1.1 A geração de resíduos sólidos no Brasil	24
2.1.2 A Política Nacional de Resíduos Sólidos	26
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	27
2.2.1 Os impactos ambientais associados aos RSU	28
2.2.2 Métodos de tratamento e disposição final	30
2.2.3 Aterros Sanitários	33
2.3 CHORUME	35
2.3.1 Processos convencionais de tratamento	39
2.3.2 Novas tecnologias para o tratamento do chorume	43
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	45
2.4.1 Fotocatálise heterogênea	47
2.4.1.1 Mecanismo da fotocatálise heterogênea utilizando o ZnO	50
2.4.2 ZnO/Solar	52
2.4.3 Reatores fotoquímicos irradiados por luz solar	53
2.5 IRRADIAÇÃO SOLAR	56
3. OBJETIVOS	58
4. MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA	59
4.2 REAGENTES QUÍMICOS E PADRÕES	60
4.3 EQUIPAMENTOS	61

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CHORUME	62
4.4.1 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)	64
4.4.2 Determinação da turbidez	64
4.4.3 Determinação de cloretos	65
4.4.4 Determinação de fósforo	65
4.4.5 Demanda química de oxigênio - DQO	66
4.4.6 Determinação de nitrogênio (amoniaco e orgânico)	67
4.4.7 Determinação de sólidos	68
4.4.7.1 Sólidos totais (ST)	68
4.4.7.2 Sólidos fixos totais (STF)	69
4.4.7.3 Sólidos fixos voláteis (STV)	70
4.4.8 Determinação de óleos e graxas	70
4.4.9 Determinação de cor	72
4.4.10 Análise de sódio, cálcio, potássio, chumbo, zinco, magnésio, cromo, cobre, mercúrio, cádmio e níquel	72
4.4.11 Determinação de surfactantes aniônicos	73
4.4.12 Determinação do carbono orgânico total (COT)	74
4.4.13 Demanda biológica por oxigênio (DBO ₅)	75
4.4.14 Razão de biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)	75
4.4.15 Avaliação ecotoxicológica	76
4.5 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CHORUME POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	76
4.5.1 Seleção do tipo de ZnO como fotocatalisador	76
4.5.2 Preparação das placas metálicas	77
4.5.2.1 Preparação da pintura	78

4.5.3 Sistema fotocatalítico (reator solar)	80
4.5.4 Planejamento experimental delineatório	81
4.5.4.1 Procedimento para o planejamento experimental	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME IN NATURA DO ATERRO SANITÁRIO DE CACHOEIRA PAULISTA – SP	85
5.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO O ZnO FOTOIRRADIADO	95
5.2.1 Seleção do tipo de ZnO	95
5.2.2 Análise micrográfica das placas metálicas	98
5.2.3 Delineamento experimental	99
5.2.3.1 Planejamento fatorial completo 2 ³	100
5.2.3.2 Análise de significância dos fatores independentes na degradação do chorume	109
5.2.3.3 Análise de significância do modelo matemático na degradação do chorume	114
5.3 AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA	117
5.4 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	118
6 CONCLUSÃO	121
REFERÊNCIAS	123
ANEXOS	141

1 INTRODUÇÃO

A questão dos resíduos sólidos urbanos tem sido discutida em diferentes esferas, como um dos problemas ambientais urbanos prioritários, desde o início do século XXI (GÜNTHER, 2008). O crescimento da população mundial e o modelo econômico da atualidade explicam o aumento do consumo, de bens e serviços, e, conseqüentemente, o aumento do volume de resíduos gerados.

A Lei 12.305 de 2010 é um marco para o Brasil, instituindo a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Esta lei dispõe sobre os princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre como as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos (BRASIL, 2010). A disposição final ambientalmente adequada é definida pela política pública, com a distribuição adequada dos rejeitos em aterros, observando as normas operacionais específicas, de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.

Um avanço significativo em relação aos impactos ambientais, causados pelo despejo inadequado dos resíduos sólidos urbanos, é a proibição de lixões a partir de 2014. A partir de então haverá nos aterros sanitários existentes uma maior quantidade de resíduo sólido urbano disposto. Como consequência disto, o aumento do volume de chorume produzido demandará tecnologias mais eficientes e econômicas para o seu tratamento.

Segundo Morais (2006), o impacto ambiental produzido pelo chorume é bastante acentuado, com efeitos adversos observados no solo, mesmo a distâncias superiores a 100 metros do aterro. Além disto, podem ser observadas alterações na biota aquática nas imediações da descarga, seja *in natura* ou tratada inadequadamente (KJELDESEN, 2002).

Atualmente, processos convencionais são utilizados no tratamento do chorume, baseados em processos físico-químicos (adsorção e floculação) e biológicos. Estes processos, embora comumente usados, apresentam várias desvantagens como, por exemplo, a transferência da carga poluidora da fase líquida (chorume) para a fase sólida (lodo recolhido após tratamento), baixa

eficiência de degradação de compostos recalcitrantes e coloridos, entre outras. Diante deste problema, alternativas são pesquisadas visando a máxima degradação desta matriz recalcitrante, numa melhor eficiência do processo (PEIXOTO, 2009).

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem neste contexto, visando a degradação através de processos fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos de matrizes mais complexas, como o chorume. Diferentes abordagens foram pesquisadas, integrando este processo oxidativo avançado aos processos convencionais, como o biológico, para diferentes tipos de efluentes.

De todos os POAs estudados (Fenton, Ozonólise, H_2O_2/UV , $UV-TiO_2$, entre outros), os que merecem destaque nas pesquisas atuais são os que utilizam a fotoirradiação através da luz solar (fotocatálise) (TORRADES, 2004; SERRA, 2011; SANTIAGO-MORALES, 2013). A fotocatalise utiliza um semicondutor para o processo de oxidação das substâncias presentes em solução (mineralização). Entre as vantagens da fotocatalise estão a diminuição do consumo de energia elétrica, o aumento das taxas de reação e a possibilidade de absorção da radiação no comprimento de onda da radiação solar.

Dois semicondutores bastante estudados são o dióxido de titânio e o óxido de zinco, sendo fotocatalisadores de grande interesse devido à alta eficiência, estabilidade química, natureza não tóxica e baixo custo (DANESHVAR et al, 2004). O ZnO apresenta a vantagem de ser mais econômico e absorver uma fração maior do espectro UV. Além disto, operacionalmente é mais vantajoso por ter o melhor desempenho em pH neutro, ou próximo da neutralidade, o que é preferível do ponto de vista ambiental (SAMANAMUD, 2011).

A proposta deste trabalho é realizar o estudo da degradação do chorume através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando o ZnO como o semicondutor para a oxidação, e a luz solar como fonte de irradiação para a fotoexcitação, verificando a sua eficiência para integração ao processo de tratamento biológico, na forma de um pré-tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A grande produção de resíduos e a falta de tratamento e disposição adequada é hoje uma das principais formas de contaminação dos solos e da água, tornando-se um dos problemas ambientais da atualidade. Segundo Demajovic (1995), a relação entre os resíduos e problemas ambientais é mais evidente no campo dos resíduos sólidos, uma vez que seu grau de dispersão é bem menor do que o dos líquidos e gasosos.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da norma brasileira NBR 10004:2004, a definição para resíduos sólidos é:

“Aqueles resíduos que nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.” (ABNT, 2004)

Com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), no seu artigo 3º, parágrafo XVI, a definição para resíduos sólidos passa ser:

“material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isto soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.” (BRASIL, 2010).

A PNRS institui também a definição para rejeito. A ideia é de que o resíduo sólido precisa primeiramente ser analisado sob a perspectiva da reutilização e reciclagem, e esgotada todas as possibilidades de tratamento e recuperação é

que, então, este resíduo (agora denominado rejeito) deva ser encaminhado ao destino final ambientalmente correto.

Pela abrangência da definição de resíduos sólidos, existe a necessidade de classificá-los, com o principal objetivo de destiná-los corretamente. Atualmente existem várias formas de classificação, como, por exemplo, em função da biodegradabilidade, operacionalização dos serviços de coleta, do local e origem (BARROS, 1999 *apud* LIMA, 2006). Desta forma, os resíduos podem ser classificados, por exemplo, como facilmente, dificilmente ou não degradáveis; domiciliar, público ou especial; urbano ou rural.

A Política Estadual de Resíduos Sólidos (PERS) do Estado de São Paulo, regulamentada pelo Decreto nº 54.645 de 05 de agosto de 2009, institui instrumentos de planejamento fundamentais para estruturar a gestão e o gerenciamento dos resíduos sólidos, definindo as seguintes categorias: resíduos urbanos, resíduos industriais, resíduos de serviços de saúde, resíduos de atividades rurais, resíduos provenientes de portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários, postos de fronteira e estruturas similares, e resíduos de construção civil (SÃO PAULO, 2010). Nota-se uma classificação segundo a fonte geradora, sendo os resíduos urbanos, ou resíduos sólidos urbanos uma parcela significativa neste contexto.

Alguns autores (SCHALCH, 2002; BIDONE; POVINELLI, 1999; CASTRO NETO; GUIMARÃES, 2000; MARTINS, 2004; e SANTOS; MARTINS, 1995) classificam os resíduos sólidos quanto à fonte geradora, em três categorias: resíduos urbanos, resíduos sólidos industriais e resíduos especiais. Os resíduos sólidos urbanos, por esta classificação, seriam os resultantes das residências (domiciliar ou doméstico), os de serviços de saúde, de construção civil, de poda e capina, de portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários e os de serviços, que abrangem os comerciais, os de limpeza de boca de lobo, de varrição, de feiras e outros.

A PNRS classifica os resíduos sólidos quanto à origem e quanto à periculosidade. Quanto à origem, os resíduos são classificados de forma muito similar àquela aplicada pela PERS, sendo resíduos domiciliares, de limpeza urbana, sólidos urbanos, de estabelecimentos comerciais e prestadoras de

serviços, resíduos dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, da construção civil, agrossilvopastoris, de serviços de transportes, e de mineração. Quando à periculosidade, a PNRS os classifica como resíduos perigosos e não perigosos. Os resíduos perigosos são aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica.

Uma classificação importante para este trabalho é o estabelecido pela ABNT NBR 10.004/2004. Esta NBR estabelece que os resíduos perigosos são classificados como Resíduos Classe I. Estes resíduos são os que apresentam periculosidade, ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Os Resíduos Classe II (não perigosos) são subdivididos em Classe IIA (não inertes), que são aqueles que não se enquadram na classificação de Resíduos Sólidos Classe I ou Classe IIB, podendo apresentar propriedades tais como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Já os Resíduos Classe IIB são os inertes, ou seja, os resíduos que submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada e deionizada, à temperatura ambiente, não tem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 2004). O anexo A mostra a caracterização e classificação dos resíduos segundo a norma ABNT NBR 10.004/2004.

Em função de características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos, selecionam-se procedimentos, processos e técnicas de tratamento adequado. Estas características e classificações servem como prognósticos para estratégias de gerenciamento. As características físicas mais importantes são a compressibilidade, o teor de umidade, a composição gravimétrica, per capita e peso específico. Características químicas como o poder calorífico, teor de matéria orgânica, relação carbono/nitrogênio e potencial hidrogeniônico são as mais comuns. Na massa dos resíduos sólidos apresentam-se agentes patogênicos e microrganismos prejudiciais à saúde humana (PEIXOTO, 2008).

2.1.1 A geração de resíduos sólidos no Brasil

O Brasil é um país com mais de 80% da população habitando áreas urbanas (SÃO PAULO, 2010). Entretanto, a infraestrutura e os serviços não acompanharam o ritmo de crescimento das cidades. Desta forma, o manejo inadequado dos resíduos sólidos impactam a saúde pública e a qualidade ambiental.

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, através da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, mostra que no Brasil, os vazadouros a céu aberto (lixões) constituíram o destino final dos resíduos sólidos em 50,8% dos municípios, configurados como um cenário de destinação reconhecidamente inadequado (IBGE, 2008). A tabela 1 mostra a evolução do destino final de resíduos sólidos no Brasil entre os anos de 1989 e 2008.

A prática deste descarte inadequado provoca sérias e danosas consequências à saúde pública e ao meio ambiente. Apesar deste quadro ser bastante negativo no momento, ele encontra-se em fase de alteração com a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Tabela 1: Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos – Brasil 1989/2008.

Ano	Destino final dos resíduos sólidos, por unidades de destino dos resíduos (%)		
	Vazadouro a céu aberto	Aterro Controlado	Aterro Sanitário
1989	88,2	9,6	1,1
2000	72,3	22,3	17,3
2008	50,8	22,5	27,7

Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 1989/2008 (IBGE,2008).

Pesquisas da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), divulgadas no Panorama dos Resíduos Sólidos

do Brasil, edição 2001, mostram que a destinação final de RSU coletados em 2011 foi adequada para 58,06% dos resíduos sólidos urbanos (32.240.520 t/ano) nos 400 municípios pesquisados, representando um aumento singelo, em termos percentuais se comparado a 2010. No entanto, em termos quantitativos, a destinação inadequada cresceu 1,4%, representando 23,3 milhões de toneladas de RSU dispostos em lixões e aterros controlados (ABRELPE, 2012).

A composição média gravimétrica para os RSU, coletados no Brasil em 2011, permite o entendimento da participação de diferentes materiais na fração total dos resíduos sólidos urbanos (Tabela 2). É importante ressaltar que esta composição é diferente entre as regiões, devido a questões socioeconômicas, características, hábitos e costumes de consumo e descarte diferentes para cada população local.

Tabela 2: Composição gravimétrica média dos RSU no Brasil.

Material	Participação (%)	Quantidade (t/ano)
Metais	2,9	1.610.499
Papel, papelão e Tetrapak	13,1	7.275.012
Plástico	13,5	7.497.149
Vidro	2,4	1.332.827
Matéria Orgânica	51,4	28.544.702
Outros	16,7	9.274.251
TOTAL	100,0	55.534.440

Fontes: Pesquisa ABRELPE 2011 e Plano Nacional de Resíduos Sólidos – Versão pós-audiências e consulta pública para Conselhos Nacionais (Fevereiro/2012) *in* Caderno Informativo – Recuperação energética (ABRELPE, 2012).

No Brasil, em 2008 foram destinados 188.814,90 t/d de resíduos sólidos domiciliares e/ou públicos, o que significa um aumento de 35% em relação a quantidade destinada em 2000, com uma quantidade de resíduo destinado por habitante urbano de 1,2 kg/hab dia (IBGE, 2008). Isto comprova a tese de que consumo e crescimento populacional crescem de maneira significativa, e que a

busca por alternativas tecnologicamente viáveis para o destino final dos resíduos sólidos urbanos deve ser pesquisada.

2.1.2 A Política Nacional dos Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelecida pela Lei 12.325/2010 e regulamentada pelo Decreto 7.404/2010, contém importantes instrumentos que permitem o avanço necessário ao País no enfrentamento aos principais problemas ambientais, econômicos e sociais relacionados ao manejo inadequado dos resíduos sólidos.

A criação desta política parte do Ministério do Meio Ambiente, que a partir de 2004 concentrou esforços para a criação de uma proposta contendo diretrizes gerais aplicáveis aos resíduos sólidos. Neste ano, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, na promoção de um seminário, buscou subsídios em diversos setores da sociedade ligados à gestão de resíduos sólidos, para a criação do projeto de lei do governo federal. A partir deste momento, o MMA criou um grupo interno de discussão cujo objetivo era consolidar e sistematizar as contribuições destes setores da sociedade, e anteprojetos de lei sobre o assunto, tramitados no Congresso Nacional.

Embora projetos correlatos tenham sido apresentados à Câmara dos Deputados desde 1991, como o PL 203/91 que dispunha “sobre o acondicionamento, a coleta, o tratamento, o transporte, e a destinação final dos resíduos dos serviços de saúde”, somente em 2007 o anteprojeto toma forma e se consolida como uma política nacional.

A PNRS prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos. Sua proposta é a prática de hábitos de consumo sustentável. Juntamente a isto, um conjunto de instrumentos foi criado, proporcionando o aumento da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos, e destinação ambientalmente correta dos rejeitos. Esta política institui também a responsabilidade compartilhada dos geradores de resíduos (BRASIL, 2010).

Entre os aspectos mais importantes da PNRS estão o acordo setorial para a implantação da responsabilidade compartilhada do ciclo de vida do produto, a logística reversa, a coleta seletiva, o sistema de informações sobre a gestão de resíduos sólidos (SINIR), a inclusão de catadores de materiais recicláveis e reutilizáveis, tanto na logística reversa quanto na coleta seletiva. Tais ações colocam o Brasil em patamar de igualdade aos principais países desenvolvidos, e ajudam o país a atingir uma das metas do Plano Nacional sobre Mudança do Clima, que é alcançar um índice de reciclagem de resíduos de 20% em 2015 (BRASIL, 2012).

Com a PNRS os municípios terão quatro anos (contados a partir da promulgação da Lei) para entrarem em conformidade com as novas diretrizes. Isto implica dizer que em 2014 será proibido manter ou criar lixões. Desta forma a preocupação com os resíduos sólidos urbanos é latente.

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos sólidos urbanos são materiais heterogêneos (orgânicos e inorgânicos) resultantes das atividades humanas e da natureza do contexto urbano, os quais podem ser parcialmente utilizados, gerando entre outros aspectos, proteção à saúde pública e economia de recursos naturais (FUNASA, 2004).

Segundo a PNRS, os resíduos sólidos urbanos são os resíduos domiciliares, originários de atividades domésticas em residências urbanas, e os resíduos de limpeza urbana, originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas, e outros serviços de limpezas urbanas (BRASIL, 2010).

Uma característica bastante peculiar para os resíduos sólidos é a diversidade e complexidade. Os resíduos sólidos urbanos são, em sua maioria, de origem domiciliar de diferentes padrões socioeconômicos e culturais. Por representarem diferentes parcelas da sociedade, os resíduos apresentam características qualitativas e quantitativas diversas. De modo geral os resíduos

sólidos urbanos contam, em sua composição, com aproximadamente 50% de matéria orgânica e outras substâncias ditas nocivas ao meio ambiente (sintéticas e industriais) (LIMA, 2008). Papel e papelão, trapos, vidros, metais e latas, couros, matéria orgânica, ossos, plásticos, e outros materiais compõem esta mistura tão complexa.

2.2.1 Os impactos ambientais associados aos RSU

Embora os resíduos sólidos urbanos não sejam considerados como perigosos, sua disposição final inadequada causa sérios impactos ambientais e à saúde. A degradabilidade da matéria orgânica e a atração e proliferação de vetores de doenças infecciosas e parasitárias são as principais características. Devido à complexidade e variedade da composição dos RSU, a presença de substâncias químicas confere periculosidade aos resíduos, sendo um fator de risco à saúde, principalmente em relação às doenças crônico-degenerativas (GÜNTHER, 2008).

Segundo Forattini (1969), a associação entre o descarte inadequado de resíduos sólidos e vetores é sempre positiva, representando uma via indireta de transmissão de grande importância nos impactos dos resíduos na saúde humana.

Resíduos orgânicos atraem vetores de importância sanitária, como moscas, mosquitos, ratos e baratas, proporcionando um ambiente adequado para a alimentação dos mesmos. Estes animais, por sua vez, são responsáveis pela transmissão de diversas enfermidades ao homem. A tabela 3 mostra as enfermidades relacionadas com os resíduos sólidos, transmitidas por macro vetores e reservatórios.

Sob o aspecto sanitário, as medidas tomadas para a solução adequada do problema dos RSU tem objetivo comum a outras medidas de saneamento: de prevenir e controlar doenças a eles relacionadas. Além desse objetivo, outro bastante importante é o efeito psicológico que uma comunidade limpa exerce

sobre os hábitos da população em geral, facilitando a instituição de hábitos correlatos (FUNASA, 2004).

Em relação à poluição ambiental, duas características são importantes: a produção de chorume e a geração de gases da decomposição anaeróbia. Os resíduos sólidos podem contribuir desta forma para a degradação do ar, solo, águas, faunas e flora. A presença de agentes químicos e biológicos, devido às suas características, representam riscos para o ambiente e para os organismos que nele habita.

Tabela 3: Enfermidades relacionadas com os resíduos sólidos, vetores e formas de transmissão.

Vetores	Forma de transmissão	Enfermidades
Rato e pulga	Mordida, urina, fezes e picada.	<ul style="list-style-type: none"> • Leptospirose • Peste bubônica • Tifo murino.
Mosca	Asas, patas, corpo, fezes e saliva.	<ul style="list-style-type: none"> • Febre tifóide • Cólera • Amebíase • Disenteria • Giardíase • Ascaridíase
Mosquito	Picada.	<ul style="list-style-type: none"> • Malária • Febre amarela • Dengue • Leishmaniíose
Barata	Asas, pata, corpo e fezes.	<ul style="list-style-type: none"> • Febre tifóide • Cólera • Giardíase
Gado e porco	Ingestão de carne contaminada.	<ul style="list-style-type: none"> • Teníase • Cisticercose
Cão e gato	Urina e fezes.	<ul style="list-style-type: none"> • Toxoplasmose

Fonte: Manual de Saneamento – Fundação Nacional de Saúde, do Ministério da Saúde. Adaptado de Barros, 1995.

Em função da disposição final, os impactos ambientais podem ser maiores e mais preocupantes. Um dos meios de disposição final reconhecidamente inadequado, o lixão, oferece os maiores riscos ao meio ambiente.

Dos impactos ambientais no meio físico, decorrentes dos lixões, o mais significativo consiste na produção do chorume produzido na decomposição do lixo e lixiviação das águas das chuvas, que em ausência de tratamento pode causar interferência na qualidade da água e do solo, com o descarte indevido. Para o meio biótico, os prováveis impactos oriundos do lixão podem resultar em depreciação da fauna e da flora. Em relação ao meio antrópico, possíveis danos à saúde, impactos visuais e redução da qualidade paisagística são relatados (FONSECA, 1999).

2.2.2 Métodos de tratamento e disposição final

Entende-se pelo tratamento dos resíduos sólidos urbanos, a série de procedimentos destinados a reduzir a quantidade dos resíduos gerados ou a gerar e o potencial poluidor dos mesmos. O tratamento dos resíduos gerados pode ser de caráter físico ou biológico, e tem como objetivo tornar o resíduo, ou parte dele, em material inerte e não mais poluidor (IBAIM, 2001).

No Brasil, as etapas de tratamento e disposição final dos resíduos sólidos urbanos são as mais problemáticas do sistema de RSU, devido ao custo que representam, a necessidade de área física para a instalação e aos impactos em termos de poluição ambiental e perigos à saúde que podem acarretar. De maneira geral, na América Latina, embora haja métodos aplicáveis para o tratamento de RSU, a disposição de resíduos no solo é a forma mais comum, seja na forma de lixões (vazadouros a céu aberto), aterros controlados ou aterros sanitários. Técnicas de compostagem e incineração ainda são incomuns em função dos altos custos (GÜNTHER, 2008).

A compostagem é um processo biológico, aeróbio e controlado na qual a matéria orgânica é convertida pela ação de microrganismos, já existentes ou

inoculados na massa de resíduos sólidos, em composto orgânico. Dependendo das condições de aeração, o processo pode ocorrer por método natural ou forçado. A compostagem é dividida em duas fases: a bioestabilização e a maturação. A bioestabilização caracteriza-se pela diminuição da temperatura, que é elevada devido à intensa ação microbiana. Na segunda fase ocorrerá a humificação (produção do húmus) e mineralização da matéria orgânica (IBAIM, 2001; FUNASA, 2004).

A produção de composto, por meio da compostagem não tem alcançado o resultado esperado por vários motivos: falta de mercado, altos custos de operação e transporte, má qualidade do produto final, e a contaminação por metais. A compostagem é praticada em pequena escala, a nível local ou comunitário, recuperando menos de 0,6% dos resíduos sólidos urbanos produzidos na região (OPAS, 2005).

A incineração é um processo de oxidação a altas temperaturas, com a queima dos gases entre 1000 °C e 1450 °C, no tempo de até quatro segundos, devendo ocorrer em instalações bem projetadas e corretamente operadas. Na incineração há a transformação de materiais e a destruição dos microrganismos, visando a redução do seu volume e peso. A reação em moléculas de cloro, expostas à alta pressão e temperatura geram dioxinas e furanos, causadores de danos ao meio ambiente e ao homem, que junto com os compostos poluentes formados no processo, devem ter suas emissões controladas (MORAVIA, 2007; IBAIM, 2001; FUNASA, 2004).

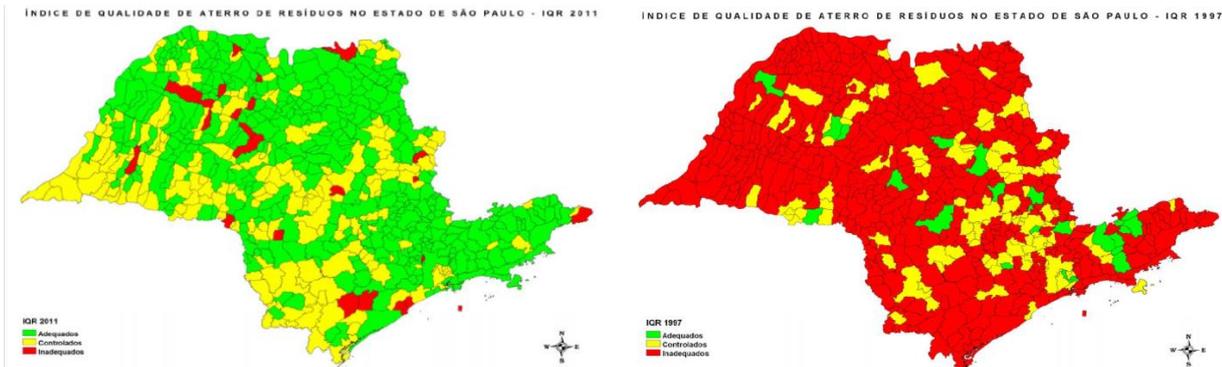
De acordo com Günther (2008), o alto custo e a composição de resíduo que apresenta alta taxa de matéria orgânica putrescível e umidade explicam o fato da incineração ser pouco utilizada para o tratamento de RSU. Esta técnica geralmente é utilizada para tratamento de serviços de saúde ou para resíduos industriais.

O Estado de São Paulo tem conseguido taxas crescentes de disposição final adequada de RSU. Segundo o Inventário Estadual de Resíduos Sólidos e Domiciliares, edição 2011, nos 9 municípios com mais de 500.000 habitantes, responsáveis pela geração de 58% da quantidade diária de resíduos do Estado, o

IQR médio de 2011 é igual a 8,6, o que representa o enquadramento em condições adequadas (CETESB, 2011).

A figura 1 mostra a comparação entre o IQR no Estado de São Paulo em 1997 e em 2011. Nota-se nitidamente a melhoria nas condições de disposição final dos RSU. As regiões pintadas em vermelho mostram uma situação inadequada. As pintadas em amarelo apresentam uma situação controlada, e as pintadas em verde mostram uma situação adequada.

Figura 1: Índice de Qualidade de Aterro de Resíduos no Estado de São Paulo. Ao lado esquerdo a situação em 1997, e ao lado direito a situação em 2011.



Fonte: Cetesb, 2011.

O Índice de Qualidade de Aterro de Resíduos – IQR é um índice fundamentado, que leva em consideração a situação encontrada em inspeção técnica, permitindo efetuar um balanço confiável das condições ambientais, diminuindo eventuais distorções devidas à subjetividade na análise dos dados, possibilitando ainda a comparação entre as instalações existentes no Estado (CETESB, 2011).

Para a disposição final de resíduos sólidos no solo existem três técnicas: os lixões ou vazadouros a céu aberto, os aterros controlados e os aterros sanitários.

O lixão ou vazadouro a céu aberto é uma técnica inadequada para a disposição de RSU, caracterizada pela simples descarga do material no solo, sem qualquer cuidado ou técnica especial, medidas de proteção ao meio ambiente e à saúde pública (LIMA, 2008).

Já os aterros controlados são formas de disposição final de resíduos utilizando alguns cuidados tecnológicos. Este tipo de aterro recebe cobertura diária de terra, porém não existe impermeabilização alguma ou drenagem de líquidos percolados e gases emitidos, não preenchendo os requisitos técnicos para a disposição final adequada de RSU. O nome sugere a idéia equivocada de que nestes aterros os riscos ambientais associados estão controlados, sendo, portanto, considerado impróprio por muitos profissionais (PHILIPPI JR, 2005).

Das técnicas de disposição final de RSU no solo, os aterros sanitários são os únicos considerados ambientalmente corretos. Eles são fundamentados em critérios de engenharia e em normas operacionais específicas, permitindo um confinamento seguro em termos de controle de poluição ambiental e proteção à saúde pública (FERRUCIO, 2003).

2.2.3 Aterros Sanitários

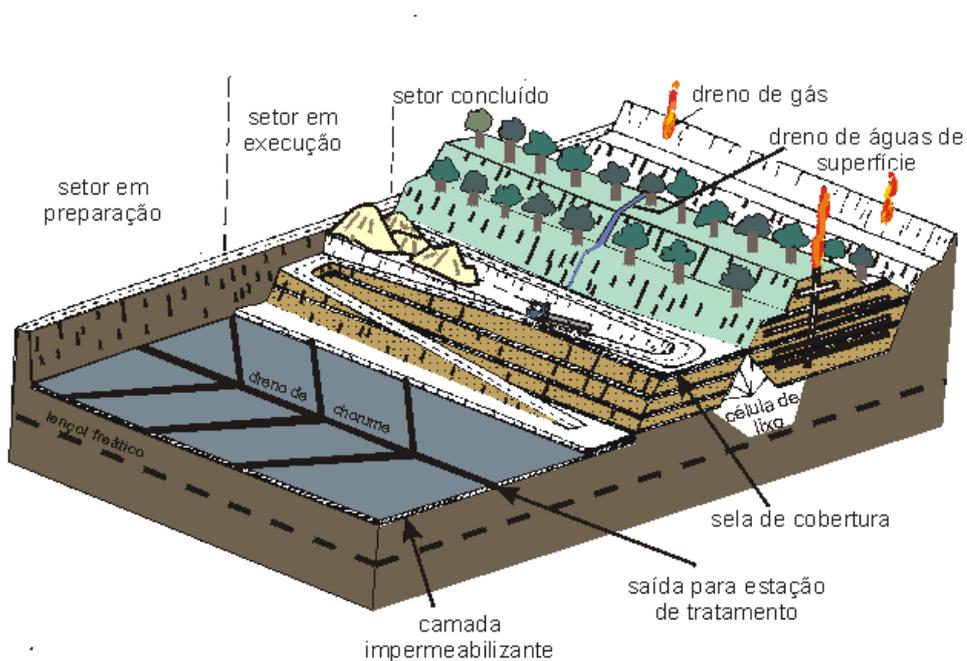
Conforme a NBR 8.419/1992 da ABNT, o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e ao meio ambiente, minimizando os impactos ambientais (ABNT, 1992). Tal método utiliza os princípios da engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão do trabalho, ou intervalos menores se necessário (REGO et al, 2002).

Este método de disposição final de resíduos sólidos conta com todos os elementos de proteção ambiental, como um sistema de impermeabilização de bases e laterais, sistema de recobrimento diário e cobertura final, sistema de coleta e drenagem de líquidos percolados, sistema de coleta e tratamento dos

gases, sistema de drenagem superficial, sistema de tratamento de líquidos percolados e sistema de monitoramento (BIDONE; POVINELLI, 1999). A figura 2 ilustra os principais componentes de um aterro sanitário.

Além das exigências técnicas estruturais e construtivas, há que se avaliar também as probabilidades de impacto local sobre a área de influência do empreendimento, buscando medidas para mitigá-los (FEAM, 2006).

Figura 2: Aterro sanitário.



Fonte: REIS, 2001

O gás metano representa 60% do gás gerado nos aterros, que contém ainda CO_2 , N_2 , H_2 e H_2S entre os principais constituintes (FERREIRA, 2010). De acordo com Leite (1991), o controle da geração e migração destes gases é realizado através de um adequado sistema de drenagem, constituído por drenos verticais colocados em diferentes pontos do aterro.

Além do sistema de drenagem de gases, existem ainda outros dois tipos de sistemas para a drenagem dos líquidos: o sistema de drenagem superficial e o

sistema de drenagem sub-superficial. Segundo Leite (1991), o primeiro destes sistemas serve para a coleta das águas superficiais do aterro. Com isto existe a redução do volume de chorume produzido, desviando as águas da bacia de contribuição para fora da área do aterro.

O segundo sistema de drenagem de líquidos, o sub-superficial, coleta todo o lixiviado produzido no aterro, conduzindo-o à unidade de tratamento ou ao reservatório de chorume, evitando o comprometimento do lençol freático. É constituído basicamente de estruturas drenantes com escoamento em meio poroso (LEITE, 1991).

2.3 CHORUME

A literatura considera uma diversidade de nomes (chorume, sumeiro, percolados, lixiviados) para designar o “líquido proveniente da decomposição dos resíduos sólidos”. Os pesquisadores brasileiros adotam toda a diversidade deles. Alguns pesquisadores elegeram os termos percolados ou lixiviados, e justificaram que estes seriam combinações do chorume gerado da degradação do resíduo com as águas das chuvas. Lange et al. (2006) também utilizaram, em seus estudos, o termo “lixiviados”. No entanto, Tauchert et al. (2004), Nascimento Filho et al. (2001) mencionam, alternadamente, as denominações lixiviados e/ou chorume, e Sisino et al. (1996), percolados ou/e chorume, no conteúdo de um mesmo trabalho.

Fadini e Fadini (2001) definem o lixiviado oriundo dos aterros sanitários como sendo o líquido que escoar dos locais de disposição final do lixo. Sendo assim, excluem-se as águas de chuva que não infiltram na massa do resíduo e que são coletadas pelas redes de drenagem. Giordano (2011) define o lixiviado, ou chorume, como o produto da lixiviação dos resíduos urbanos nas condições de disposição final, ou seja, o extrato líquido dos resíduos sólidos da sociedade.

De acordo com a NBR 8.419/92, o chorume é o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas dos RSU (principalmente matéria

orgânica), que tem como características a cor escura, o mau cheiro e o elevado potencial poluidor. O chorume, também chamado de líquido percolado, é causado diretamente pela umidade contida nos resíduos aterrados e indiretamente pelo escoamento superficial e precipitação sobre o aterro.

Outras definições são apresentadas por diversos autores (FOUL *et al*, 2009; AZIZ *et al*, 2009; RENOU *et al*, 2008; UYGUR;KARGI, 2004; BIDONE; POVONELLI, 1999), que sempre destacam seu poder poluidor, com altas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Desta maneira, o chorume pode ser fonte de contaminação das águas superficiais e também das águas subterrâneas, além de degradar o solo e a vegetação (GIORDANO, 2011).

O chorume é formado pela umidade natural do lixo; água da chuva; substâncias orgânicas solubilizadas pela ação dos microrganismos no processo de decomposição biológica. Quando a água percola através da massa de resíduo aterrada, em decomposição, materiais biológicos, substâncias orgânicas e inorgânicas, como metais pesados e amônia, são carregados para a solução. O chorume também pode carrear líquidos insolúveis (como óleos) e pequenas partículas na forma de sólidos suspensos.

O processo de formação de chorume pode, então, ser resumido da seguinte forma: a água percola através dos resíduos, dissolvendo e carregando compostos orgânicos, inorgânicos e outros produtos em decomposição, formando um líquido de composição complexa e altamente poluente.

Segundo Morais, Sirtori e Peralta-Zamora (2006), o chorume é composto, de modo geral, por quatro grupos de compostos diferentes:

- Matéria orgânica dissolvida: apresentam os ácidos húmicos e fúlvicos, gás metano e ácidos orgânicos voláteis.
- Compostos orgânicos xenobióticos: abrangem os hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos.
- Compostos inorgânicos: os mais importantes são Ca, Mg, Na, K, NH_4^+ , Fe, Mn, Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-
- Metais potencialmente tóxicos: Cd, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn.

As características do chorume estão associadas à fase de decomposição em que o resíduo está sendo submetido. Essas fases são conhecidas como aeróbia, acetogênica ou anaeróbia, metanogênica inicial e metanogênica de estabilização (SPEER, 2010; CHAMPAGNER, 2010; ANDERSON, 2010; REISDÖFER, 2011). As fases de decomposição do resíduo podem variar dentro do aterro. Os resíduos adicionados recentemente estarão em estágios de decomposição diferentes de outras parcelas já existentes no aterro. Desta forma, somente quando o recebimento de resíduos for encerrado é a que produção de chorume chegará num estado estacionário, em termos de características dos lixiviados (TEIXEIRA, 2012).

Em seus estudos, Ziyang *et al* (2009) dividiram a decomposição do chorume em três fases, em função da sua taxa de degradação. A fase I, inicial, é caracterizada pelo rápido processo de degradação, que acontece nos quatro primeiros anos do aterro. Segue-se uma fase de transição do quinto ao sétimo ano (fase II). Em seguida, após o oitavo ano, uma fase onde a taxa de degradação se torna estável (fase III) é observada. Os autores sugerem que em função das fases de degradação do chorume, um tratamento adequado deve ser escolhido.

O chorume produzido no interior de aterros geralmente é coletado em lagoas de acumulação, onde são conduzidos, posteriormente, para o tratamento. A Figura 3 exibe o tanque de acumulação de chorume localizadas no aterro sanitário da empresa VSA Vale Soluções Ambientais, na cidade de Cachoeira Paulista- SP.

Figura 3: Tanque de armazenamento de chorume do Aterro Sanitário da empresa VSA – Vale Soluções Ambientais, na cidade de Cachoeira Paulista – SP.



Fonte: Próprio autor.

A qualidade do chorume é determinada, primariamente, pela composição e solubilidade dos constituintes dos resíduos. Assim, há uma variação na composição química e no volume do chorume de um aterro para o outro, pois esses são influenciados pela composição dos resíduos depositados, constituindo a principal fonte da carga de elementos orgânicos e inorgânicos encontrados no percolado. Outros fatores também influenciam a composição do chorume: a idade do resíduo depositado; condições climáticas; volume das chuvas; o processo de degradação em que o resíduo se encontra; compactação dos resíduos; permeabilidade; porosidade e capacidade da área para reter água (ALVES, 2010).

De acordo com Ehrig (1983), a qualidade do chorume é resultado da interação entre tipo e intensidade de decomposição, o balanço hídrico e umidade do resíduo. As características do lixiviado mudam com o passar do tempo, porque, à medida que o aterro envelhece, ocorre uma mudança de breve período aeróbio para um longo período de decomposição anaeróbia, que apresenta duas

fases distintas: a fase ácida e, em sequência, a fase metanogênica. (DIAMADOPOULOS, 1994).

O chorume novo, ou seja, da primeira fase de decomposição é caracterizado por altos valores de poluentes orgânicos. Uma grande porção da matéria orgânica consiste em ácidos voláteis (AV). De acordo com Diamadopoulos (1994), esses ácidos orgânicos de baixo peso molecular constituem a maioria da matéria orgânica do chorume com valores que atingem até 95% do COT. Amostras coletadas durante a fase ácida da decomposição apresentam valores de pH baixos e concentrações de BDO₅, DQO, nutrientes e metais pesados altas.

As diferenças marcantes nas características do chorume oriundo da fase ácida e da fase metanogênica é que levaram à distinção entre chorume novo e chorume velho. Embora a distinção entre novo e velho não levar em consideração as nuances mais sutis entre esses dois tipos, ela é extremamente prática. Estas terminologias devem ser associadas às fases de degradação e não a idades pré-definidas do aterro. Os lixiviados novos são passíveis de diversas formas de tratamento biológico, e para os lixiviados velhos o tratamento deve ser diferente (McBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995). Uma fase intermediária não é considerada na distinção, pois este período de transição é relativamente curto.

2.3.1 Processos convencionais de tratamento

Diversos processos de tratamento de chorume são descritos na literatura, levando-se em consideração as características variadas do chorume e a complexidade de sua composição. Os processos unitários ou suas associações podem ser classificados como físico-químicos ou biológicos, e buscando atender a legislação, os processos híbridos são empregados (GIORDANO, 2011).

Dos processos, aqueles denominados físico-químicos constituem uma etapa fundamental na diminuição da carga poluente do lixiviado. Entretanto ocorre apenas uma transferência da carga poluidora de fase, sem de fato destruir o

contaminante (SOUZA, 2011; CARROCI, 2009). Teixeira (2004) e Jardim (2004) destacam como formas deste tratamento a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, *air stripping*, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação.

Segundo Kurniawan *et al* (2006) os processos químicos são capazes de promover a degradação da matéria orgânica, ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária. Desta forma são aplicados como pré ou pós-tratamento de processos biológicos. Entretanto, apresentam o inconveniente de aumentar ainda mais a quantidade de compostos químicos num meio já bastante agressivo e, também, aumentar os custos operacionais.

Para a escolha do tratamento de chorume mais adequado e eficaz é necessário avaliar as características do chorume, destacando que a técnica mais utilizada em um determinado local pode não servir para outro (XIU-FEM; BARNES; JIAN, 2011).

É comum encontrar uma divisão dos tratamentos convencionais em três grandes grupos:

- Transferência de lixiviados: o tratamento combinado com esgoto doméstico e reciclagem;
- Biológicos: processos aeróbios e anaeróbios;
- Métodos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação e floculação e *ar stripping* e tratamento eletrolítico (RENOU *et al*, 2008).

O tratamento combinado com o esgoto vem sendo extinto, devido a baixa degradabilidade de alguns compostos orgânicos e a presença de metais pesados, que ocasionam a redução na eficiência do tratamento (TEIXEIRA, 2011). Uma vantagem para a utilização desse tratamento é que não é necessário o uso de fósforo e nitrogênio industrial. O chorume é fonte de nitrogênio, e o fósforo é proveniente do esgoto (ABBAS *et al*, 2009; CALABRÓ *et al*, 2010).

A reciclagem do chorume é bastante utilizada pelo seu baixo custo. O chorume recolhido em reservatórios é aspergido sobre a massa de resíduos. Contudo é importante ressaltar que esta técnica não deve ser usada em lugares onde há elevada precipitação pluviométrica, pois os sistemas de drenagem não suportam o volume e acabam por contaminar o solo e as águas subterrâneas. De acordo com Reisdöfer (2011), esta técnica tem a vantagem de diminuir a produção de gás metano e a DQO, distribuir nutrientes e umidade, e acelerar a decomposição dos resíduos.

Renou (2008) explica que o processo biológico é econômico e garante grande eficiência. Este tipo de tratamento é empregado para o chorume que possui alta carga de DBO, ou seja, aqueles provenientes de aterros jovens. Para o chorume proveniente de aterros mais antigos, este processo não é adequado, pois a eficiência diminui pela presença de compostos orgânicos de difícil degradação. O tratamento biológico pode ocorrer por meio aeróbio (lagoas aeradas, lodo ativado e biofiltros) ou anaeróbio (digestor e biofiltros).

No processo aeróbio, o oxigênio atmosférico (O_2) transferido para o esgoto transforma os poluentes orgânicos em gás carbônico e produtos sólidos biológicos (lodos). Este tipo de tratamento reduz parcialmente a carga de poluentes orgânicos biodegradáveis, além de promover a nitrificação do nitrogênio amoniacal. No tratamento anaeróbio, a matéria orgânica é convertida em biogás (CO_2 e CH_4) e uma pequena parte em lodo biológico (ABBAS et al, 2009).

Um processo de baixo custo operacional, fácil manutenção e possibilidade de tratar grandes volumes de chorume é a lagoa aerada. As lagoas aeradas funcionam como reatores biológicos de crescimento suspenso, sem recirculação do lodo. Possui elevada eficiência na remoção de patógenos, matéria orgânica e inorgânica. (REISDÖFER, 2011).

O lodo ativado consiste em um processo de degradação do material orgânico, solúvel e coloidal, por meio de microrganismos em meio aeróbio. O crescimento dos microrganismos gera flocos, que em contato com o oxigênio dissolvido proveniente de aeradores mecânicos ou difusores, dão origem ao lodo ativado. Esta técnica é amplamente utilizada para o tratamento de águas residuais domésticas ou como co-tratamento do chorume e esgoto. Os produtos

gerados dessa biodegradação são o dióxido de carbono, água, nitratos e massa celular. A massa celular é decantada e parte dela é recuperada e levada de volta ao tanque de aeração com a finalidade de aumentar a concentração de microrganismos no sistema (BAHÉ, 2008; ABBAS et al, 2009; REISDÖFER, 2011).

Os reatores UASB, ou reatores biológicos de fluxo ascendente, consistem em tanques onde ocorre o crescimento do microrganismo sem a necessidade de material de suporte. Esta técnica é bastante utilizada pelo baixo custo operacional, por ser compacta, gerar pequena quantidade de lodo e possuir simplicidade na sua operação (TEIXEIRA, 2011).

Os filtros biológicos são caracterizados por reatores que possuem um material de enchimento inerte que ocupa parte do volume interno. A biomassa aderida forma um leito de lodo biológico fixo, e o material de enchimento serve como suporte para microrganismos através da formação de uma película (biofilmes) em sua superfície, retendo a biomassa do reator. Os filtros biológicos são classificados em aeróbios e anaeróbios (BAHÉ, 2008).

Os tratamentos físico-químicos reduzem os sólidos em suspensão, partículas coloidais, materiais flutuantes, cor e compostos tóxicos (RENOU, 2008).

A flotação é utilizada com a finalidade de reduzir colóides, íons, macromoléculas, microrganismos e fibras. Entretanto, sua utilização para o tratamento do chorume ainda é pouco explorada. A investigação de flotação em coluna, como uma das etapas do pós-tratamento para a remoção de ácidos húmicos residuais em lixiviados de aterros simulados, mostrou uma eficiência de 60% na remoção dos ácidos húmicos em condições otimizadas (ZOUBOULIS, JUN; KATSOYIANNIS, 2003).

A coagulação/flotação consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão, através da adição do agente coagulante (sulfato de alumínio, cloreto férrico ou policloreto de alumínio). Após a neutralização das cargas, as partículas tendem a se agrupar formando um aglutinado de partículas, tornando mais fácil a sua remoção (REISDÖFER, 2011). Como desvantagem,

tem-se a produção de uma grande quantidade de lodo e o aumento da concentração de alumínio e ferro na fase aquosa do efluente. (ABBAS et al, 2009).

A adsorção é um processo utilizado como uma das etapas do processo integrado físico-químico-biológico ou ainda simultaneamente ao tratamento biológico. O adsorvente mais comum é o carvão ativado em pó ou granular. Sua eficácia na remoção da DQO atinge níveis de aproximadamente 85% (RENOU et al, 2008).

O *air stripping* é um tratamento que apresenta bastante eficácia na remoção de nitrogênio amoniacal de chorumes de aterros sanitários e consiste na utilização de correntes de ar através de alguns dispositivos como câmaras de aeração, sistemas de aspersão e colunas de recheio. A extração (stripping) da amônia consiste em transferir os compostos voláteis da fase líquida para a fase gasosa, e alguns fatores são considerados para o desempenho dessa extração, como a característica do composto a ser removido, a temperatura, a relação entre a quantidade de ar e água, o tempo de contato e a superfície de contato para o processo (TEIXEIRA, 2011).

2.3.2 Novas tecnologias para o tratamento do chorume

No campo da eletroquímica, eletrodos de diamante dopados com boro (DDB), polarizados anodicamente foram utilizados para o tratamento do chorume com baixa taxa de biodegradabilidade (ANGLADA et al, 2011). Neste estudo as variáveis operacionais eram o tempo, pH, intensidade da corrente e a concentração de cloreto adicionado, e a oxidação eletroquímica foi satisfatória para a descoloração do chorume, e remoção de 51% do carbono orgânico total e 34% do nitrogênio amoniacal, após 8 horas de tratamento.

Teixeira (2012) estudou o processo de tratamento de chorume do aterro sanitário de Gramacho – RJ, comparando a utilização do tratamento eletrolítico e do tratamento eletro-fenton. O tratamento eletrolítico consistiu em utilizar

eletrodos de Fe em contato com a eletricidade, que em pH adequado, sofrem dissolução, formando o agente coagulante *in situ*. Já o tratamento eletro-fenton consistiu na geração de um dos componentes do reagente de fenton pelo método eletrolítico. O uso do tratamento eletrolítico foi eficiente apenas para a remoção de cor e diminuição da DQO. Um melhor desempenho foi obtido com o método eletro-fenton, com redução de 74% em termos de DQO, e 95% em termos de cor e turbidez e um consumo energético de $0,6 \text{ kW h m}^{-3}$.

Estudando o mesmo aterro sanitário de Gramacho, no Rio de Janeiro, Bila (2005) propôs um processo híbrido com tratamento físico-químico, seguido da ozonólise, e finalizando com um processo biológico. O tratamento físico-químico, utilizando sulfato de alumínio, proporcionou uma redução de 40% da DQO. No final da segunda etapa, de ozonólise, a taxa de degradabilidade aumentou de 0,05 para 0,3 com testes toxicológicos, mostrando que a toxicidade reduziu de forma significativa. No final dos três processos houve uma remoção média de 73% em termos da DQO, chegando a expressivos 84% de redução (BILA, 2005).

Peixoto (2009) estudou a ozonização catalítica para a degradação do chorume, utilizando íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cr^{3+} . Os melhores resultados para a degradação aconteceram com a utilização dos íons férrico e ferroso. Entretanto, este método para a degradação do chorume necessita de estudos mais aprimorados, visto que a degradação ocorreu somente com as macromoléculas de compostos orgânicos com massa molecular mais baixa, permanecendo as espécies mais recalcitrantes. As melhores condições, otimizadas através do planejamento de experimentos, requereram um fluxo de ozônio de 5 L.h^{-1} e uma concentração de íon ferro de 5 mg.L^{-1} (PEIXOTO, 2010).

Com o propósito de remover os poluentes presentes no chorume, Bu (2010) estudou uma combinação de um reator sequencial em batelada (SBR) para o processo de tratamento biológico, seguido do tratamento eletrolítico (com uma célula do tipo ACF – *aeration corrosive cell-Fenton*) e posteriormente, como tratamento físico-químico, a adsorção por carvão ativado granular (CAG). O processo combinado foi eficiente na remoção de 97,2% da DQO do chorume.

Zhang (2010) estudou o tratamento do chorume maturado pelo método Fered-Fenton, num reator tanque agitado contínuo (CSTR), usando $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-}$

SnO_2 - TiO_2 na malha do anodo, e Ti na malha do catodo. Dos 73 compostos orgânicos analisados no chorume, 52 tiveram sua completa remoção.

A evaporação apresenta-se como uma opção tecnológica para o tratamento do chorume, reduzindo em até 70% o volume do lixiviado. Entretanto, este processo gera dois tipos de resíduos: o gasoso e o pastoso. Bahé (2007) avaliou a evaporação do chorume por meio de um evaporador unitário, e as características dos resíduos gerados. O autor observou um acúmulo da matéria orgânica, elevada concentração de sólidos, e um aumento do pH no resíduo pastoso da evaporação.

Syafalni (2012) estudou a utilização de solos lateríticos, como um coagulante natural para o tratamento de chorume. Este tipo de solo foi comparado à coagulantes comerciais, e em condições otimizadas apresentou uma remoção de 65,7% em termos de DQO, podendo ser avaliado como uma alternativa ao tratamento de chorume de aterros sanitários via coagulação/floculação.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nas últimas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são estudados para o tratamento de compostos orgânicos presentes em água, solo e efluentes industriais (ALMEIDA, 2009). Esses processos são extremamente eficientes para a destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, e são considerados como uma tecnologia limpa por minimizar a formação de subprodutos sólidos e não transferir os poluentes de uma fase para outra (DEZOTTI, 2003).

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), e podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos e de maneira não-seletiva (ANDREOZZI et al, 2000; RIBEIRO, 2009; ALMEIDA, 2009). A tabela 4 apresenta o potencial de oxidação para vários oxidantes em água.

Tabela 4: Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
•OH	2,80
O(¹ D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
•OOH	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Fonte: Almeida, 2009.

Os POAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas (utilizando H₂O₂, O₃ e/ou luz ultravioleta) e aqueles que envolvem reações heterogêneas (utilizando óxidos metálicos foto-ativos). A tabela 5 lista os principais sistemas de processos oxidativos relatados. A grande versatilidade dos POAs está no fato dos radicais hidroxilas poderem ser gerados a partir de diferentes processos.

A fonte mais comum dos radicais hidroxilas é o H₂O₂, por meio de decomposição catalítica na presença de metais ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Segundo Nogueira e Jardim (1998) e Salgado (2008), a geração dos radicais hidroxilas pode ocorrer prioritariamente por meio de três rotas distintas: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição radicalar.

Tabela 5: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Processos	Sistemas	
	HOMOGÊNEOS	HETEROGÊNEOS
COM IRRADIAÇÃO	O ₃ /UV	Fotocatalisador/O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /UV (Foto-fenton)	Fotocatalisador/H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétron	
SEM IRRADIAÇÃO	O ₃ /H ₂ O ₂	Eletro-Fenton
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (Fenton)	

. Fonte: Almeida, 2009.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando O₃, H₂O₂, Reagente de Fenton e a fotocatalise. Neste contexto, processos químicos POAs surgem como uma alternativa eficiente, sobretudo para a diminuição de poluentes refratários no tratamento de efluentes (SAMANAMUD, 2012).

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

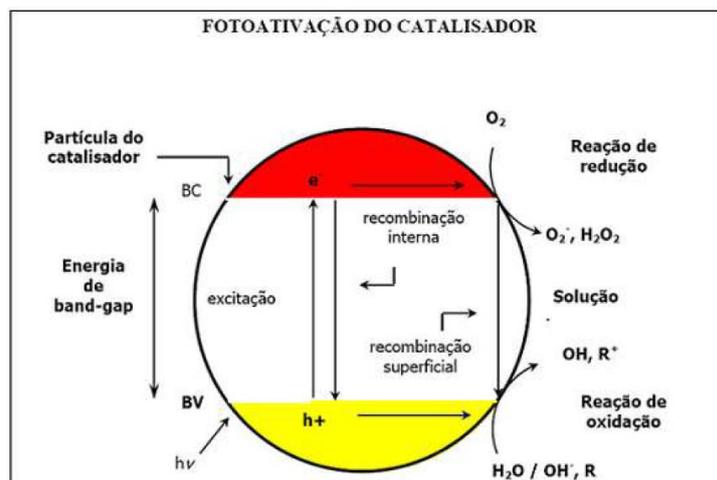
Um POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea. Trata-se de um processo fotoquímico em que um semicondutor é exposto a luz ultravioleta e promovido a um estado eletronicamente excitado, que se caracteriza pela geração de um par elétron-lacuna (e⁻, h⁺), ou a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

A região entre as duas bandas é denominada “*bandgap*” ou hiato de energia (Figura 4).

Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h⁺) gerada na BV tendo um caráter fortemente oxidante, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Estes fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, isto é na formação de dióxido de carbono

(CO₂) e água (H₂O), podendo ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais (SAMANAMUD, 2011).

Figura 4: Esquema da fotoativação de um semicondutor



Fonte: Teixeira; Jardim, 2004.

O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido a várias características favoráveis, dentre os quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO₂ tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos (HOFFMANN et al., 1995; D'OLIVEIRA et al., 1991; LINSEBIGLER et al., 1995; ZIOLLI; JARDIM, 1998; CHEN et al., 1999; WANG; HONG, 1999).

Muitos estudos práticos com o TiO₂ têm sido desenvolvidos, mas seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a consequente formação dos pares h^+_{BV} e e^-_{BC} , o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O_2 , H_2O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, "trapping", em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e^-/h^+ impedindo a recombinação. Acredita-se,

também, que o O_2 é a principal espécie responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e levando-o à completa mineralização (CHOI; HOFFMAN, 1997; CHEN et al., 1999).

O processo de oxidação por via direta dá-se quando a lacuna foto gerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico (HOFFMANN et al., 1995).

Já o processo de oxidação indireto, ocorre quando a lacuna foto gerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semicondutor, produzindo o radical hidroxila, que vai oxidar a matéria orgânica (HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995; CHOI; HOFFMAN, 1997).

O processo fotocatalítico quando utilizado tem demonstrado eficiência para degradar inúmeras substâncias recalcitrantes ao tratamento biológico. Em função disto, nas últimas duas décadas vários artigos foram publicados demonstrando a aplicação desta técnica, assim como de várias combinações dos diferentes POA (SOTTORIVA, 2006; PETERNEL et al., 2007; DANESHVAR et al., 2004; BEHNAJADY et al., 2007; SALAZAR, 2009; CARROCCI, 2009).

Apesar dos ótimos resultados alcançados, a implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas, isso porque o uso da luz ultravioleta encareceria muito o tratamento e, construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PREVOT; PRAMAURO, 1999), assim como a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar. A imobilização do semicondutor sem perdas na atividade fotocatalítica ainda é muito estudada, pois em suspensões ocorrem importantes perdas de penetração de luz (PERALTA-ZAMORA et al., 1997), e há necessidade de uma etapa de separação das finas partículas do catalisador (KAGAYA et al., 1999).

Contudo, a aplicação desta tecnologia inovadora parece apontar para bons resultados no tratamento ambiental. Muitos estudos visando contornar os inconvenientes acima citados estão sendo realizados no momento. Dentre as várias alternativas estudadas destacam-se: 1) desenvolvimento de

fotocatalisadores de maior eficiência (dopagem), 2) implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados e 3) utilização de fotocatalisadores passíveis de ativação por luz solar ou de sistemas assistidos por agentes sensibilizadores (XU, 2013; CARBONARO, 2013; GONZÁLEZ-BAHAMÓN, 2011; GRZECHULSKA-DAMSZEL, 2009; WU, 2008).

Além do TiO_2 , muitos outros semicondutores como CdS, ZnO, WO_3 , ZnS e Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores de processos de oxidação e redução mediados pela luz (YEGER et al., 1999; WILCOXON et al., 1999; POULIOS; TSACHPINIS, 1999; KANG et al., 1999; REUTERGARDH; IANGPHASUK, 1997; WANG et al., 1998).

Dentre eles, o TiO_2 e o ZnO são semicondutores eficientes, baratos e não tóxicos que estão sendo utilizados na degradação de compostos ou substâncias químicas orgânicas. Há muitos estudos comparando a eficiência desses dois fotocatalisadores (LIU et al., 1998; HUIHU et al., 2004; SILVA et al., 2010).

Estes estudos revelaram também que o mecanismo de fotodegradação do ZnO é semelhante ao de TiO_2 (DANESHVAR et al., 2004) e, quando são usadas partículas nanométricas, são inclusive mais eficientes.

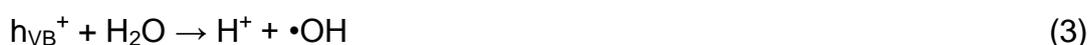
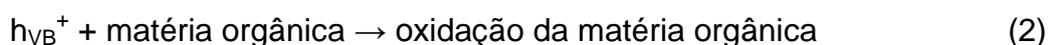
2.4.1.1 Mecanismo da fotocatalise heterogênea utilizando o ZnO

A fotocatalise heterogênea está baseada na irradiação de partículas do semicondutor (ZnO) na presença de oxigênio molecular dissolvido (SAMANAMUD, 2011).

O mecanismo geralmente aceito de fotocatalise heterogênea inclui reações de redox de água adsorvida, ânions hidroxilas e moléculas de oxigênio ou outras substâncias (HOFFMANN et al., 1995).

A degradação fotocatalítica de matéria orgânica em solução, tendo o ZnO como semicondutor, é iniciada por foto-excitação do semicondutor, seguida pela formação de um “*bandgap*” na superfície do catalisador (Equação 1).

O potencial oxidativo da lacuna ($h\nu_{VB}^+$) no catalisador permite que intermediários ativos sejam formados pela oxidação direta da matéria orgânica (Equação 2). Muitos radicais hidroxila reativos também podem ser formados, seja pela decomposição da água (Equação 3) ou pela reação da lacuna com OH^- (Equação 4).



O radical hidroxila, como já descrito anteriormente, é um agente oxidante poderoso, não seletivo que conduz a uma degradação dos compostos químicos orgânicos (KHODJA et al., 2001; DANESHVAR et al., 2004; BEHNAJADY et al., 2006).

O elétron na banda/faixa de condução (e_{CB}^-) na superfície do catalisador pode reduzir o oxigênio molecular ao ânion superóxido (Equação 5). Este radical, na presença de decompositores pode formar peróxidos orgânicos (Equação 6), ou H_2O_2 (Equação 7). Sendo R, a matéria orgânica e R-OO•, o peróxido orgânico.



Elétrons na faixa de condução também são responsáveis pela produção de radicais de hidroxila, que levam a mineralização da matéria orgânica (Equação 8) (DANESHVAR et al., 2004; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).



2.4.2 ZnO/Solar

Ao longo dos anos, um enorme número de semicondutores foi utilizado como fotocatalisadores. Os mais estudados foram o TiO_2 , ZnO e o CdS (RAO, 2009). Kansal (2007) estudou a fotodegradação de dois corantes comerciais em soluções aquosas utilizando diferentes fotocatalisadores (ZnO , ZnS , CdS , SnO_2 e TiO_2) fotoirradiados com a luz solar e também com luz UV artificial. Resultados experimentais indicaram que a máxima descoloração, com mais de 90% de redução da cor, ocorreu utilizando-se o óxido de zinco, e que a performance do sistema fotocatalítico ZnO /luz solar foi melhor que a do sistema utilizando luz UV artificial (KANSAL, 2007).

Contudo, dentre os diversos semicondutores, o dióxido de titânio é geralmente considerado como o melhor fotocatalisador, e tem sido amplamente utilizado na degradação de diferentes poluentes orgânicos (RAO, 2009). Apesar disto, o emprego do dióxido de titânio em larga escala para o tratamento de águas residuárias é inviável economicamente, e assim torna-se imperativo a busca por alternativas ao seu uso. O óxido de zinco desponta como uma alternativa adequada, com um mecanismo de fotodegradação bastante similar ao TiO_2 (RAO, 2009; AKYOL, 2004; PIRKANNIEMI, 2002; DINDAR, 2001).

O ZnO é um pó grosso branco acinzentado, inodoro e com gosto amargo. Absorve gás carbônico do ar e é solúvel em ácidos e álcalis, mas insolúvel em H_2O e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Tem a maior absorção de UV de todos os pigmentos comerciais (LIDE, 1991).

O ZnO é um semicondutor de ampla faixa de energia (60 me) e tem aplicações potenciais em dispositivos óptico eletrônicos. Tem boa corrente térmica e estabilidade química, além disso, as nanoestruturas de ZnO exibem forte resistência ao oxigênio do ambiente quando comparadas aos nanotubos de carbono (QINGYUE CUI et al., 2009). A maior vantagem do ZnO quando

comparado ao TiO_2 é que, o ZnO absorve mais numa fração maior de espectro de UV (BEHNAJADY et al., 2006).

Grande parte dos estudos utiliza os fotocatalisadores em suspensão, tornando a separação de partículas do fotocatalisador de suas suspensões aquosas um agravante do processo. Uma técnica fundamental seria a preparação de camadas de fotocatalisador imobilizadas em substâncias diferentes sem perda de atividade fotocatalítica. Poucos estudos realmente utilizam reatores de fluxo contínuo com fotocatalisadores em uma superfície sólida (BEHNAJADY et al., 2007).

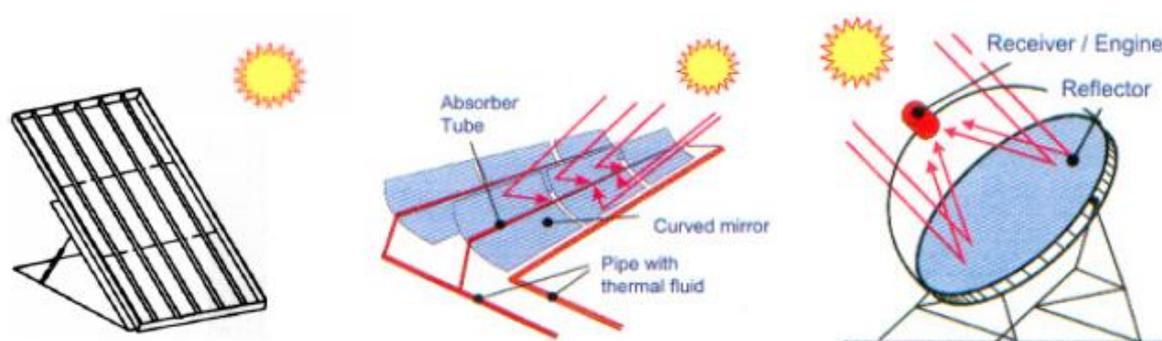
Nos trabalhos de Salazar (2009) e de Carrocci (2009), a imobilização do semicondutor ocorreu por meio da aplicação de tinta contendo o fotocatalisador. Usualmente o esmalte branco, base da tinta aplicada nas placas metálicas é comercializado tendo o TiO_2 como pigmento. Este tipo de esmalte tem a vantagem de revestir na sua totalidade qualquer tipo de superfície. Essa vantagem o torna mais atraente no mercado de tintas (DuPONT do Brasil S.A., 2008). O ZnO também é um pigmento branco, no entanto, ele não tem grande interesse comercial, visto que ele não reveste todo tipo de superfície e requer que sejam da mesma tonalidade. É, portanto, menos nobre na aplicação de tintas. No entanto, do ponto de vista ambiental e do uso do pigmento no POA, o ZnO quando aplicado permanece rente a superfície após sua aplicação e todo solvente tenha sido evaporado. Essa característica é a ideal para que um líquido, como o efluente, percole a superfície que contém ZnO , e através da incidência de luz UV desencadeie a série de reações características do POA. Industrialmente, o interesse em utilizar o ZnO não é o revestimento de uma superfície, mas sim aproveitar-se do fato de que este catalisador absorve uma fração maior de UV.

2.4.3 Reatores fotoquímicos irradiados por luz solar

Os sistemas coletores solares são classificados com base no fator de concentração (FC), definido como a razão entre a área de abertura do coletor (área que intercepta a radiação solar) e a área do absorvedor ou reator (área do

receptor). O fator de concentração é diretamente relacionado à temperatura de operação do fluido no receptor (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2001) A figura 5 mostra os diferentes tipos de reatores fotoquímicos irradiados por luz solar.

Figura 5: Reatores fotoquímicos irradiados por luz solar. Da esquerda para a direita, (a) Reator de baixa concentração – $FC < 5$, $T < 150^\circ\text{C}$; (b) Reator de média concentração – $FC = 5-50$, $T = 150-400^\circ\text{C}$; (c) Reator de alta concentração – $FC = 100-10000$, $T > 400^\circ\text{C}$.



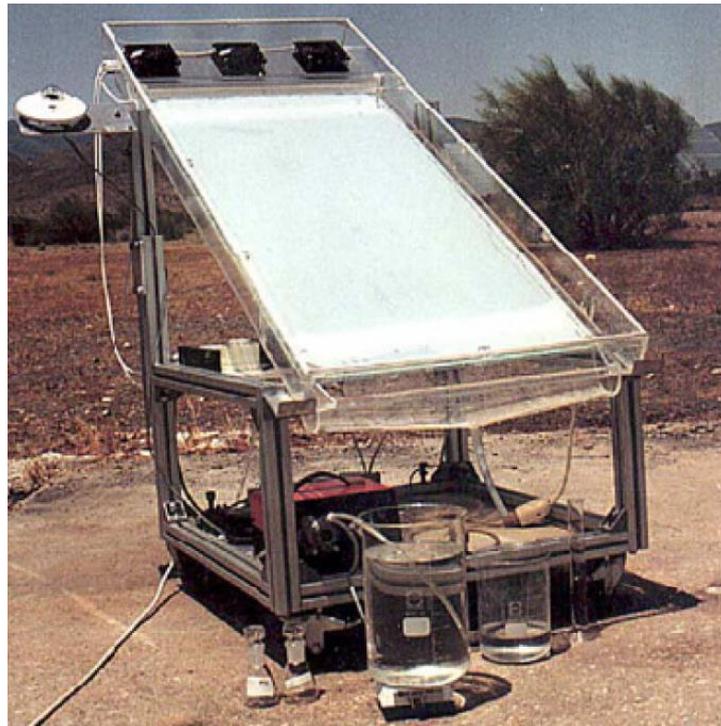
Fonte: J. B. Galvez e S. M Rodriguez, Solar Detoxification, UNESCO Publications (Natural Sciences, Basic and Engineering Sciences), 2001.

Estes reatores são ainda classificados em sistemas concentradores e sistemas não concentradores. Dos classificados como sistemas não concentradores (One Sun), existem os reatores de filme descendente (figura 6). Estes reatores apresentam superfície plana de vidro ou metálica, inclinada e apontando para o sol, sobre a qual o filme escoava em baixa vazão (regime laminar) ou alta vazão, formando um filme fino ($\sim 100 \mu\text{m}$). O fotocatalisador pode ser depositado na superfície exposta à atmosfera (*thin-film fixed-bed reactor*, TFFBR).

As vantagens destes tipos de reatores são várias. Dentre elas, cita-se o aproveitamento das radiações direta e difusa, possibilitando a operação em dias nublados. O baixo custo, que é um fator importante para a análise econômica do processo. Existe ainda a alta eficiência do coletor, associada à alta eficiência quântica do processo fotocatalítico. São sistemas simples e de fácil construção, representando um menor custo de investimento e manutenção. Não há

necessidade de superfícies refletoras, assim como de sistemas de seguimento solar (BOCKELMANN, 1995).

Figura 6: Reator de filme descendente (TFFBR).



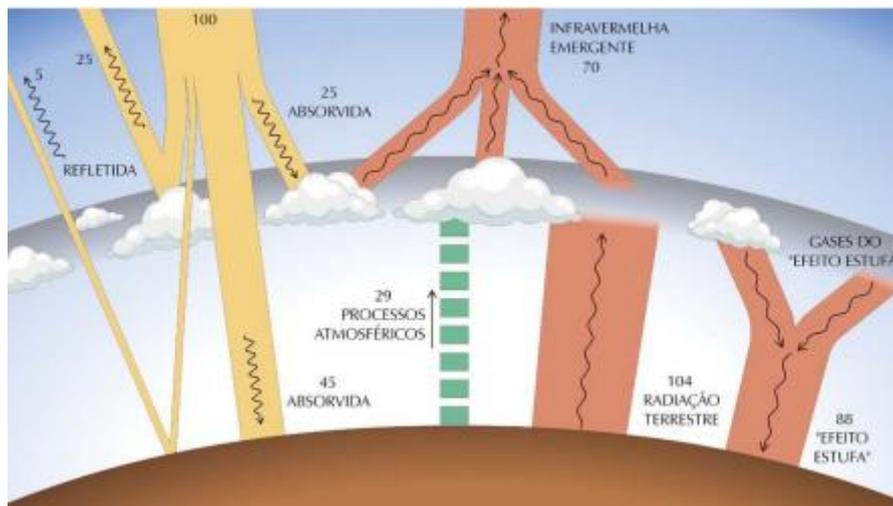
Fonte: J. B. Galvez e S. M Rodriguez, Solar Detoxification, UNESCO Publications (Natural Sciences, Basic and Engineering Sciences), 2001.

Entre as desvantagens deste tipo de reator, destaca-se a necessidade de reatores de maior tamanho, a escolha dos materiais de construção ser mais crítica (pois resistirão a intempéries, inércia química e transmissão no UV). Eles operam em regime laminar, representando problemas de transferência de massa em fotocatalises heterogêneas e vaporização de componentes voláteis (BOCKELMANN, 1995).

2.5 IRRADIAÇÃO SOLAR

Ao atravessar a atmosfera, a radiação solar é atenuada por processos físicos de espalhamento e absorção com os constituintes atmosféricos e a superfície do planeta. A figura 7 representa, de forma bastante simplificada, os principais processos de interação da radiação solar e da radiação térmica no sistema Atmosfera-Terra (PEREIRA, 2006).

Figura 7: Diagrama simbólico dos processos de interação da radiação solar com a atmosfera terrestre. Os valores numéricos representam a fração da energia em cada processo radioativo na atmosfera.



Fonte: Pereira, E. *et al.* Atlas brasileiro de energia solar (2006) – modificado de Gambi, W (1998).

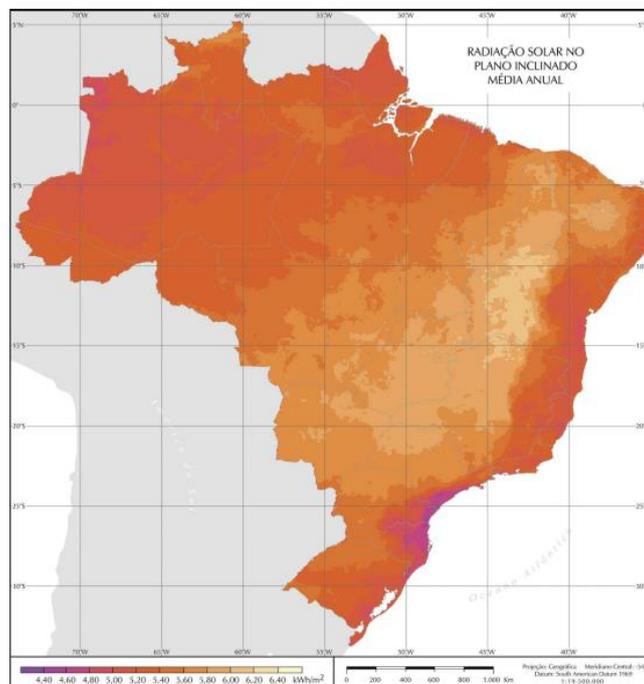
As nuvens, os gases, as partículas atmosféricas e a superfície refletem cerca de 30% da radiação incidente no topo da atmosfera. Os 70% restantes são absorvidos produzindo aquecimento do sistema e causando evaporação de água (calor latente) ou convecção (calor sensível). A energia absorvida pelo sistema Terra-Atmosfera é reemitida na faixa do infravermelho do espectro de radiação

eletromagnética – 4 a 100 μm – sendo que 6% são provenientes da superfície e 64% tem origem em nuvens e constituintes atmosféricos.

Para estimar o fluxo de radiação solar na superfície, os modelos utilizam parametrizações que simulam esses processos físicos na atmosfera. As parametrizações baseiam-se em dados coletados em superfície ou por satélites que permitem inferir as propriedades óticas da atmosfera e, portanto, a contribuição de cada processo radioativo na transmitância atmosférica total da radiação solar.

O Brasil, por ser localizado em grande parte dentro de uma região intertropical, possui por todo o ano um grande potencial de aproveitamento da energia solar. A figura 8 mostra a média anual do total diário de irradiação global incidente no território brasileiro. É interessante observar uma boa uniformidade por todo o território nacional, apesar das diversas características climáticas observadas no país.

Figura 8: Média anual de irradiação solar global.



Fonte: Pereira, E. et al. Atlas brasileiro de energia solar (2006).

3 OBJETIVOS

a. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo consistiu em avaliar a aplicação e eficiência da fotocatalise heterogênea, utilizando o óxido de zinco como semicondutor para a reação de oxidação da matéria orgânica, e a luz solar como fonte de irradiação para o processo, na degradação do chorume.

b. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização físico-química do chorume *in natura* (antes do tratamento) e após os tratamentos;
- Estudo de otimização do processo oxidativo avançado empregado na degradação do chorume;
- Determinar, por planejamento de experimentos, a influência dos parâmetros operacionais do tratamento como: tempo de reação, espessura de ZnO, pH e concentração do chorume utilizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para a degradação do chorume através da fotocatalise heterogênea, utilizando o ZnO como semicondutor para a reação de oxidação, e a luz solar como fonte de irradiação UV, bem como das análises físico-químicas de caracterização.

Os experimentos foram realizados no laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, e no laboratório de Absorção Atômica, do Departamento de Engenharia Química, da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP.

4.1 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA

O chorume de estudo foi gentilmente cedido pela empresa VSA Vale Soluções Ambientais, situada na cidade de Cachoeira Paulista – SP. O lixiviado foi amostrado na caixa de passagem, com uma amostragem pontual e simples. No mês de agosto de 2012 foram recolhidos 300 litros de chorume do aterro sanitário para a execução de todas as etapas do projeto (figura 9). Em seguida, todo o volume de efluente foi homogeneizado, com agitação mecânica, e dividido em bombonas de 50 litros, sendo acondicionadas a 4 °C, na câmara fria do Departamento de Biotecnologia (LOT) da EEL (ALMEIDA et al., 2009; AZIZ et al., 2010).

Não existem protocolos para amostragem, filtração e armazenamento de amostras de lixiviados (KJELDSEN et al, 2002). Sendo assim, empregaram-se as recomendações para a conservação de amostras aplicadas ao esgoto sanitário. Sabe-se por outros estudos e pela prática que o lixiviado não é facilmente degradado como o esgoto sanitário (FERREIRA, 2010).

Figura 9: Tanque de chorume do Aterro Sanitário da empresa VSA Soluções Ambientais, em Cachoeira Paulista – SP. Ao lado esquerdo uma visão geral, e ao lado direito o detalhe da caixa de passagem.



Fonte: Próprio autor.

Para cada experimento realizado, a quantidade de amostra necessária era separada e condicionada à temperatura ambiente no mesmo dia, minimizando assim, possíveis alterações físico-químicas da amostra.

4.2 REAGENTES QUÍMICOS E PADRÕES

Para a realização desta pesquisa todos os reagentes químicos utilizados foram de grau P.A. Os ácidos minerais (HCl, H₂SO₄ e HNO₃) utilizados foram da marca Synth.

Os padrões metálicos utilizados foram da marca SpecSol com rastreabilidade NIST. As concentrações foram de 1 mg L⁻¹. Os padrões usados para a análise de turbidez foram os do kit do equipamento TECNOPON V 3.9.

Para as análises de TOC utilizaram-se os padrões de carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e hidrogenoftalato de potássio, todos com 99,9999% de

pureza, sendo esses os recomendados e que acompanham o equipamento da marca Shimadzu.

Os solventes orgânicos e demais reagentes químicos utilizados foram da marca VETEC.

Em função da especificidade da aplicação, utilizou-se água destilada, água deionizada e água ultrapura Mili-Q com resistividade de $18,2 \text{ mW cm}^{-1}$ obtida por um sistema Millipore, modelo Simplicity.

Para as análises de DBO foram utilizados as seguintes soluções: Tiosulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, cloreto férrico $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, cloreto de cálcio $36,4 \text{ mg L}^{-1}$, sulfato de magnésio $22,5 \text{ mg L}^{-1}$, tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$), sulfato de magnésio $36,4 \text{ mg L}^{-1}$, azida sódica ($\text{NaOH}/\text{NaI}/\text{NaN}_3$ – na proporção em massa de 50:14:1)

Para as determinações de DQO foram utilizadas soluções de dicromato de potássio $0,166 \text{ mol L}^{-1}$, solução de ácido sulfúrico concentrado (98 % m/m), sulfato de prata e biftalato de potássio.

A determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico foi realizada com solução de borato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, ácido bórico 20 g L^{-1} , sulfato de mercúrio $0,5 \text{ g L}^{-1}$, sulfato de potássio $0,1 \text{ g L}^{-1}$, hidróxido-tiosulfato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e reagente de Nessler.

4.3 EQUIPAMENTOS

Para a realização dos experimentos, foram utilizados os equipamentos pertencentes ao parque tecnológico da Escola de Engenharia de Lorena, em especial os do laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, e os do laboratório de Absorção Atômica, do Departamento de Engenharia Química.

No processo de degradação do chorume foram utilizados: bomba centrífuga marca BOMAX, modelo NH-30PX-T e um radiômetro da International Light, modelo ILT-1400-A.

As análises de carbono orgânico total foram realizadas num equipamento Shimadzu, da série TOC-V, que tem por método a combustão total das amostras seguido da detecção por infravermelho não dispersivo.

As determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras *in natura* foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800, que possui um sistema integrado, incorporando os componentes para a operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo assim a troca automática entre as técnicas de atomização.

O acompanhamento da degradação do chorume através da integração da área espectral entre 200 nm e 700 nm foi realizado em um espectrofotômetro UV-Visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 25.

As medidas de pH foram determinadas por um pHmetro digital da marca DIGIMED, modelo DM-22. Para as demais análises foi utilizada uma balança analítica marca ADA, modelo 210L; uma placa de aquecimento da marca FISATOM, modelo 752A, com potência de 650W; um forno digestor de DQO.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CHORUME

No presente trabalho, a caracterização do chorume bruto foi realizada a partir de amostras simples coletadas no aterro. As amostras simples no caso do chorume são bem representativas, pois o tempo de formação do chorume no aterro é longo. Para a realização da coleta, da preservação e do transporte de amostras foi utilizada a metodologia padronizada estabelecida no método de coleta e preservação de amostras SM-1060 (AWWA, 1998).

As metodologias aplicadas para as análises físico-químicas e biológicas também são as recomendadas pelo Standard methods for examination of water and wastewater (AWWA, 1998). As análises de identificação dos compostos orgânicos seguiram a metodologia descrita pela Environmental Protection Agency – EPA.

Os parâmetros sanitários utilizados para a caracterização do chorume objetivaram as análises de alguns cátions e ânions, matéria orgânica total e características físicas e químicas gerais. Foram analisados os parâmetros: alcalinidade (carbonatos e bicarbonatos), cloretos, sulfatos, fosfatos, cálcio, sódio e potássio. A caracterização orgânica foi feita direta e indiretamente. Foram analisados tanto os compostos responsáveis pela presença de fenóis, detergentes e óleos e graxas, quanto à matéria orgânica medida indiretamente como DBO e DQO. Com relação aos parâmetros físicos foram determinados: a condutividade, a cor, a turbidez e os sólidos. Parâmetros químicos tais como o pH e o nitrogênio amoniacal completaram as determinações. Foram analisados para fins exploratórios, os metais pesados tóxicos (cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco). Os parâmetros sanitários foram analisados conforme listados na tabela 06.

Tabela 06: Metodologia analítica para o chorume (parâmetros sanitários).

Parâmetros	Métodos (AWWA, 1998)
Cálcio	SM 3010/3020/3030
Cloreto	SM 4500 CN ⁻
Cor	SM 2120 (B)
DBO	SM 5210 (B)
DQO	SM 5220 (B)
Detergentes	SM 5540 (C)
Fósforo total	SM 4500 P (E)
Magnésio	SM 3010/3020/3030
Metais pesados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn)	SM 3010/3020/3030
Mercurio	SM 3010/3020/3030
Nitrogênio Amoniacal	SM 4500 NH ₃ ⁺
Óleos e graxas	SM 2520 (B)

Continua

Continuação

pH	SM 4500 H ⁺ (B)
Potássio	SM 3500 K / 3111 (D)
Sólidos dissolvidos	SM 2540 (C)
Sólidos suspensos	SM 2540 (D)
Sódio	SM 3010/3020/3030
Sulfato	SM 4500 SO ₄ ⁺⁺ (E)
Parâmetros	Métodos (AWWA, 1998)
Turbidez	SM 2130 (B)
Toxicidade aguda	NBR 12713

Observação 1 – SM – Standard Methods for the examination of water and wastewater (AWWA, 1998).

Fonte: Sampaio, 2011.

4.4.1 Determinação de potencial hidrogeniônico (pH)

A importância de se medir o pH do chorume consiste na possibilidade de monitoramento do seu poder de corrosão e se o mesmo encontra-se dentro das legislações pertinentes.

Os valores de pH das amostras foram aferidos por potenciometria através do uso direto do pHmetro digital da marca HANNA, modelo PH21 pH/mV.

4.4.2 Determinação da Turbidez

A turbidez de uma amostra é obtida com base na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra, sob condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma solução padrão.

Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior a turbidez da amostra em questão. (MACEDO, 2007).

No experimento, o turbidímetro foi calibrado com padrões de 0,1; 0,8; 8,0; 80 e 1000 NTU. Para a análise, diluiu-se 5 vezes a amostra e 20 mL foram

coletados para medição. As medidas de turbidez foram realizadas com uso de turbidímetro da marca TECNOPON V 3,9.

4.4.3 Determinação de Cloretos

A determinação dos íons cloretos foi realizada por método espectrofotométrico usando tiocianato de mercúrio e íon férrico. O complexo formado foi então determinado com uso do espectrofotômetro ajustado para o comprimento de onda de 480 nm, utilizando o espectrofotômetro UV-Visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 25.

4.4.4 Determinação de Fósforo

Para cada 10,0 mL de amostra, adicionaram-se 1,5 mL de HNO_3 e 0,5 mL de H_2SO_4 , ambos concentrados, para realizar a digestão, transformando todos os fosfatos presentes na amostra em íons solúveis. Em seguida, a solução foi aquecida até fervura, permanecendo assim até que restasse um volume em torno de 1 mL (concentração). Então, junto com 2,0 mL da solução de reagente molibdato-vanadato, a solução foi avolumada em balão volumétrico de 10,0 mL com água destilada.

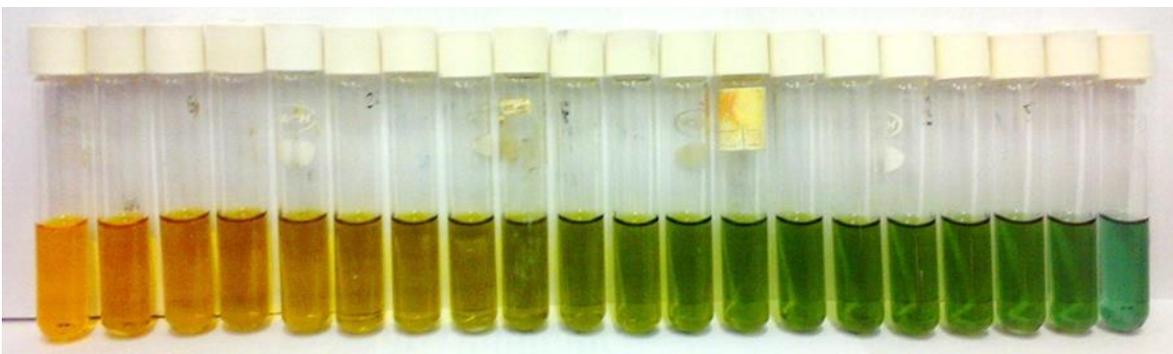
Em balões volumétricos de 10,0 mL colocaram-se cerca de 8,0 mL do padrão fosfato. Depois, acrescentaram-se 2,0 mL da mistura de reagentes. Esperou-se 10 minutos para que a reação ocorresse por completo e em seguida, leu-se a absorbância em espectrofotômetro UV-Visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 25 a 470nm.

4.4.5 Demanda Química de Oxigênio

Esta análise avalia o consumo de oxigênio dissolvido ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica, por um forte oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido e na presença de um catalisador. A solução é digerida em temperatura elevada e, decorrido o tempo estipulado, sua absorbância é medida a 620 nm (CETESB, 2009).

No procedimento realizado, a amostra foi aquecida por 2 horas com dicromato de potássio em sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico (coloração verde). Também estão presentes solução de sulfato de prata ácida e mercúrio. A prata atua como catalizador, ao passo que a função do mercúrio é limitar interferências de cloreto. A figura 10 mostra a curva analítica para a análise da DQO. Para determinar a linearidade, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L^{-1} , que deve apresentar um resultado de $1065 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (SALAZAR et al., 2008). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são os do Standard Methods.

Figura 10: Curva para análise de DQO em escala de cor e concentração crescente da esquerda para direita.



Fonte: Próprio autor.

4.4.6 Determinação de Nitrogênio (Amoniacal e Orgânico)

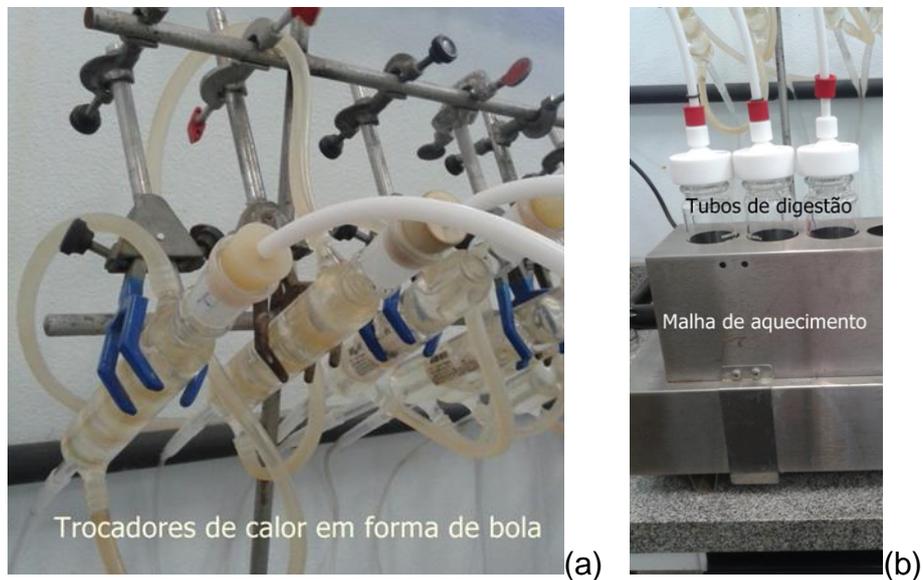
Assim como outros não metais, o nitrogênio é um composto ganha destaque em se tratando do controle de poluição de águas. Dele depende o crescimento de algas, as quais, quando em grandes quantidades pode levar ao fenômeno de eutrofização do corpo d'água receptor (devido ao alto consumo de oxigênio dissolvido). Nos sistemas de tratamento de efluentes, é indispensável para o crescimento dos microrganismos envolvidos no processo. Suas formas mais predominantes nos efluentes são o nitrogênio orgânico e amoniacal.

O procedimento tem por base a destilação da amônia, utilizando-se hidróxido de sódio, que promove a elevação do pH e, conseqüentemente, leva à conversão da amônia a sua forma gasosa. Desta forma, coloca-se o balão contendo a solução da amostra é colocado sobre a chapa de aquecimento, para provocar o desprendimento do gás citado, o qual, logo em seguida, é condensado e recolhido em solução de ácido bórico, possibilitando a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal na amostra (figura 11 a).

Feita a determinação do nitrogênio amoniacal, o nitrogênio é convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato de mercúrio (figura 11 b). O produto digerido é, então, tratado com tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada.

Ambas as formas presentes na amostra original serão convertidas em complexo estável devido ao uso do reagente de Nessler, de coloração alaranjada, detectável no espectro de absorção de 420 nm.

Figura 11: (a) Trocadores de calor. (b) tubos de digestão e malha de aquecimento para análise de nitrogênio amoniacal e orgânico



Fonte: Próprio autor.

4.4.7 Determinação de Sólidos

Aqui objetiva-se estimar os componentes que compõem a amostra que está sendo analisada, dividindo-os em orgânicos e inorgânicos. De modo geral, os sólidos serão divididos em: sólidos totais, totais fixos e totais voláteis. Pesagens de amostras sólidas foram feitas com auxílio de balança analítica da marca ADA, modelo 210L.

4.4.7.1 Sólidos Totais (ST)

Essa porção é constituída do material que permanece no cadinho após evaporação, em estufa, de porção conhecida de amostra, até que a massa permaneça constante. A equação 9 utilizada para o cálculo foi a seguinte:

$$ST = \frac{(M - M_0) \times f}{V} \quad (9)$$

Em que:

ST: sólidos totais (mg L^{-1});

M: massa do cadinho de porcelana contendo amostra após a secagem a $105\text{ }^\circ\text{C}$ (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g);

f: fator de conversão de unidades (10^6);

V: volume da amostra (mL).

4.4.7.2 Sólidos Fixos Totais (STF)

Representam a porção que permanece no cadinho após a calcinação dos sólidos. Para a determinação do teor de sólidos utilizou-se a equação 10:

$$STF = \frac{(M_i - M_0) \times f}{V} \quad (10)$$

Em que:

STF: sólidos totais fixos;

M_i : massa do cadinho com amostra após a calcinação (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g);

f: fator de conversão (10^6);

V: volume de amostra (mL).

4.4.7.3 Sólidos Fixos Voláteis (STV)

Este valor é obtido através da diferença entre o peso do cadinho contendo resíduo seco e o peso do cadinho com os sólidos calcinados. O cálculo foi feito segundo a equação 11:

$$STV = (ST - STF)xf \quad (11)$$

Em que:

STV: sólidos totais voláteis (mg L^{-1});

ST: sólidos totais (mg L^{-1});

STF: sólidos totais fixos (mg L^{-1});

f: fator de conversão (10^6).

4.4.8 Determinação de Óleos e Graxas

Óleos e graxas não são solúveis em água, sendo mais leves. Tendem a se aglomerar na superfície, prejudicando, desta forma, a incidência dos raios de luz no meio, ocasionando problemas na manutenção do ecossistema, uma vez que afeta o metabolismo dos sistemas fotossintéticos.

A determinação de óleos e graxas é realizada através da extração por n-hexano, em sistema Soxhlet (figura 12). Primeiro, acidifica-se a amostra, promovendo a quebra da emulsão, facilitando a separação do óleo. Então, filtra-se a amostra com filtro de malha de musseline, papel filtro e suspensão de terra diatomácea. Em seguida, o material é seco em estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$.

O próximo passo é o condicionamento do cartucho no sistema de extração, já na presença do n-hexano, onde ficará por aproximadamente 4 horas. Decorrido o tempo de extração, retira-se o balão contendo o óleo dissolvido, promovendo, em seguida, a destilação do solvente.

A parte solúvel presente no solvente é pesada em balança analítica até que o peso aferido obtenha um valor constante. A concentração de material solúvel em n-hexano da amostra corresponde à diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado (P2) e o balão vazio (P1), dada em g L^{-1} ou mg L^{-1} de efluente.

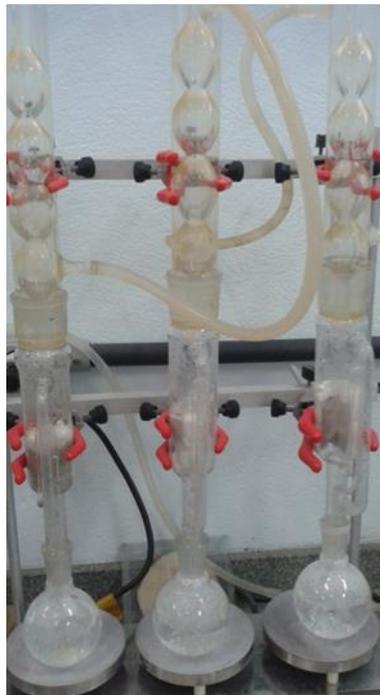
O cálculo da concentração de óleos e graxas no efluente foi feito como segue (equação :

$$P2 (mg) - P1 (mg) = Pt (mg)$$

$$[\text{óleos e graxas}] = \frac{Pt \times 1000}{V} \quad (12)$$

Sendo V o volume de amostra utilizado na análise em mL.

Figura 12: Sistema Soxhlet para extração com n-hexano de óleos e graxas.



Fonte: Próprio autor.

4.4.9 Determinação de Cor

A Escala platina-cobalto, também designada por escala Pt/Co ou escala APHA-Hazen, é uma escala padronizada de avaliação da cor da água, especificamente concebida para detectar os tons de amarelo típicos de efluentes urbanos e de águas contendo matéria orgânica.

Para a determinação de cor, foi utilizado espectrofotômetro UV-Visível Perkin Elmer modelo LAMBDA 25 (figura 13). Para tanto, fez-se a medida da absorbância no comprimento de onda de máxima absorvidade, em função da espessura da célula. O resultado da amostra foi comparado então a uma curva analítica de padrões Pt/Co.

Figura 13: Espectrofotômetro Perkin Elmer LAMBDA 25.



Fonte: Próprio autor.

4.4.10 Análise de Sódio, Cálcio, Potássio, Chumbo, Zinco, Magnésio, Cromo, Cobre, Mercúrio, Cádmio e Níquel.

Estes elementos foram determinados por Absorção Atômica, no equipamento Atomic Absorption Spectrometer Analyst 800 – Perkin Elmer (figura

14) e a análise do cromo também por absorção atômica em aparelho modelo Shimadzu – Atomic Flame Emission Spectrophotometer AA-6200.

Para as análises, 50,0 mL de amostra foram colocados em béqueres e acidificados com 1 mL de HCl concentrado. A solução permaneceu em chapa de aquecimento para digestão. A solução foi então avolumada para balão volumétrico de 100,0 mL. Além das amostras (em triplicata) foi preparado uma solução branco, na qual a amostra foi substituída por água deionizada.

Figura 14: Espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite Analyst 800 Perkin Elmer



Fonte: Próprio autor.

4.4.11 Determinação de Surfactantes Aniônicos

Para as análises, 25,0 mL de amostra foram medidos com pipeta volumétrica e transferidos quantitativamente para um funil de separação de 250 mL. Adicionou-se 2 gotas de solução indicador de fenolftaleína, devido a forte

coloração do chorume observou-se uma leve coloração rósea, e posteriormente ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até a descoloração.

Após os procedimentos supracitados adicionou-se 6,3 mL de solução de azul de metileno diluída, e após homogeneização, 10 mL de clorofórmio PA. Agitou-se vigorosamente a solução e separou-se a fase orgânica de forma a descartar a parte inferior. Adicionou-se 12,5 mL da solução de lavagem, agitando e separando a fase orgânica novamente. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com clorofórmio. Realizou-se a leitura no espectrofotômetro na medida de 652 nm.

4.4.12 Determinação do carbono orgânico total (COT)

A determinação do carbono orgânico total foi escolhida como um parâmetro para o acompanhamento da degradação do chorume através do processo fotocatalítico heterogêneo. Amostras foram coletadas em tempos específicos para o acompanhamento da cinética de degradação.

Inicialmente 5,0 mL da amostra, em temperatura ambiente, foram transferidos para balão volumétrico de 25,0 mL e avolumados com água destilada. Toda solução foi transferida para um béquer, e adicionou-se hidróxido de sódio 5 mol L^{-1} até pH 10. Anotou-se as gotas adicionadas para o cálculo de um fator de diluição alcalino. Havendo precipitação, algumas amostras foram filtradas com papel e algodão. Em todo o material filtrado, adicionou-se ácido sulfúrico $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3. Da mesma maneira, anotou-se quantas gotas foram utilizadas para o cálculo o fator de diluição ácido. Esta estimativa é importante, visto a redução dos erros sistemáticos da análise de COT. As amostras eram então filtradas e analisadas no equipamento de COT da Shimadzu.

4.4.13 Demanda biológica por oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável.

A DBO₅ é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO₅ (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO₅ nas amostras do estudo foram adaptadas do trabalho desenvolvido por Lima et al. (2006), baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotaram-se os procedimentos reportados no trabalho de Sampaio (2013).

4.4.14 Razão de biodegradabilidade (DBO₅/DQO)

A razão DBO₅/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004):

- DBO₅/DQO < 0,2: Não biodegradável;
- 0,2 < DBO₅/DQO < 0,4: Passível de biodegradação;
- DBO₅/DQO > 0,4: Biodegradável.

4.4.15 Avaliação ecotoxicológica

O estudo ecotoxicológico do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista foi realizado concomitantemente, num trabalho de iniciação científica (TEIXEIRA, 2013), com o teste de toxicidade com *Daphnia Similis* de acordo com a ABNT-NBR 12713 (2004).

Esse método consiste na exposição de organismos jovens (de até 24 horas) do gênero *Daphnia* a várias diluições da amostra, por um período de 48 horas. Os procedimentos gerais incluem um ensaio preliminar, para estabelecer um intervalo de soluções-teste a ser utilizado no ensaio definitivo, e um ensaio definitivo.

4.5 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CHORUME POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4.5.1 Seleção do tipo de ZnO como fotocatalisador

Primeiramente, optou-se por utilizar placas semelhantes a utilizadas por Salazar (2009) e Carrocci (2009), de aço inox, porém revestidas com dois tipos de ZnO como semicondutor.

Os dois tipos de ZnO foram caracterizados via difração raio-X no Departamento de Materiais – LOM da EEL/USP e CSN. As amostras de ZnO eram da marca Merck, do tipo PA e de ZnO de grau técnico obtida do LOM. Em função das características morfológicas dos dois tipos de ZnO analisadas, optou-se por realizar a elaboração da tinta apenas com o ZnO PA, por apresentar uma densidade específica maior.

4.5.2 Preparação das placas metálicas

Foram selecionadas duas chapas metálicas de aço inox idênticas de 800 x 250 mm, com uma área útil de 200 cm² para a realização dos experimentos. Elas foram primeiramente, levadas até a DuPont do Brasil S.A., Guarulhos, onde a formulação da tinta e a aplicação da mesma foram realizadas.

Os itens dispostos na Tabela 7 foram agitados em alta velocidade por 15 min para umectação do pigmento. Tal mistura passou por processo de moagem em moinho vertical (material usado de 6 passes) antes de passar para a etapa de completagem (mistura eficaz e dinâmica). Pode-se observar que na Tabela 8 estão dispostas as etapas para a execução da mesma.

Tabela 7 – Formulação da tinta esmalte branco contendo ZnO PA

Matéria-prima	Função	Fórmula (peso)
Solução de resina acrílica 55% de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	28,38
Bentonita	Agente reológico anti-sedimentante	0,54
Solução de sal poliamida insaturada poliéster de baixo peso molecular	Ativador polar da bentonita	0,27
Dispersante polimérico para o ZnO	Reduzir tensão interfacial pigmento/resina melhorando umectação e facilitando dispersão do pigmento	0,95
ZnO	Pigmento, cor e cobertura (opacidade)	22,97
Octadecyl 3,5-Di-(tert)-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate	Anti-oxidante	0,54
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	4,05
Xileno	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	1,35
Solução de resina acrílica 55% de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	2,70
Subtotal		61,75

Fonte: DuPont do Brasil S.A. (2008)

Tabela 8 – Etapa de completagem na elaboração da tinta contendo ZnO PA.

Matéria-Prima	Função	Fórmula (peso)
Agente Reológico obtido da reação de benzilamina e Hexametileno diisocianato	Evitar escorrimento	10,81
Resina Poliuretânica	Prover resistência ao impacto	2,70
Solução de silicone 10% em xileno	Quebra a tensão superficial da tinta, provendo alastramento	0,81
Querosene	Solvente com evaporação lenta para manter a pulverização adequada	1,35
Solução de Amina Bloqueada	Absorvedor de UV	4,05
Solução de Resina Melamina-Formoldeído	-	6,00
Solvesso 100	Ajuste de viscosidade e balanço evaporação*	4,00
Total		94,18

*Viscosidade original: 60"CF4

Fonte: DuPont Brasil S.A. (2008)

4.5.2.1 Preparação da pintura

A tinta foi diluída para uma viscosidade de 24 segundos de escorrimento em viscosímetro Ford 4 (sendo 4 mm de orifício). Foram utilizados 100 g da tinta e 12,5 g de Solvesso 100 para ajuste de viscosidade 24" CF4. Como a tinta contendo ZnO apresentava uma viscosidade diferente a do TiO₂, a temperatura para acerto de viscosidade foi de 25 °C que correspondem aproximadamente a 70 Cps. Passou-se então a etapa de secagem por 30 min a 140 °C.

Duas placas metálicas foram pintadas a partir da mesma tinta, controlando-se apenas a espessura ou o teor de pigmento utilizado, semelhante ao processo realizado por Salazar (2009) e Carrocci (2009).

A Figura 15 ilustra como as partículas ficam dispostas no filme utilizado nas placas metálicas. Embora a figura retrate o filme utilizando TiO_2 , o mesmo procedimento foi utilizado para ZnO , também com espessuras de 50 e 100 μm .

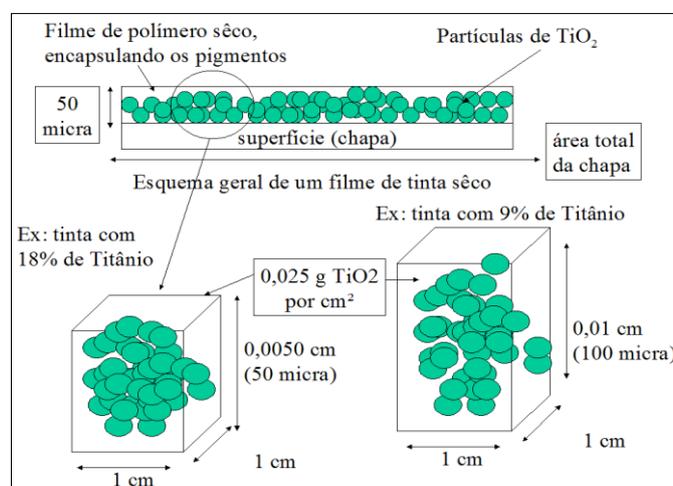
Pode-se notar pela Figura 15 que a disposição das partículas para 50 μm é mais compacta do que a de 100 μm . Isso garante que as partículas estejam mais próximas umas das outras, porém diminua a área de contato com o efluente que irá ser percolado sobre a tinta.

Já as partículas de 100 μm estão mais espaçadas e, portanto, garantem que o líquido percole uma área maior e, conseqüentemente, levando a uma maior degradação da matéria orgânica.

Além disso, estima-se que uma maior espessura leve a um número maior de experimentos, já que, uma dupla camada de tinta tende a manter-se por mais tempo.

Não foram realizados estudos que comprovem a longevidade das placas nem se a tinta que reveste as placas sofreu algum tipo de dano pelo uso, a não ser pela análise de concentração de zinco no efluente tratado.

Figura 15 - Filmes de polímero seco mostrando a disposição de partículas de TiO_2 para espessuras de 50 e 100 μm .



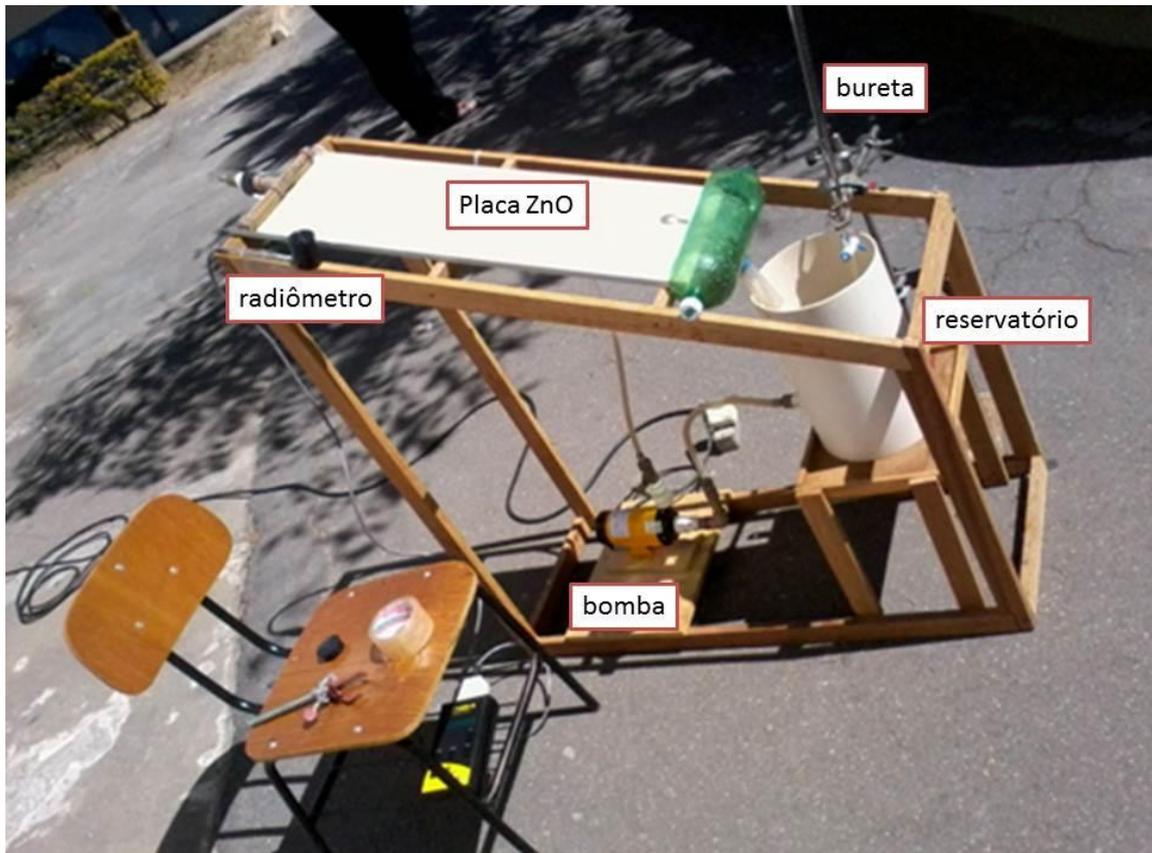
Fonte: Dupont Brasil S. A. (2009), adaptado de Samanamud (2011).

4.5.3 Sistema fotocatalítico (reator solar)

O sistema fotocatalítico consistiu em uma placa metálica (800x250 mm), com uma área útil de 200 cm², revestida com tinta composta por ZnO PA, um reservatório de PVC com diâmetro de 206 mm e altura de 455 mm, em que foi utilizado o volume fixo de 3 L do chorume e por adição contínua de água (minimizando a perda por evaporação), uma bomba centrífuga da marca BOMAX, modelo NH-30PX-T, de potencia nominal de 10 W e de vazão de 13 L/min, como mostrado na figura 16. O efluente foi bombeado no sistema aberto para absorção de radiações UV solar entre 11 h e 14 h. Todo o sistema foi disposto numa estrutura de madeira que direcionava a placa num ângulo de inclinação de 23°, sentido ao Equador, como mostrado também na figura 16. Esta inclinação se deve à posição geográfica de 23° latitude sul, na qual a EEL/USP se localiza. Dessa forma, o chorume foi bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto recebia a radiação solar.

Em decorrência da alta carga orgânica e dos sólidos solúveis presentes no chorume, uma fina lâmina deste efluente pode percolar à superfície da placa com homogeneidade e dispersão, devido à inclinação, velocidade do fluxo no reator e ao dispersor feito com um cano de PVC com pequenos furos, localizado na parte superior do reator, maximizando, desta maneira, a incidência da radiação solar.

Figura 16: Reator solar utilizado nos experimentos.



Fonte: Próprio autor.

4.5.4 Planejamento experimental delineatório

Para o estudo da degradação do chorume pela fotocatalise heterogênea foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 4 variáveis. As variáveis que foram estudadas nesta etapa e os níveis investigados estão descritos na tabela 9. Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz de planejamento apresentada na tabela 10 de forma aleatória. Os experimentos foram realizados em duplicata, inclusive o ponto central.

Tabela 9: Variáveis de controle e seus níveis para a execução dos experimentos do desenho experimental no reator solar.

Variáveis de controle (fatores)	Níveis		
	-1	0	+1
A – Tempo de reação (min)	60	90	120
B – Espessura da tinta contendo ZnO (μm)	0	50	100
C – pH	8	9	10
D – Concentração chorume	1:1 v/v (diluído)	3:4	<i>In natura</i>

Num estudo cinético a variável tempo é imprescindível. Neste estudo o tempo de 60 minutos ou 120 minutos foi escolhido com base em trabalhos correlatos (SAMANAMUD, 2010; PEIXOTO, 2009, SALAZAR, 2010; CARROCI, 2010). Da mesma forma, a espessura de ZnO, representada pela concentração do óxido na placa metálica será estudada para avaliar a significância desta variável no processo.

O pH escolhido para o planejamento foi o de uma condição alcalina, visto que o óxido de zinco é bastante solúvel em meio ácido. A concentração de chorume estudada poderá avaliar a melhor diluição para a degradação, mostrando se nas estações mais chuvosas do ano, a diluição natural do sistema facilitaria o processo de degradação. O chorume apresenta forte coloração. Na condição *in natura*, a radiação ultravioleta encontra barreira física para chegar à placa, e fotoativar o catalisador metálico para a formação do radical hidroxila.

Na matriz do planejamento experimental, o termo Concentração do chorume foi codificado para 0,50 (chorume diluído 1:1), 0,75 (chorume diluído 3:4) e 1,0 (chorume *in natura*), para *input* dos valores no software Minitab® 17.

Tabela 10: Matriz de Planejamento Experimental 2³ com 2 réplicas no ponto central

Experimentos	Tempo (min)	Espessura ZnO (µm)	pH	Concentração Chorume
1	120	0	10	0,50
2	60	0	10	1,00
3	60	0	8	0,50
4	60	100	8	1,00
5	60	100	10	0,50
6	120	100	8	0,50
7	60	0	10	1,00
8	120	100	10	1,00
9	120	0	8	1,00
10	90	50	9	0,75
11	120	100	8	0,50
12	120	0	8	1,00
13	60	100	8	1,00
14	90	50	9	0,75
15	60	0	8	0,50
16	120	100	10	1,00
17	120	0	10	0,50
18	60	100	10	0,50

4.5.4.1 Procedimento para o planejamento experimental

O primeiro experimento realizado foi o nº 3, com as variáveis no menor nível. O chorume foi diluído numa proporção de 1:1 v/v com água destilada (minimizando as possíveis interferências), e o pH corrigido para um valor de 8,0 com adição de H₂SO₄ 2,5 mol L⁻¹ e/ou NaOH 5 mol L⁻¹. Esta concentração foi utilizada para evitar ainda mais a diluição da amostra de chorume, pois algumas gotas destas soluções já ajustavam o pH. Uma medida de 3 litros deste chorume diluído foi transferida para o reservatório de PVC, dando início ao experimento. A placa metálica utilizada foi a sem tinta contendo ZnO (branco). Após uma rápida homogeneização inicial no reservatório dada pela circulação da bomba, uma primeira amostra foi coletada, e denominada de amostra inicial do experimento 1, para o tempo “zero”. Amostras de aproximadamente 40 mL foram retiradas a cada 10 min. A reposição da água foi feita com a adição constante de uma vazão muito pequena de água, despejada por uma bureta colocada em cima do reservatório.

A vazão foi determinada em função de uma perda de aproximadamente 150 mL de água por hora de reação (observação experimental). Durante todo o procedimento, o radiômetro foi posicionado no mesmo ângulo de inclinação da placa, medindo e integrando os valores de radiação, em mJ.cm^{-2} .

Os controles da degradação fotoquímica utilizados foram os parâmetros de DQO – Demanda Química por Oxigênio e COT – Carbono Orgânico Total, conforme procedimentos padrão. A degradação da matriz foi avaliada espectroscopicamente, monitorando-se a evolução da área espectral integrada de acordo com a metodologia proposta por Kwork et al (2001), corroborada para a matriz de chorume por Moraes (2006). Foram realizados cálculos da área integrada entre 200 e 700 nm, com o emprego do programa Micronal Origin 6.0.

Os experimentos utilizando a placa “branco” puderam mostrar o efeito da fotólise no sistema.

Um experimento na melhor condição encontrada nesta fase foi realizado aumentando o tempo de análise para 5 horas. O objetivo foi verificar o comportamento cinético desta degradação. Na sequência, reproduziu-se o experimento novamente, para a segunda réplica do estudo cinético.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME IN NATURA DO ATERRO SANITÁRIO DE CACHOEIRA PAULISTA-SP.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos na caracterização inicial do chorume, estes foram dispostos na tabela seguinte. Os resultados mostrados são as médias das concentrações dos parâmetros. A discussão sobre as análises e resultados obtidos será apresentada logo na sequência. A tabela 11 mostra ainda os parâmetros estabelecidos pela legislação vigente.

Tabela 11: Caracterização química do chorume in natura do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP.

Parâmetros	Concentrações	Legislação
DQO	2876 mg/L	-
DBO ₅	274,5 mg/L	60 mg L ⁻¹
DBO ₅ /DQO	0,095	-
pH	8,13-8,62	5,0 a 9,0
COT	1099,4 mg/L	-
Condutividade	2852 mS/cm	-
Cloreto	101,11 mg/L	-
Turbidez	582,67 NTU	-
Detergente	0,9363 mg/L	-
Cor (Pt-Co mg/L)	1763,2 mg/L	100
Sódio	599,4 mg/L	-
Potássio	459 mg/L	-
Cálcio	27,06 mg/L	-
Zinco	0,57 mg/L	5 mg/L
Chumbo	0,80 mg/L	0,5 mg/L
Cromo	0,256 mg/L	5 mg/L
Magnésio	4,825 mg/L	-
Cádmio	0,0825 mg/L	0,2 mg/L
Níquel	0,073 mg/L	2 mg/L
Cobre	0,089 mg/L	1 mg/L
Prata	0,71 mg/mL	0,2 mg/L
Arsênio	0,016 mg/L	0,2 mg/L
Fósforo Total	50 mg/mL	-
Nitrogênio Amoniacal	1450 mg/L	20 mg/L
Óleos e graxas	172,3 mg/mL	20 mg/L
Sólidos dissolvidos totais	5890 mg/L	-
Sólidos suspensos totais	225 mg/L	-

A Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementando e alterando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do mesmo Conselho Nacional do Meio Ambiente. Na seção II, do Capítulo II – Das condições e padrões de lançamento de efluentes, são descritas as condições nas quais os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender.

O Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, atualizado com redação dada pelo Decreto nº 54.487 de 26 de junho de 2009 dispõe sobre a prevenção e controle da poluição no Estado de São Paulo. A Seção II, do Capítulo II, trata no Artigo 18 dos padrões de emissão dos efluentes de qualquer fonte poluidora.

A composição do chorume é muito variável, mas independentemente de todos os fatores que contribuem para a sua formação algumas características são marcantes: a presença de sais de sódio, cálcio e potássio; compostos orgânicos; compostos amoniacais. Os chorumes apresentam cor variável entre a amarela clara até a cor negra e condutividades superiores a 1000 mS/cm devido à elevada concentração de sais, inclusive pela presença de compostos amoniacais.

Os chorumes são compostos de matéria orgânica e inorgânica. A fração orgânica contém proteínas, amidas, aminas, gorduras, ácidos orgânicos, açúcares, e outros produtos da decomposição dos resíduos. As substâncias químicas contidas em restos de embalagens de diversos produtos, principalmente dos produtos de limpeza e pesticidas, contribuem de forma importante para a formação do chorume. A decomposição de vegetais ou restos de madeira nos aterros também contribui para a presença de compostos húmicos dificilmente degradáveis.

Os principais compostos inorgânicos são os sais de sódio, potássio e amônio. Os principais componentes são o cloreto de sódio, o bicarbonato de sódio, o cloreto de potássio, o bicarbonato de potássio, o bicarbonato de cálcio e o bicarbonato de amônio. Em menores concentrações ocorrem sais de ferro e algumas contaminações de metais tóxicos.

Quando comparamos as concentrações determinadas por análises químicas no chorume de Cachoeira Paulista – SP, com as concentrações estipuladas pelas Resoluções Federal e Estadual, percebemos a necessidade do tratamento do percolado, para posterior disposição nos corpos aquáticos. Evidentemente, tal lixiviado produziria um impacto ambiental significativo caso fosse disposto de maneira incorreta. Daí surge a necessidade de pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento ou pré-tratamento do chorume bruto.

O pH medido variou entre 8,13 e 8,62, com uma média de $8,4 \pm 0,2$. Valores de pH acima de 8,0 são característicos de lixiviados em estado avançado de degradação da matéria orgânica. A VSA – Vale Soluções Ambientais iniciou as suas operações em junho de 2006.

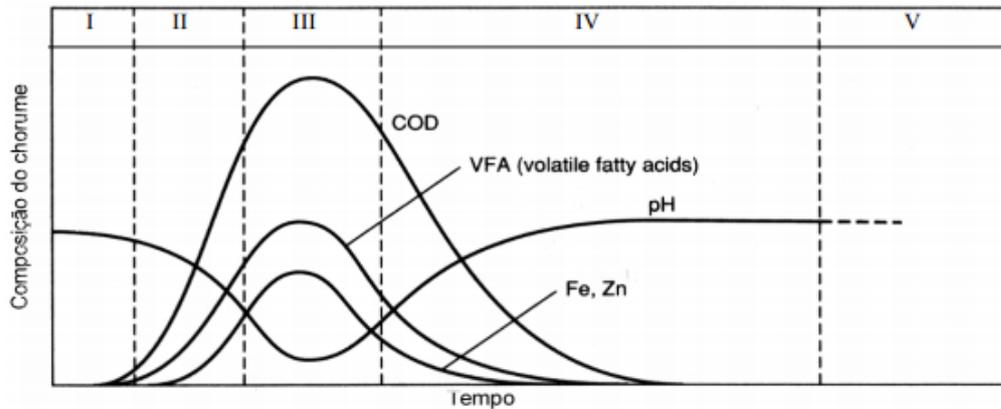
Giordano (2011) relata que:

O pH afeta a atividade de enzimas, a solubilização dos compostos e mesmo as suas toxicidades. O pH do chorume novo é levemente ácido, tornando-se superior a 8,0 em aterros na fase metanogênica, sobretudo se houver a recirculação de chorume.

Para Vignoli (2007), valores acima da neutralidade indicam a presença de nitrogênio amoniacal em concentrações elevadas e uma diminuição da concentração de ácidos voláteis (presentes na fase inicial, acidogênica) que vão sendo consumidos devido à entrada na fase de decomposição anaeróbia, gerando principalmente gás metano. Nesta transição o chorume passa, então, a ter características alcalinas.

Tchobanoglous et al (1993) verificou que a qualidade do chorume, assim como a composição do gás de um aterro sanitário varia em função das fases de degradação em que se encontra a massa de resíduos biodegradáveis. Desta maneira, a qualidade do chorume de um aterro sanitário pode ser descrita como mostra a figura 17.

Figura 17: Variações das características do chorume em função do tempo e das fases de degradação e geração de gases



Fonte: Tchobanoglous, 1993.

O pH do chorume é determinado por um sistema muito complexo. Um dos conjuntos formadores deste complexo equilíbrio é relativo ao ácido carbônico e seus sais (carbonatos e bicarbonatos). A sua capacidade de tamponamento está compreendida na faixa de pH de 6,3 a 8,5 (RAMALHO, 1991) e é quase que completamente dependente deste sistema. A conversão em série de ácidos graxos em ácidos orgânicos voláteis e seus sais, posteriormente levam ao íon bicarbonato, conforme a equação 13 seguinte:



No chorume o íon bicarbonato aparece também associado a outros cátions, tais como o cálcio, o potássio e o amônio. Quanto maior a presença do íon bicarbonato, maior será o pH do chorume.

O hidróxido de amônio e seus sais têm grande importância na formação do sistema tampão do chorume, principalmente devido às altas concentrações de amônia nos chorumes. A degradação das proteínas em aminoácidos e

posteriormente em amônia, na presença concorrente do ácido carbônico leva à formação de bicarbonato de amônio.

Além da importância relativa ao tamponamento do pH, a amônia é conhecida também por sua toxicidade ao homem, principalmente em relação aos trabalhadores do aterro, aos peixes e em relação à inibição dos microrganismos presentes no aterro ou nos reatores biológicos utilizados para o tratamento do chorume.

A presença da amônia na forma de bicarbonato de amônio é importante agente tampão, como já citado, mas pode ser inibidora em concentrações mais elevadas que 1500 mg N/L de amônia livre, e tóxicas para os processos anaeróbios se as concentrações forem superiores a 3000 mg N/L (CHERNICHARO, 2000).

As altas concentrações de sais também podem causar inibição dos processos biológicos por efeito osmótico. O íon sódio é o cátion presente no chorume em concentrações próximas às concentrações inibidoras. Estas concentrações aumentam nos casos em que há recirculação do chorume podendo trazer prejuízos aos processos biológicos, principalmente no que se refere ao tratamento deste efluente (GIORDANO, 2011).

A presença do íon cálcio no chorume é uma característica química comum. O cálcio solúvel no chorume é extraído por lixiviação dos ácidos voláteis produzidos pelas reações anaeróbias de decomposição da matéria orgânica com o carbonato de cálcio componente dos solos, dos papéis depositados no aterro, além do cálcio integrante da própria matéria orgânica (BATCHELDER, 1998).

De acordo com Giordano (2011), o nitrogênio amoniacal é um parâmetro marcante, podendo inclusive ser utilizado como parâmetro de monitoramento para verificação de contaminação do aquífero, devido à sua solubilidade. A concentração de amônia aumenta com o tempo de biodegradação, sendo maior nos chorumes mais velhos. O caráter tóxico do chorume é acentuado devido à amônia que chega a ultrapassar a concentração limite para lançamento em corpos hídricos em mais de 300 vezes. A remoção da amônia é um dos objetivos importantes do tratamento dos chorumes.

Neste trabalho, a quantidade de nitrogênio amoniacal determinada está 700 vezes acima do permitido, podendo ocasionar vários problemas, quando descartada inadvertidamente nos corpos receptores sem nenhum tratamento prévio. O despejo pode ocasionar o crescimento de algas, o decréscimo de oxigênio dissolvido e o aumento da toxicidade para a biota aquática. A eutrofização traz como consequência a mortalidade de peixes e algas, gerando também um odor desagradável.

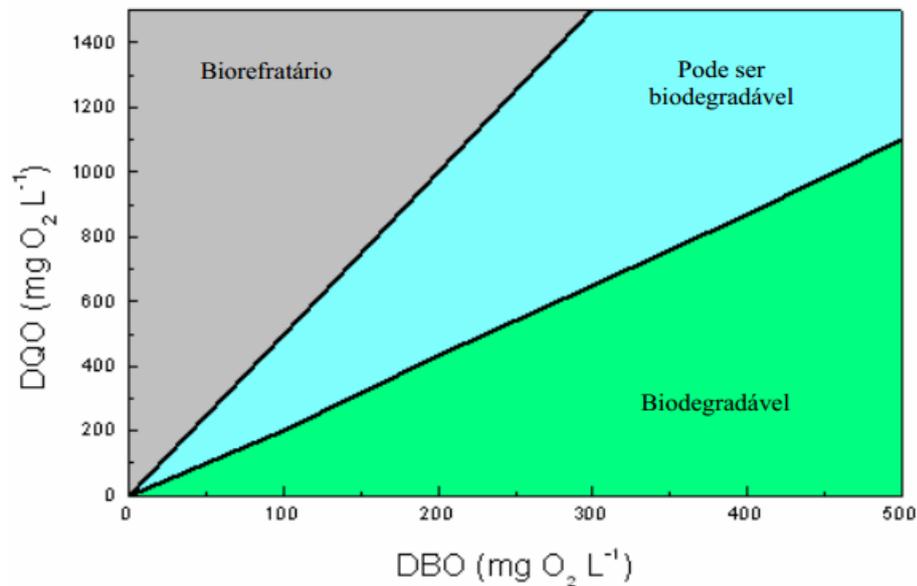
Em relação aos sólidos totais, dissolvidos ou suspensos, pode-se dizer que estes não são muito reativos e, portanto não são facilmente removidos. Caso seja necessária a sua remoção, processos físico-químicos são sugeridos. O alto teor de sólidos suspensos dificulta a incidência de luz solar no processo de degradação.

A biodegradabilidade da fração orgânica é frequentemente medida através do conteúdo de sólidos voláteis, determinado pela queima acima de 550 °C, contudo os resultados podem ser por vezes, enganosos, pois determinados produtos altamente voláteis são pouco biodegradáveis.

A relação DQO/DBO nos fornece conclusões sobre a biodegradabilidade dos despejos em relação à matéria orgânica. Uma relação DQO/DBO baixa indica que a fração biodegradável é elevada, permitindo a utilização do tratamento biológico. Já uma relação DQO/DBO elevada indica que a fração inerte, ou seja, não biodegradável é alta. Para esgotos domésticos brutos, a relação se enquadra entre 1,7 e 2,4. O chorume estudado neste trabalho teve uma relação de DQO/DBO de 10,2 aproximadamente, comprovando a sua alta recalcitrância. A figura 18 mostra como é a relação entre DQO/DBO no que diz respeito à biodegradabilidade do efluente.

Malato et al (2000) propõe que a razão para a determinação da biodegradabilidade deve ser a relação DBO/DQO. Neste caso, a razão encontrada para o chorume em estudo é de 0,095, o que reflete um efluente não biodegradável.

Figura 18: Valores de DQO e DBO indicativo da tratabilidade de um efluente



Fonte: Jardim; Canela, 2004.

Jardim e Canela (2004) afirmam que:

A tratabilidade biológica de um efluente é avaliada por um parâmetro operacional denominado Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Quanto maior o valor da DBO, maior a labilidade biológica dos compostos orgânicos presentes num dado efluente. Por outro lado, a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada por outro parâmetro denominado Demanda Química de Oxigênio (DQO), a qual é obtida após uma oxidação drástica da matéria orgânica. Assim, para um mesmo efluente, a relação DQO/DBO nos diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição da carga orgânica presente.

Os resultados de COT das amostras iniciais, ou seja, em $t_0 = 0$ minutos, tiveram uma média de $1099,4 \text{ mg L}^{-1}$, com desvio padrão de $\pm 106,7$. Apesar do ajuste de pH referente ao planejamento proposto, a concentração de carbono orgânico total não deve ser alterada na amostra inicial.

Muito embora a concentração de alguns metais esteja abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos reguladores, a preocupação é latente quando se diz respeito à toxicologia do chorume. Vários destes metais são inibidores biológicos.

Os testes toxicológicos foram realizados por Teixeira (2013). Discutem-se aqui os resultados obtidos pela autora, pela relevância que a análise ecotoxicológica tem para a caracterização inicial do chorume. Os dados finais do Teste Ecotoxicológico (Tabela 12) foram aplicados no programa estatístico SPEARMAN-KARBER, obtendo-se para um TRIM de 2,50%, um CE50, Concentração Efetiva (Concentração Real da Amostra que Causa Efeito Agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição, nas condições do ensaio), igual a 2,80%. Conclui-se que o chorume estudado é tóxico ao organismo *Daphnia similis*.

Ainda de acordo com os estudos de Teixeira (2013), o chorume tratado com dois tipos de processos oxidativos avançados (via oxidação catalítica e reagente de fenton) ainda produziu uma CE50 de 7,18 e 9,96% respectivamente. Tais valores mostram que o tratamento produz um decréscimo na CE50, mas que ainda sim caracterizam o efluente como tóxico para o organismo estudado.

Sissino et al (2000) já havia demonstrado através de seus estudos toxicológicos com *Brachydanio rerio*, com 24 e 48 horas de exposição ao chorume do aterro sanitário Morro do Céu, no Rio de Janeiro que este tipo de efluente é extremamente tóxico. Os resultados para a LC50 obtidos variaram de 2.2% v/v a 5,7% v/v.

Tabela 12: Mortalidade dos Organismos ao Final do Teste (48 horas).

AMOSTRA	pH	CONDUTIVIDADE	ORGANISMOS MORTOS
CONTROLE	7,54	230,1	0
4,0%	8,23	1399,0	20
2,0%	8,12	836,9	0
1,0%	7,96	552,7	1
0,5%	7,85	376,1	0
0,25%	7,73	293,7	1

Fonte: Avaliação ecotoxicológica do chorume proveniente do Vale do Paraíba do Sul – SP. TEIXEIRA, C. P. 2013.

É importante destacar que os tipos, quantidades e taxas de produção de contaminantes do chorume de aterros sanitários são influenciados por vários fatores, incluindo tipo e composição do lixo, densidade, sequência de disposição, profundidade, umidade, temperatura, tempo e pré-tratamento. A quantificação mais precisa desses parâmetros e seus impactos, são complexos devido à heterogeneidade do lixo encontrado nos aterros. Os mecanismos e alcance desses contaminantes liberados, assim como as suas concentrações, não são de fácil previsão. Portanto é de extrema importância a aquisição e análise de dados de diferentes aterros, para que tais experiências possam ser aplicadas a novas situações.

Dois fatores que influenciam a composição do chorume e merecem destaque neste trabalho é a fração da área aberta para recebimento dos resíduos, na superfície do aterro e as condições climáticas. Isto porque estes dois fatores serão diretamente relacionados à diluição dos contaminantes no chorume. A entrada de água nas células do aterro contribui decisivamente para aumentar a produção do chorume, podendo ser evitada pela impermeabilização da base, da cobertura e pela drenagem superficial do entorno.

A entrada de água pela superfície pode ser reduzida se for mantida a menor área aberta possível para a disposição dos RSU, desde que não atrapalhe a operação do aterro. Somente com o fechamento final, pode-se evitar a entrada definitiva de águas pluviais.

A entrada de águas oriundas da chuva ou de cheias de corpos hídricos, por escoamento superficial, pode ser um importante fator na produção de chorume. Pelo exposto, a entrada de águas não precipitadas diretamente sobre os aterros sanitários deve ser completamente evitada. A tabela 13 mostra as condições climáticas para a cidade de Cachoeira Paulista – SP no ano de 2012. A cidade, de acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger se enquadra no grupo A, que diz respeito ao clima tropical, com temperatura média do mês mais frio do ano acima de 18 °C e forte precipitação anual (superior à evapotranspiração potencial anual).

Pela tabela 13 apresentada, no mês de coleta do chorume no aterro sanitário, em agosto de 2012, o acúmulo de precipitações nos últimos três meses

(de maio a julho) representou 105,5 mm, um valor menor que em qualquer mês do período mais chuvoso do ano. Pode-se concluir desta maneira que o chorume tratado no trabalho representava a condição mais crítica do chorume, quando em respeito à sazonalidade.

As concentrações determinadas mostram que o chorume precisa ser tratado antes do seu despejo nos corpos aquáticos, destacando os seguintes aspectos: DQO, DBO₅, biodegradabilidade, óleos e graxas, sólidos voláteis, nitrogênio amoniacal e o metal prata.

Tabela 13: Clima do município de Cachoeira Paulista no ano de 2012.

MÊS	TEMPERATURA DO AR (°C)		CHUVA (mm)	
	Mínima	média	Máxima	média
JAN	19.0	30.5	24.8	214.0
FEV	19.3	30.6	24.9	167.9
MAR	18.5	30.2	24.4	188.8
ABR	15.8	28.5	22.2	83.8
MAI	13.2	26.5	19.8	50.6
JUN	11.7	25.3	18.5	29.5
JUL	11.1	25.6	18.3	25.4
AGO	12.5	27.7	20.1	32.4
SET	14.5	28.6	21.6	66.7
OUT	16.2	29.2	22.7	122.7
NOV	17.1	29.8	23.4	155.4
DEZ	18.4	29.8	24.1	208.5
Ano	15.6	28.5	22.1	1345.7
Min	11.1	25.3	18.3	25.4
Max	19.3	30.6	24.9	214.0

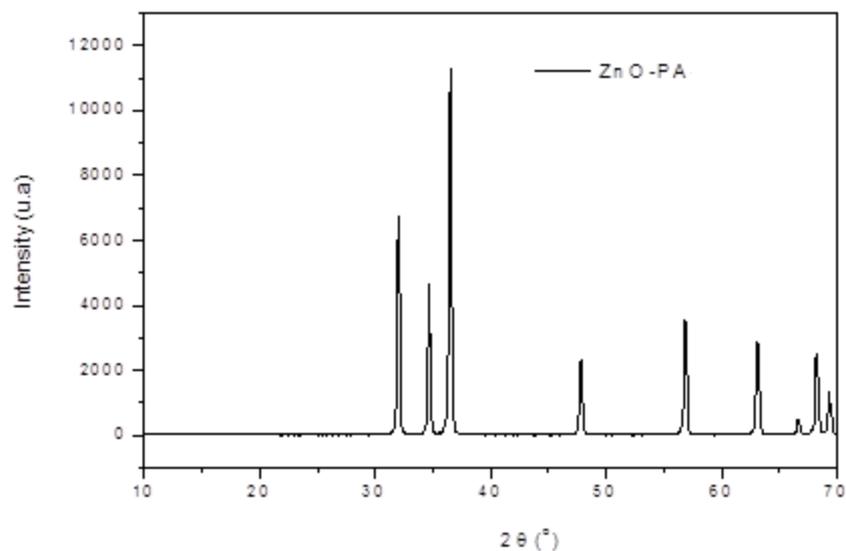
Fonte: CEPAGRI - Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura, 2014.

5.2. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UTILIZANDO O ZnO FOTOIRRADIADO

5.2.1 Seleção do tipo de ZnO

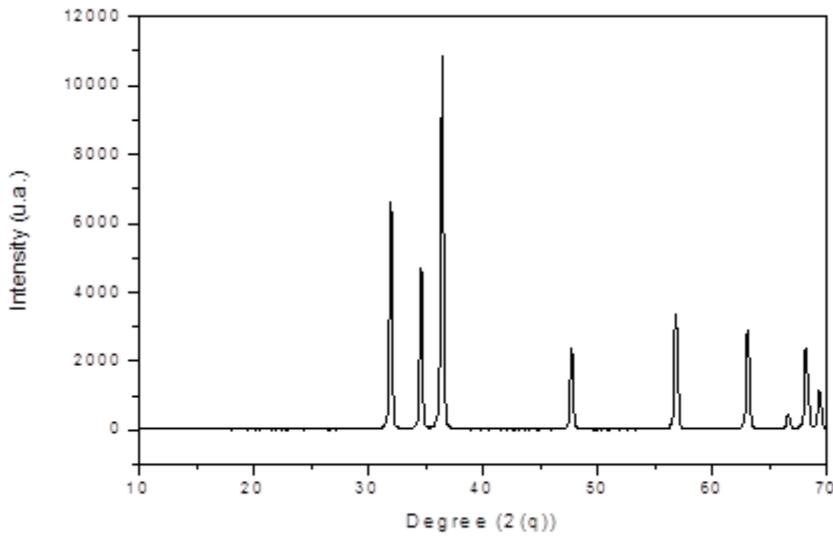
De forma a conhecer a morfologia da composição de ZnO, duas amostras de ZnO (PA e técnico) foram submetidas às análises de Difratoformas de Raios X (XRD) no LOM – EEL/USP dispostas nas Figuras 19 e 20 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na CSN dispostas nas Figuras 21 e 22.

Figura 19 – Difratoforma de ZnO PA por XRD (Difração Raios X).



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 20 – Difratoograma de ZnO Técnico por XRD (Difração Raios X).

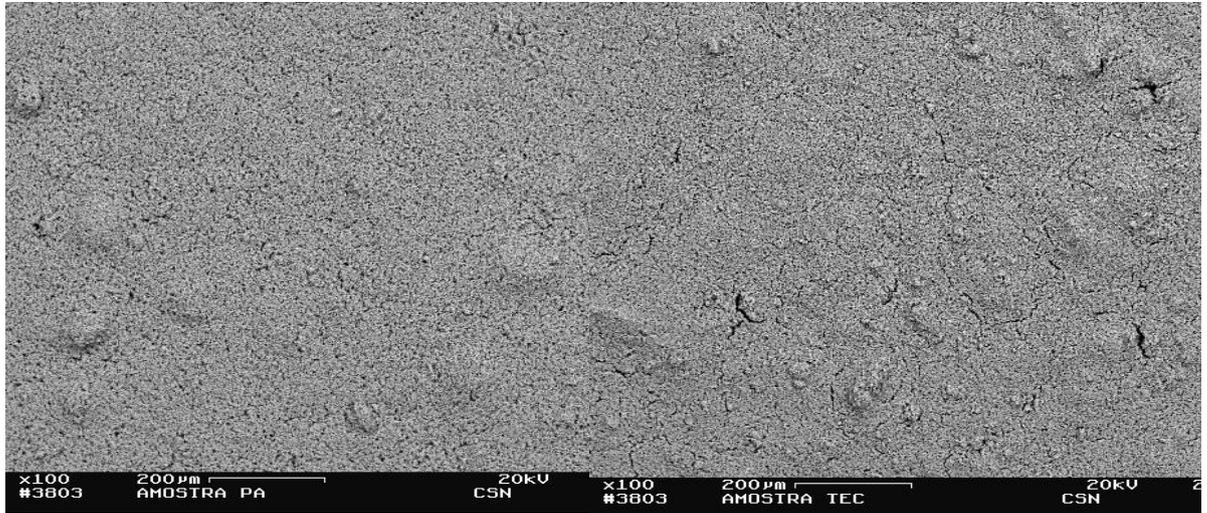


Fonte: Arquivo pessoal.

Tanto o ZnO PA como o ZnO técnico apresentaram difratogramas semelhantes quando comparados os cinco primeiros picos de maior intensidade, o que sugere que tanto a utilização da primeira amostra como a segunda levaria ao mesmo resultado. O maior pico encontrado nos dois difratogramas estava em torno de 11000 u.a. (unidades arbitrárias), referente a um ângulo 2θ de 36° .

As morfologias das amostras de ZnO PA (a) e ZnO técnico (b) foram analisadas por MEV na CSN e são mostradas nas Figuras 21 e 22. Estas figuras revelam textura de superfície com presença de grânulos e a porosidade das amostras (a) e (b). Micrografias no MEV em magnificação mais baixa (com amplificação de 100X) não mostram muita diferença na textura das amostras, exceto pela presença de fissuras na amostra (b). Em magnificação maior (1000X) (a) e (b) continuam mostrando texturas parecidas. Ambas correspondem a um material poroso.

Figura 21 – Micrografia com 100x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b).

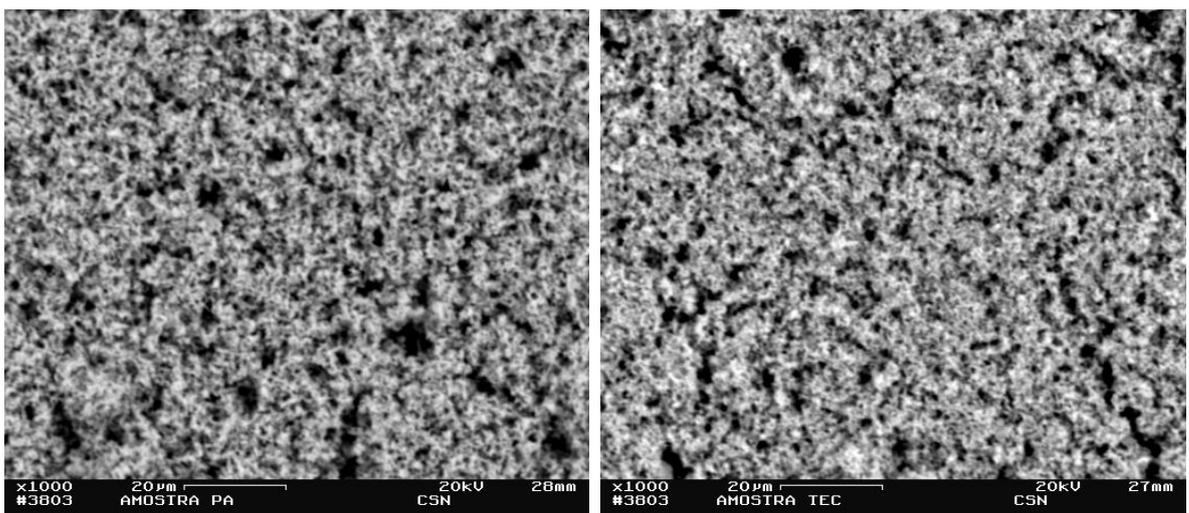


(a)

(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 – Micrografia com 1000x do ZnO PA (a) e ZnO técnico (b).



(a)

(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

Se a foto de cada amostra da Figura 22 for dividida em quadrantes é possível estimar o número de poros presentes. Assim, para amostra (a), estima-se que estejam presentes 228 poros e, para a amostra (b) o equivalente a 221 poros. Estes valores muito próximos sugere que a morfologia do ZnO PA e ZnO técnico é semelhante e, portanto, a análise do MEV não foi suficiente para se optar pelo material a ser usado neste estudo.

Os difratogramas obtidos por Difração Raios-X e as micrografias obtidas pelo MEV, sugerem que o uso de qualquer um dos materiais analisados teria, em princípio, o mesmo desempenho.

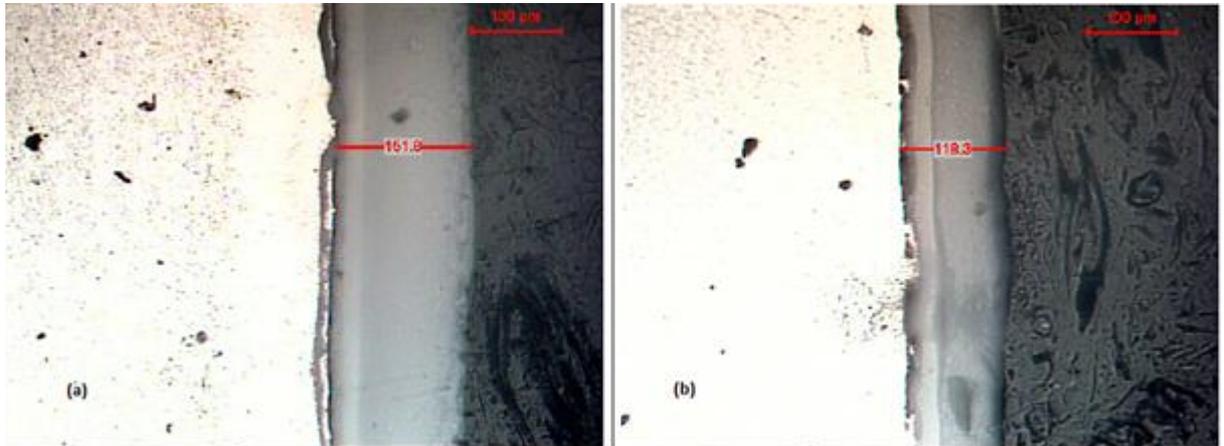
No entanto, em relação à densidade específica realizada por picnometria de hélio, o ZnO PA apresentou uma concentração maior, de $7,4889 \text{ g/cm}^3$, enquanto o ZnO técnico apresentou uma densidade específica de $6,7447 \text{ g/cm}^3$.

Após os resultados obtidos por densidade específica, optou-se por utilizar apenas o ZnO PA na elaboração da tinta por justamente apresentar maior densidade específica, característica importante quando a eficiência do processo cinético tem como uma das variáveis a maior área de contato.

5.2.2 Análise micrográfica das placas metálicas

Uma análise micrográfica das duas placas utilizadas nos experimentos dos POAs foi realizada para verificar a real espessura de ZnO das chapas, como mostrada na Figura 23. Do lado esquerdo denominado (a), se encontra a chapa que foi preparada para uma espessura de $100 \mu\text{m}$ e (b) a chapa que consistia de $50 \mu\text{m}$.

Figura 23 – Micrografia das chapas de 100 μm (a) e 50 μm (b) de ZnO PA.



Fonte: Arquivo pessoal.

De acordo com a micrografia realizada a real espessura de ZnO das chapas difere daquela inicialmente proposta no trabalho. Para 100 μm a real espessura consiste de 151,9 μm . Já para a chapa de 50 μm , a real espessura consiste de 118,3 μm . Pode-se perceber, no entanto, que as chapas continuam expressando uma diferença entre uma e outra correspondendo a 33,6 μm . Essa diferença, no entanto, foi suficiente para determinar a importância da espessura do semiconductor no estudo realizado como uma variável do Arranjo Ortogonal utilizado.

5.2.3. Delineamento experimental

Os experimentos consistiram em um planejamento fatorial completo com réplica no ponto central, como delineamento linear para obter os fatores mais significativos, em torno das condições do processo POA proposto.

Inicialmente as variáveis respostas escolhidas foram o Carbono Orgânico Total (COT), a Demanda Química por Oxigênio (DQO) e a área espectral compreendida entre 200 nm e 800 nm.

A análise de DQO se fundamenta no uso do agente oxidante K_2CrO_4 e do agente redutor, que neste caso, pode ser a matéria orgânica e todos os íons que se oxidam sob o aquecimento realizado durante o processo químico (tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do chorume são oxidadas).

Este processo também é influenciado por alguns íons, como por exemplo, o cloreto, ditos como interferentes, que são oxidados pelo dicromato. O chorume apresenta quantidades significativas de cloreto, como já mostrado anteriormente na sua caracterização química.

O resultado de DQO pela própria imprecisão analítica do método, aliado ao fato de que o chorume em estudo apresenta tais interferentes, que podem ser oxidados ou não, pode ser inadequado. Desta forma, a análise de COT é a mais indicada como variável resposta do processo.

O cálculo da área espectral também se mostrou inadequado como uma variável resposta robusta para o sistema. Muitas vezes o resultado da degradação de certos compostos orgânicos originaram outros compostos orgânicos com um maior coeficiente de absorvidade molar. Isto implicou em áreas integradas ao final do experimento, maior que as áreas integradas inicialmente.

Em relação aos ensaios do planejamento de experimentos para a fotocatalise heterogênea, deve-se considerar que apesar destes terem sido realizados no mesmo período do dia, foram realizados em dias diferentes. Este fato pode ter influenciado os resultados em decorrência das variações de temperatura e radiação solar respectivas de cada momento.

5.2.3.1 Planejamento fatorial completo 2^3

O objetivo desta etapa foi aumentar o percentual de degradação do chorume através da fotocatalise heterogênea. Os fatores estudados foram a concentração do chorume, o pH, a espessura da placa de ZnO e o tempo de reação. A matriz experimental para o planejamento fatorial é ilustrada na tabela 14, cabendo ressaltar que os experimentos foram realizados em duplicata,

inclusive no ponto central, para determinação do erro experimental do planejamento e desvio padrão dos resultados.

Observa-se que os experimentos não são realizados na ordem em que aparecem no planejamento. Isto é feito de forma proposital para garantir a aleatoriedade dos mesmos.

Apesar dos experimentos serem realizados em duplicatas, é importante destacar que os fatores radiação UV incidente, a temperatura reacional e evaporação variavam em função das condições climáticas do dia, dificultando a reprodução dos mesmos em dias diferentes. Como um teste, um experimento planejado foi executado num dia, e logo na sequência a duplicata, aproveitando as condições similares, as quais não se tinha o mínimo controle. Pode-se perceber que mesmo realizando a réplica no mesmo dia, e em tese, sob as mesmas condições climáticas, os resultados não foram significativamente diferentes daqueles experimentos onde a réplica era realizada em dia diferente. Sendo assim, a opção de se realizar um experimento por dia, no horário de maior incidência da radiação UV, foi tomada.

Tabela 14: Matriz de planejamento experimental 2^3 para o processo fotocatalítico com ZnO utilizado no tratamento do chorume.

Experimentos	Ordem	Tempo (min)	Espessura ZnO (μm)	pH	Concentração Chorume
1	6	120	0	10	0,50
2	5	60	0	10	1,00
3	1	60	0	8	0,50
4	3	60	100	8	1,00
5	7	60	100	10	0,50
6	12	120	100	8	0,50
7	13	60	0	10	1,00
8	8	120	100	10	1,00
9	2	120	0	8	1,00
10	17	90	50	9	0,75
11	4	120	100	8	0,50
12	10	120	0	8	1,00
13	11	60	100	8	1,00
14	18	90	50	9	0,75
15	9	60	0	8	0,50

Continua

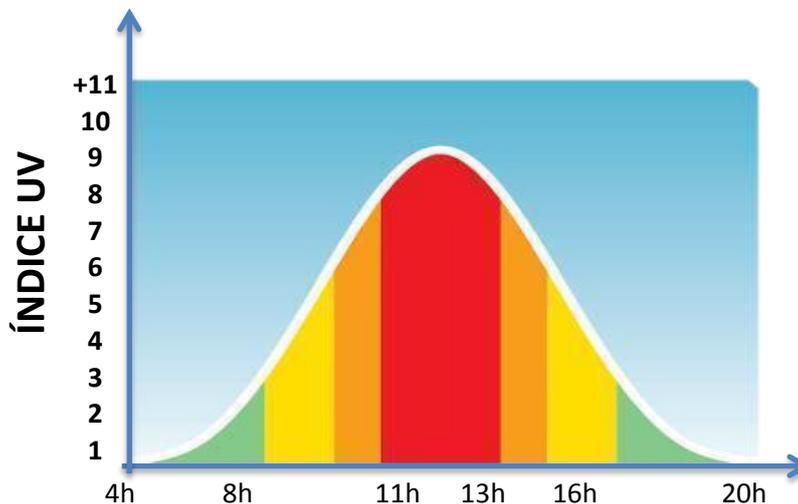
Continuação

16	16	120	100	10	1,00
17	14	120	0	10	0,50
18	15	60	100	10	0,50

Observou-se que em alguns dias, em decorrência das condições climáticas (nuvens, ventos e outros) a radiação variava de forma significativa. Tal variação pode ter influenciado nos resultados analisados. A questão climatológica foi respeitada nas etapas posteriores. Dias com muitas nuvens, por exemplo, foram evitados para a realização dos experimentos. Vários deles foram abortados em virtude das condições climáticas mudarem durante o processo.

O horário escolhido para os experimentos foi entre 11h e 13h. Cerca de 30% da radiação UV chega a Terra neste horário, sendo que de 70 a 80% entre 9h e 15h. A figura 24 mostra em detalhes a relação entre o horário do dia e o índice de radiação UV que chegam à Terra.

Figura 24: Relação entre o índice UV e os horários do dia.



Fonte: Próprio autor.

A tabela 15 apresenta o parâmetro radiação monitorado para cada experimento do processo fotocatalítico utilizando o ZnO. Foram realizadas as medidas de radiação UV integrada, para cada amostra coletada.

A luz solar pôde ser utilizada como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre, conforme apresentado na tabela a seguir (Tabela 16). O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W m⁻², e é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons m⁻² h⁻¹ (GOSLICH; DILLERT. BAHNEMANN, 1997).

A taxa de evaporação foi considerada nos experimentos, e desta forma fez-se a reposição de água durante o processo. Para isto, utilizou-se uma bureta que despejava de forma constante um volume estimado de água. Este volume foi estimado levando-se em consideração um experimento prévio para ajuste do sistema. Observou-se uma perda de aproximadamente 150 mL de água por hora de experimento. Uma bureta foi ajustada para despejar a uma taxa de 2,5 mL/min.

Os experimentos foram analisados em relação ao COT, DQO e também sobre a área espectral. A cada alíquota retirada do sistema, foram realizadas duplicatas das análises. As médias dos resultados são apresentadas em termos da porcentagem de redução, e mostrados na tabela 17.

Tabela 15: Radiação UV integrada, monitorada nos experimentos realizados para degradação do chorume.

Radiações (mJ.cm ⁻²)	Tempo (min)												
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Experimento 01	0	398	742	1015	1368	1579	1930						
Experimento 02	0	393	698	1111	1321	1640	1967	2280	2520	2820	3070	3280	3480
Experimento 03	0	407	745	1052	1310	1600	1920						
Experimento 04	0	463	795	1207	1499	1802	2185	2597	2742	3032	3433	3825	4143
Experimento 05	0	350	720	980	1273	1466	1802						
Experimento 06	0	406	701	1189	1353	1602	1899	2312	2491	2699	2990	3017	3183
Experimento 07	0	329	734	1037	1348	1682	1937						
Experimento 08	0	433	751	1097	1452	1842	2020	2330	2480	2670	2830	3130	3340
Experimento 09	0	384	722	1050	1358	1679	1986						
Experimento 10	0	392	686	1004	1363	1701	2008	2271	2459	2739	3001	3190	3508
Experimento 11	0	442	801	1179	1468	1832	2042						
Experimento 12	0	416	732	1103	1409	1731	2100	2360	2660	2950	3160	3240	4000
Experimento 13	0	357	739	947	1249	1453	1837						
Experimento 14	0	372	680	1014	1331	1764	2052	2273	2426	2742	3024	3246	3586
Experimento 15	0	396	750	1103	1458	1858	2200						
Experimento 16	0	471	739	1152	1502	1942	2060	2452	2603	2703	2940	3140	3560
Experimento 17	0	420	623	850	1235	1485	1560	1842	1952	2179			
Experimento 18	0	400	661	852	1259	1422	1601	1902	2003	2200			

Tabela 16: Características da luz solar em um dia sem nuvens.

Faixa	Comprimento de onda (nm)	Intensidade (W m ⁻²)	Proporção (%)
UV C	<280	0	0
UV B	280-320	5	0,5
UV A	320-360	27	2,4
UV A2	360-400	38	3,2
VIS	400-800	580	51,8
IR A	800-1400	329	29,4
IR B	1400-3000	143	12,7
IR C	>3000	-	-
Total		1120	100

IR – Radiação Infra-vermelho.

Fonte: Degussa (2003).

Tabela 17: Médias do percentual de degradação do efluente para o tratamento fotocatalítico do chorume, utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar.

	Redução COT (%)	Redução DQO (%)	Redução área espectral (%)
Experimento 1	8,47	19,10	16,47
Experimento 2	0,08	7,05	-14,42
Experimento 3	5,01	20,12	20,70
Experimento 4	28,11	37,75	15,10
Experimento 5	0,14	-0,16	6,47
Experimento 6	2,38	-2,97	-5,24
Experimento 7	9,33	10,57	19,30
Experimento 8	2,89	8,79	-14,52
Experimento 9	7,35	14,47	8,46
Experimento 10	0,14	5,46	-23,42
Experimento 11	4,38	19,83	0,37
Experimento 12	26,21	41,50	19,00
Experimento 13	0,84	7,38	-11,50
Experimento 14	3,48	11,58	16,79
Experimento 15	12,58	20,93	6,40
Experimento 16	3,74	13,63	-13,55
Experimento 17	10,17	26,25	13,05
Experimento 18	9,99	14,09	17,84

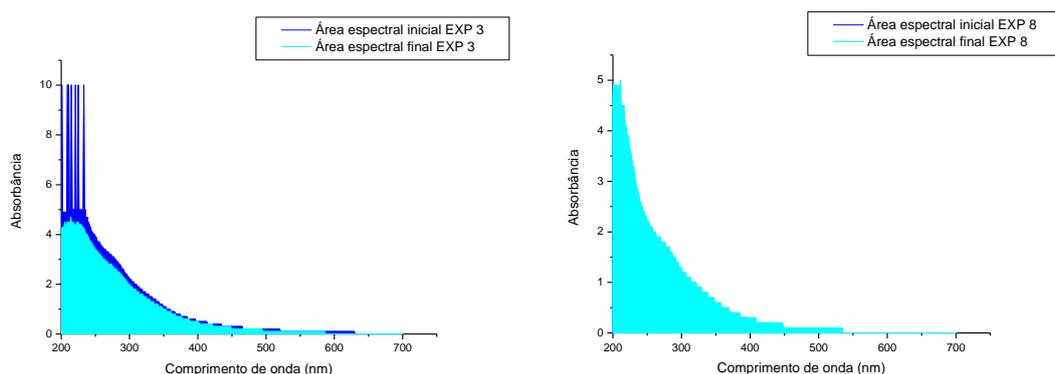
O percentual de degradação é dado pela diferença entre as concentrações iniciais e finais do chorume, dividida pela concentração inicial e multiplicada por 100, como na equação 14.

$$\text{Percentual de degradação} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} * 100 \quad (14)$$

Como dito anteriormente, as variáveis resposta DQO e área espectral não são adequadas visto que em alguns casos a interferência química, ou a formação de produtos na degradação com coeficiente de absorvidade molar maior, fazem da diferença entre os valores medidos no início e no fim, um valor negativo. Isto se dá pelo valor final ser maior que o valor inicial.

Avaliando-se as áreas espectrais (figura 16), antes e após o tratamento, verifica-se a maior redução em termos percentuais para o experimento 3. Maiores reduções foram observadas na região do ultravioleta, que, contudo ainda apresentavam valores altos de absorbância. Reduções da absorbância em regiões acima de 400 nm significariam redução da cor do chorume. Por outro lado, reduções da absorbância na região do ultravioleta implica dizer que houve, por exemplo, uma degradação dos substratos aromáticos presentes no chorume (PACHECO, 2011).

Figura 25– Área espectral (200-700 nm) do chorume, no tempo inicial e no tempo final, do experimento 3 (lado esquerdo) e experimento 8 (lado direito).



Fonte: Próprio autor.

A figura 25 mostra ainda que em alguns experimentos realizados (como por exemplo, o experimento 8), a área calculada ao final do experimento se sobrepõe à área inicial, mostrando que a degradação do chorume leva a formação de outras substâncias que podem absorver ainda mais na região do UV-VIS.

Analisando os gráficos da área espectral do chorume in natura e tratado, percebe-se que existe uma forte absorção na região entre 200 e 300 nm. Esta região é caracterizada pela absorção de compostos aromáticos.

O chorume apresenta elevada concentração de espécies químicas que contém núcleos aromáticos condensados, como por exemplo, as substâncias húmicas. Estas substâncias absorvem intensamente a radiação fornecida (ultravioleta e visível), diminuindo o rendimento quântico do processo de formação de radicais hidroxilas (PACHECO, 2011). Este fato explica o baixo percentual de degradação do chorume através deste processo, onde a formação de radicais hidroxila é etapa primordial.

A análise do espectro de absorção do chorume in natura e tratado mostra um indicativo de quais substâncias estão presentes. Pacheco (2004) elencou as substâncias mais prováveis em referência ao comprimento de onda de emissão máximo (nm), conforme é mostrado na tabela a seguir (Tabela 18).

Tabela 18: Emissões máximas para algumas possíveis substâncias presentes no chorume.

Comprimento de onda de emissão máximo (nm)	Substância mais provável	Referência
292	Aminoácidos aromáticos e compostos voláteis de cadeia alifática altamente conjugada	Peuravouri et al, 2002.
328	Naftaleno e seus derivados	Peuravouri et al, 2002.
347	Compostos policíclicos aromáticos	Peuravouri et al, 2002.
386	Carboidratos	Chen et al, 2002.
481	Ácidos húmicos	Por comparação com padrão Aldrich (Pacheco, 2004)

Fonte: Pacheco, J.; Peralta-Zamora, P.G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume), 2004.

Outra possível explicação para o baixo percentual de degradação é a alta concentração de espécies sequestrantes de radicais hidroxila, como os íons carbonato e fosfato. Estas espécies tendem a forma ânions radicais que diminuem a eficiência do tratamento fotoquímico, como mostrado na equação 15.



Além disto, o caráter tensoativo das substâncias húmicas, as quais, acima da sua concentração micelar crítica, induzem à formação de espumas e podem desfavorecer o processo proposto.

A tabela 19 mostra os resultados obtidos em relação ao percentual de degradação em termos de COT utilizados no desenvolvimento estatístico. Os resultados foram expressos na média das duplicatas. A análise estatística foi realizada para determinar a significância do experimento e para determinar a melhor condição ou ajuste para se otimizar o processo. Utilizou-se o programa Minitab[®] 17.

Analisando os resultados, pode-se constatar que os experimentos 6 e 11 (as duplicatas), atingiram o maior índice de degradação do chorume. Entretanto é necessária uma análise estatística para identificar os níveis que maximizam os valores de porcentagem de redução de COT, bem como a influência das variáveis na degradação do chorume. Para isto foi utilizado o software Minitab[®] 17.

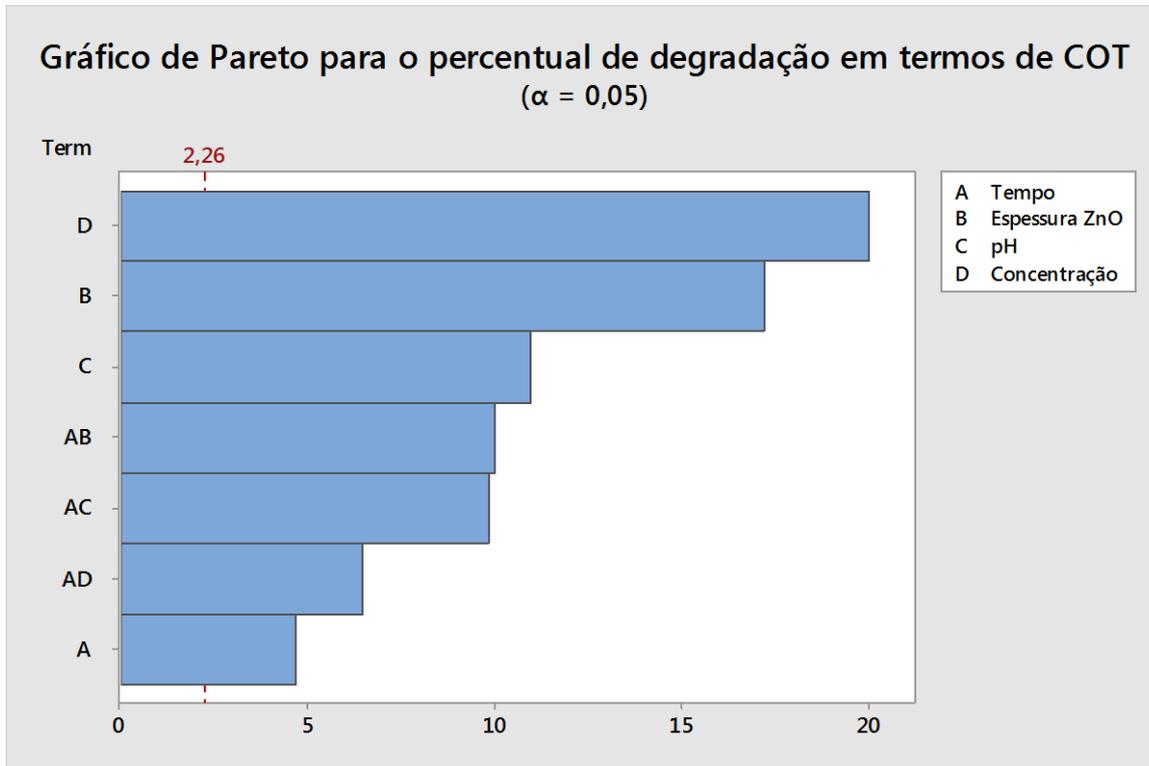
Tabela 19: Matriz de planejamento experimental 2³ e percentual de degradação do chorume para o tratamento fotocatalítico utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar, em relação ao COT.

Experimentos	Tempo (min)	Espessura ZnO (µm)	pH	Concentração Chorume	% redução COT
1	120	0	10	0,50	2,38
2	60	0	10	1,00	0,14
3	60	0	8	0,50	8,47
4	60	100	8	1,00	5,01
5	60	100	10	0,50	9,33
6	120	100	8	0,50	26,21
7	60	0	10	1,00	0,84
8	120	100	10	1,00	2,89
9	120	0	8	1,00	0,08
10	90	50	9	0,75	10,17
11	120	100	8	0,50	28,11
12	120	0	8	1,00	0,14
13	60	100	8	1,00	4,38
14	90	50	9	0,75	9,99
15	60	0	8	0,50	7,35
16	120	100	10	1,00	3,74
17	120	0	10	0,50	3,48
18	60	100	10	0,50	12,58

5.2.3.2 Análise de significância dos fatores independentes na degradação do chorume

Foi realizada a análise da influência dos efeitos dos fatores em função da variável resposta porcentagem de redução de COT. Esta análise foi realizada por meio do gráfico de Pareto (Figura 26) que utiliza o teste t para verificar a significância dos efeitos das variáveis independentes.

Figura 26: Gráfico de Pareto



Fonte: Arquivo próprio.

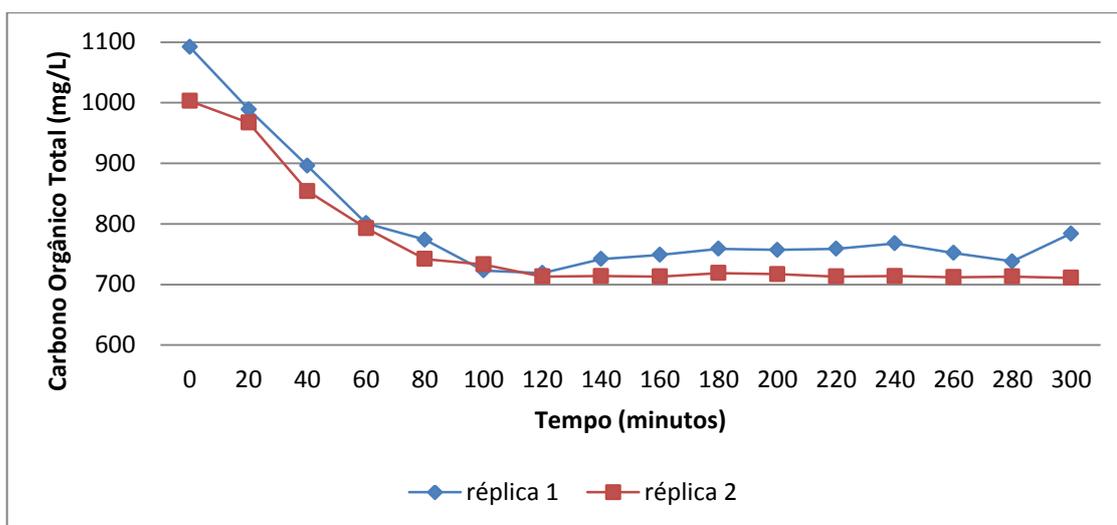
De acordo com a distribuição t para o planejamento com 2 réplicas, o grau de liberdade é 1, tendo o experimento um grau de confiança de 95% (p -valor = 0,05) o valor t encontrado na tabela é 2,26. Para o efeito de um fator ser significativo deve ter um valor superior ao t encontrado na tabela.

Analisando a figura 13, pode-se concluir que os efeitos concentração do chorume e espessura de ZnO foram os mais significativos. Para as interações de 2ª ordem, as interações tempo/espessura ZnO, tempo/pH e tempo/concentração apresentam significância estatística. Com menor significância entre os efeitos de 1ª ordem está a variável tempo. Não houve interação de 3ª ordem e 4ª ordem.

Buscando entender ainda mais o efeito da variável tempo no processo de degradação do chorume, dois experimentos foram realizados. O experimento proposto foi o que obteve o maior percentual de degradação em termos de TOC (experimento 6 do planejamento proposto), com a expansão do tempo de reação para 5 horas. O experimento foi realizado entre 11 horas e 15 horas, horário na

qual a incidência de radiação solar é alta. Verificou-se o comportamento cinético da degradação. A figura 27 mostra o comportamento cinético da degradação do chorume para um tempo de 5 horas de experimento, realizado em duplicata.

Figura 27: Curva de degradação do chorume pela fotocatalise heterogênea usando ZnO fotoirradiado com luz solar.

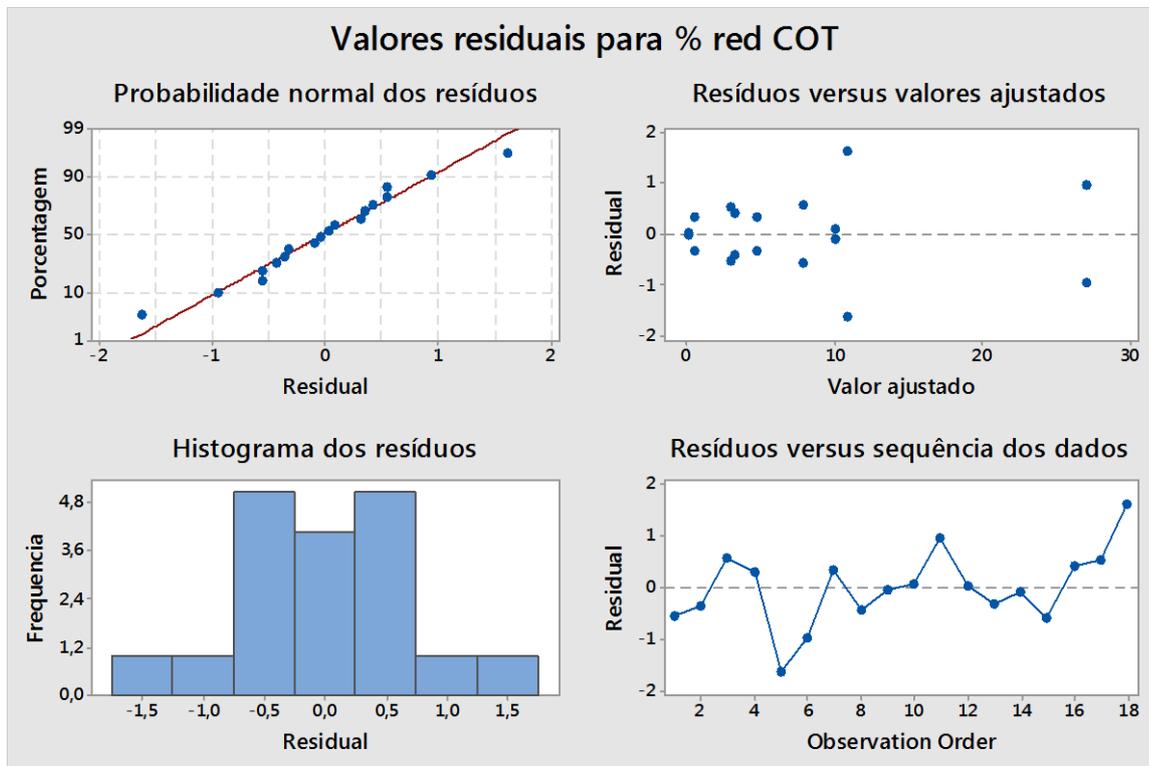


Fonte: Arquivo próprio.

Pode-se perceber através do gráfico que a partir de um determinado momento, a taxa de degradação do chorume começa a ser menor. Isto porque no início ocorre a degradação da fração biodegradável do chorume, restando a parte mais recalcitrante e de difícil decomposição no final.

Analisando-se a probabilidade normal (Figura 28) verificou-se que a maior parte dos pontos experimentais analisados (total de 18), provenientes da matriz experimental, apresentou comportamento normal, confirmado pela distribuição do histograma dos resíduos. Observou-se também que os valores de resíduos estiveram distribuídos significativamente ao redor do zero, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais (PEIXOTO et al, 2008).

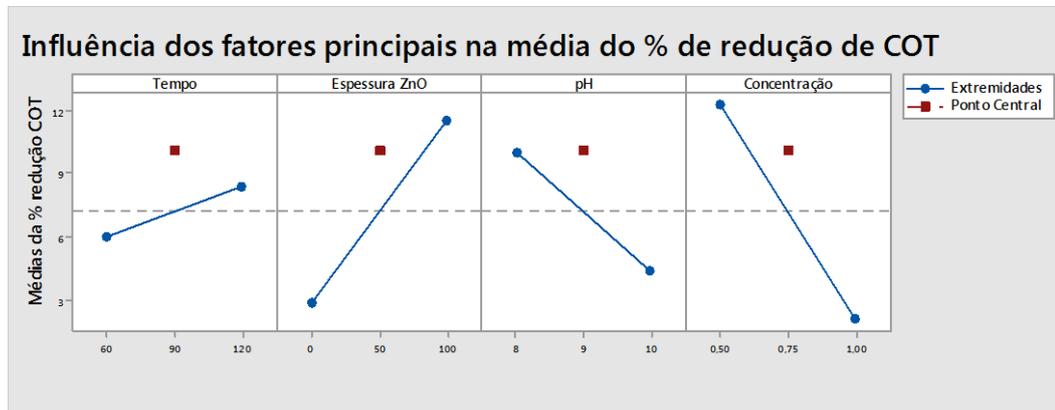
Figura 28: Análise residual dos valores obtidos do planejamento fatorial 2^3 para a avaliação dos fatores do POA (ZnO-UV).



Fonte: Arquivo próprio.

A figura 29 apresenta a influência de cada fator na média do percentual de degradação do chorume em termos de COT. Esta média é representada pela linha paralela ao eixo das ordenadas. A concentração do chorume e a espessura de ZnO foram as mais significativas, sendo que o chorume diluído 1:1 e a placa de ZnO com espessura de 100 μm deve ser adotadas para maximizar o percentual de degradação do chorume. O melhor pH para o processo de degradação é o 8,0. Com menor significância está o tempo de reação, sendo que o tempo de 120 minutos é relativamente melhor ao processo.

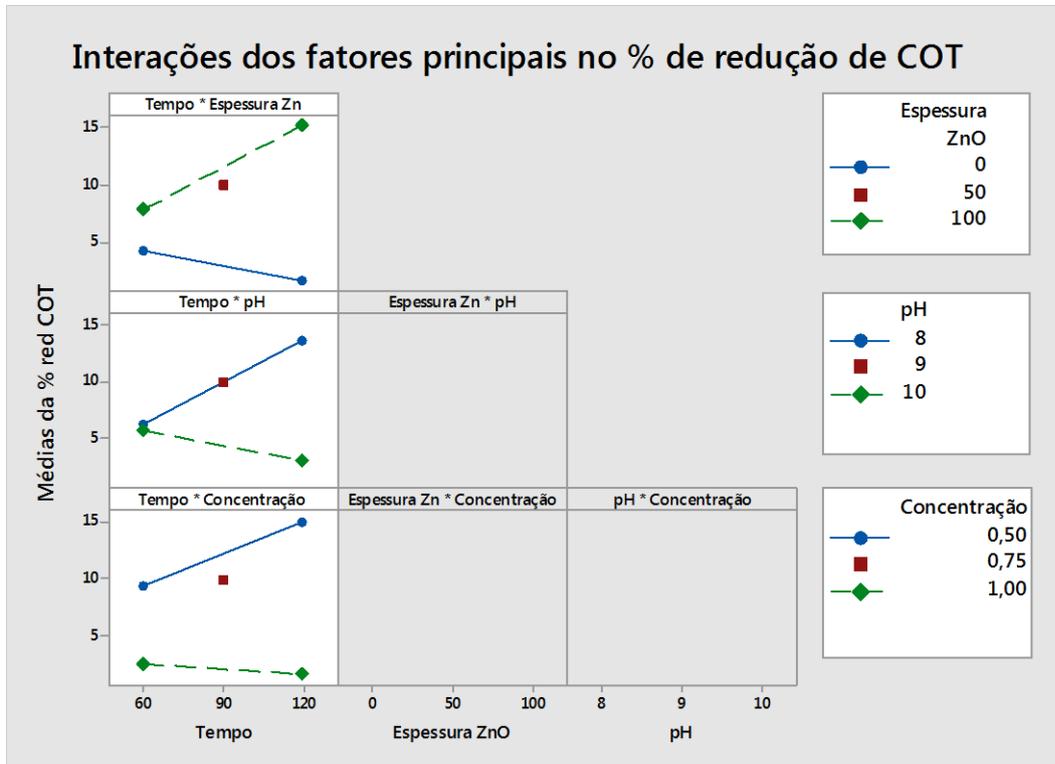
Figura 29: Gráfico dos efeitos principais na média dos resultados de percentual de redução de COT.



Fonte: Arquivo próprio

Como as interações foram significativas no processo, para determinar os níveis adequados para o aumento do percentual de redução de COT foi necessário a análise das interações na variável resposta % de redução de COT (Figura 30). Apesar de a variável tempo ser pouco significativa de maneira isolada ao processo, a sua combinação com os outros fatores se mostra importante. Nas condições estudadas, com a diluição do chorume em 1:1, usando a placa de ZnO com espessura de 100 μm e o pH 8,0, as médias do percentual de redução de COT diferem significativamente quando se passa do nível mais baixo (60 minutos) para o nível mais alto (120 minutos) do tempo de reação.

Figura 30: Gráfico dos efeitos principais na média do percentual de redução de COT.



Fonte: Arquivo próprio.

Os níveis apontados para maximizar o percentual de redução de COT, segundo a análise de planejamento, foram concentração do chorume – diluído 1:1, pH – 8, Espessura da placa de ZnO – 100 μm e Tempo de reação – 120 minutos. A combinação destes fatores diz respeito aos experimentos 6 e 11 (réplica), da planilha de experimentos, com média de percentual de redução de COT de 27,16 mg L^{-1} .

5.2.3.3 Análise de significância do modelo matemático na degradação do chorume

Na figura 31 estão mostrados os valores numéricos dos efeitos e das interações, os valores dos coeficientes do modelo matemático bem como o desvio padrão associados a eles (SE Coef).

Figura 31: Estimativa dos efeitos e coeficientes para o percentual de redução do COT, calculados pelo software Minitab® 17.

Termos	Efeito	Coef	SE Coef	T-Valor	P-Valo	VIF
Constante		7,196	0,252	28,56	0,000	
Tempo	2,366	1,183	0,252	4,70	0,001	1,00
Espessura ZnO	8,671	4,336	0,252	17,21	0,000	1,00
pH	-5,546	-2,773	0,252	-11,01	0,000	1,00
Concentração	-10,086	-5,043	0,252	-20,02	0,000	1,00
Tempo*Espessura ZnO	5,046	2,523	0,252	10,01	0,000	1,00
Tempo*pH	-4,966	-2,483	0,252	-9,86	0,000	1,00
Tempo*Concentração	-3,246	-1,623	0,252	-6,44	0,000	1,00
Ct Pt		2,884	0,756	3,82	0,004	1,00

Fonte: Arquivo próprio.

Os efeitos principais bem como as interações entre eles foram analisados anteriormente por intermédio dos gráficos. Entretanto com os dados da tabela é possível fazer uma análise quantitativa dos efeitos na degradação do chorume pela fotocatalise heterogênea usando ZnO fotoirradiado com luz solar.

O objetivo deste tratamento é maximizar o percentual de redução de COT no chorume. O sinal negativo na frente do valor numérico significa que a mudança de níveis dos fatores de (-) para (+) ocasionaram uma diminuição no percentual de redução de COT. Esta diminuição foi de 5,54 quando o pH variou de 8 para 10, e de 10,09 quando a concentração do chorume variou do diluído 1:1 para o *in natura*. O aumento do percentual de redução do COT de 8,67 foi alcançado variando a espessura de ZnO de 50 para 100 μm .

Em análises estatísticas, quando uma hipótese nula é verdadeira, e durante a tomada de decisão ela é rejeitada, um erro do tipo I é cometido. Esta probabilidade de cometer um erro do tipo I é chamada de alfa (α) e, muitas vezes, refere-se ao nível de confiabilidade de uma distribuição normal de dados. É comum o emprego do valor de alfa variando de 0,05 a 0,10 que corresponde à adoção de um intervalo de confiança entre 95 e 90%, respectivamente, desta forma o teste p de hipóteses assume o mesmo valor de alfa. Se o valor de alfa encontrado é maior do que o alfa estabelecido, este dado é considerado

estatisticamente não significativo; caso contrário, se o valor for menor que o α adotado, o dado é considerado estatisticamente significativo (HINES et al., 2006).

Para a análise estatística desse experimento foi utilizado p-valor de 0,05, significando um grau de confiança de 95%.

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística permitiram expressar o percentual de redução de COT, como um modelo linear, podendo a resposta ser escrita como uma função das variáveis significativas (Equação 16)

$$\% \text{ redução COT} = -34,68 + 0,8626A - 0,0647B + 4,676C - 0,69D + 0,001682AB - 0,08277AC - 0,2164AD + 2,884 \text{ Ct Pt}$$

(16)

Onde:

A – Tempo de reação

B – Espessura placa ZnO

C – pH

D – Concentração do chorume

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é análise de variância (ANOVA). A figura 30 apresenta a análise de variância dos fatores concentração do chorume, espessura placa ZnO, pH, e tempo de reação, bem como de suas interações em função do percentual de redução de COT. O teste p-valor comprova mais uma vez as informações mostradas a figura 32. O modelo matemático encontrado não demonstra indícios de falta de ajuste e apresenta um R^2 com valor de 0,9918, explicando 99,18% das variações em torno da média. O desvio padrão (s) obtido através das réplicas no ponto central foi de 1,00781.

Figura 32: Análise de variância para o percentual de redução de COT, calculado pelo software Minitab® 17.

Análise da Variância (ANOVA)					
	GL	SQ	MQ	F-Valor	P-Valor
Modelo	8	1110,59	138,824	136,68	0,000
Linear	4	853,13	213,283	209,99	0,000
Tempo	1	22,40	22,397	22,05	0,001
Espessura ZnO	1	300,76	300,762	296,12	0,000
pH	1	123,04	123,044	121,14	0,000
Concentração	1	406,93	406,930	400,65	0,000
Interações de 2ª ordem	3	242,67	80,889	79,64	0,000
Tempo*Espessura ZnO	1	101,86	101,859	100,29	0,000
Tempo*pH	1	98,65	98,655	97,13	0,000
Tempo*Concentração	1	42,15	42,153	41,50	0,000
Curvatura	1	14,79	14,790	14,56	0,004
Erro	9	9,14	1,016		
Total	17	1119,73			

Fonte: Arquivo próprio.

5.3 AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Vários estudos têm demonstrado que uma significativa redução da ecotoxicidade pode ser obtida após o tratamento de efluentes em sistemas convencionais. No entanto, mesmo após o tratamento, os efluentes podem apresentar ecotoxicidade remanescente, a qual pode situar-se além dos limites estabelecidos. Nesses casos, a ecotoxicidade do efluente deve ser reduzida, ao menos, até os limites estabelecidos, utilizando conhecimento técnico-científico disponível.

Em princípio, os conhecimentos necessários para a redução da toxicidade poderiam ser encontrados no próprio empreendimento. Cita-se por exemplo uma substituição de um produto utilizado rotineiramente por outro menos tóxico no caso de processos bem estabelecidos, com geração de efluente facilmente caracterizado. Entretanto o chorume é uma amostra bastante complexa, e o

estudo de avaliação e identificação da toxicidade (AIT) deste efluente pode ser quase impossível, pois este tipo de estudo visa auxiliar na determinação de compostos, ou classe de compostos, responsáveis pela toxicidade de um determinado efluente. Sendo o chorume uma mistura de muitos compostos, ou classes de compostos, o estudo torna-se bastante complicado.

Em seu trabalho, Teixeira (2013) fez um estudo da ecotoxicologia do chorume in natura utilizado neste trabalho e verificou que o efluente em questão é tóxico ao organismo *Daphnia Similis*. Tendo em vista o resultado obtido com a *Daphnia similis* nota-se que o efluente puro é extremamente tóxico, visto que apenas uma concentração 2,80%, muito baixa, garante que 50% dos organismos permaneçam vivos. Esta concentração se refere à CE50, que representa a concentração real da amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição, nas condições de ensaio.

Em comparação, Teixeira (2013) estudou também o chorume tratado por dois tipos distintos de POAS (oxidação catalítica e com reagente de Fenton). Estes dois tipos de tratamento apresentam reduções da carga orgânica poluente maiores que a deste estudo. Para se ter uma ideia, enquanto este estudo apresenta reduções na ordem de 30% em termos de COT, a ozonização catalítica e o reagente de Fenton apresentam reduções da ordem de 75%.

Deste modo pode-se inferir que caso o ensaio ecotoxicológico fosse realizado para o chorume tratado neste trabalho, o resultado esperado não seria muito diferente dos resultados alcançados no estudo de Teixeira (2013), pois a redução alcançada não mudou as características tóxicas do chorume, apenas diminuiu a concentração de algumas classes de compostos (comprovado pelo espectro na região do ultravioleta e visível das amostras in natura e tratadas).

5.3. CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Os resultados apontados mostram que a fotocatalise heterogênea utilizando luz solar pode ser uma alternativa aos modelos de pré-tratamento do percolado, quando se analisa a questão sob o olhar das reações químicas

ocorridas e a degradação da matéria orgânica poluente. Entretanto um estudo de *scale-up* deve ser realizado para a análise dos custos globais do projeto.

Os custos globais são a somatória dos custos de capital, custos operacionais e custos de manutenção, e dependem da natureza e concentração do poluente específico, ou do conjunto de vários poluentes, como é o caso do chorume. A qualidade da matriz aquosa e a estabilidade da solução durante o tratamento devem ser apontadas, considerando-se o chorume algo extremamente recalcitrante.

A configuração do reator fotoquímico, assim como a vazão do efluente serão parâmetros importantes para o cálculo do custo global, e a otimização do POA quanto às variáveis do projeto em escala piloto podem significar a diferença entre um empreendimento economicamente viável ou não.

O custo total da instalação pode ser analisado sobre quatro aspectos distintos: investimento e utilidades, contingência do projeto, engenharia e reserva de componentes. Logo o custo total de instalação contabiliza os custos com equipamentos e sistemas associados, além do custo de mão de obra para a instalação, incluindo a engenharia civil, fundações, conexão a suprimento de água e energia, coletores solares, tanques, tubulações, válvulas, bombas, estruturas de sustentação, equipamentos elétricos, sistemas de controle e instrumentação, dentre outros.

O custo do projeto de sistemas e integração à planta e instalações existentes, especificações, aquisição de componentes do sistema, planejamento, gestão de projeto, partida, treinamento de operadores e suporte de engenharia correspondem a uma parcela significativa.

O custo operacional é referente ao pessoal, que varia linearmente ao tamanho da planta, ao material de manutenção, à eletricidade e aos reagentes químicos. No caso de sistemas puramente solares, o consumo de eletricidade deve-se principalmente às bombas, além de sistemas de controle, instrumentação e iluminação noturna por exemplo.

A disponibilidade média anual de radiação solar UV para uma localidade específica é o principal fator que determina o custo de processos solares. O custo

de coleta anual de fótons solares diminui proporcionalmente com o aumento do total de fótons coletado anualmente.

Sendo assim, os custos globais da implantação de um reator fotoquímico podem ser contabilizado pela soma dos custos de capital, custos operacionais e custos de manutenção.

Resumindo, os custos globais para a implantação deste tipo de processo fotocatalítico são menores se comparados à outros (ozonização catalítica, fotofenton, etc). Nos outros tipos os custos com os reagentes químicos são maiores.

6 CONCLUSÃO

O tratamento do percolado representa um grande desafio, tendo em vista a variação das suas características em função da heterogeneidade dos resíduos dispostos e da idade do aterro. A complexidade do chorume torna difícil a determinação de técnicas efetivas de tratamento, e não necessariamente a técnica adotada para determinado aterro será aplicável a outros.

O aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP encontra-se numa fase de transição para a fase anaeróbia, indicado pela razão DBO/DQO de 0,095. Isso mostra que a alta recalcitrância do chorume gerado propõe um desafio para os mecanismos que possam degradar este efluente.

Através deste trabalho observou-se que a fotocatalise utilizando ZnO fotoirradiado com luz solar pode ser promissora para um pré-tratamento do chorume para a sua degradação. Considera-se significativa a redução de 28% do carbono orgânico total, para um tratamento de baixo custo e sem a adição de reagentes químicos.

É necessário ressaltar que as características físico-químicas do chorume, principalmente representadas por elevada carga orgânica e forte coloração, fazem com que os processos oxidativos avançados não apresentem uma elevada eficiência de degradação quando aplicados de maneira isolada.

A elevada concentração de espécies químicas contendo núcleos aromáticos condensados, como por exemplo as substâncias húmicas, podem diminuir o rendimento quântico do processo de formação do radical hidroxila, por absorverem fortemente a radiação (ultravioleta e visível) fornecida. Espécies sequestrantes de radicais hidroxila, como por exemplo os ânions carbonato e fosfato, também diminuem a eficiência do tratamento, na formação de ânions radicais.

A utilização de uma placa de ZnO com 100 μm de espessura foi a adequada para a maior degradação. Tal fato mostra que a degradação de fotocatalise se processa na superfície de contato com o catalisador e que a placa

de 100 μm garante que o líquido percole por uma área maior pelas partículas estarem mais espaçadas entre si.

O pH ótimo para a fotodegradação é 8,0. Dados encontrados em outros trabalhos também apontam que este é o pH ideal para a fotocatalise heterogênea usando ZnO. Um pH diferente disto poderia tornar o catalisador solúvel no meio em questão. O óxido de zinco é insolúvel em água e etanol, porém solúvel em ácido acético, amônia e ácidos minerais diluídos.

Em relação à diluição do sistema, o estudo mostrou que a amostra diluída era melhor degradada do que a in natura (concentrada). Tal fato é explicado pela radiação solar encontrar uma barreira física que não permite o seu contato com o catalisador ZnO. A fotocatalise que ocorre na superfície do filme fino de choro-me que esco-a pelo reator solar não é suficiente para o processo de degradação do efluente.

A cinética da reação mostrou também que a degradação ocorre idealmente em 2 horas. Além deste tempo, há uma estabilização no processo de degradação.

Uma vez que o sistema proposto foi estudado em escala de bancada, a avaliação de custos operacionais é bastante dificultada, principalmente quando se deseja realizar extrapolações para escalas maiores. De qualquer forma, o custo operacional está representado principalmente pelo consumo energético associado ao processo fotoquímico, o qual corresponde a aproximadamente 1,25 kWh L⁻¹, na configuração estudada.

A continuidade deste trabalho é importante uma vez que os resultados obtidos indicam que a fotocatalise heterogênea usando ZnO irradiado por luz solar contribui para a degradação da matéria orgânica do choro-me. Algumas mudanças estão associadas à engenharia dos experimentos, de forma a garantir uma absorção maior da radiação solar. Sugerem-se aqui mecanismos que permitam acompanhar a direção da radiação, que reduzam a evaporação ao ambiente e o uso de novas chapas de diferentes espessuras e tamanhos.

REFERÊNCIAS

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

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma técnica NBR 100004: resíduos sólidos – classificação (versão revisada)**. Rio de Janeiro; 2004.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Resíduos Sólidos Urbanos**. Caderno Informativo: Recuperação energética. 2012

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2011**. 2012.

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

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today C**, v. 53, p. 51-59, 1999.

APHA – AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed., New York: American Public Health Association, 2005.

BAHÉ, J. M. C. F. *et al.* Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: testes em bancada. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE RESIDUOS SOLIDOS AIDIS, 2º, 2007, Santiago do Chile

BANDALA, E. R.; VELASCO Y.; TORRES, L. G. Decontamination of soil washing wastewater using solar driven advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2 – 3, p. 402 – 407, 2008.

BANU, J. R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy**, v. 82, p. 812 – 819, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**, Campinas: UNICAMP, 2007. 480p.

BARROS, M. J., NOZAKI, J., Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica, **Química Nova**, v. 25, n.5, p. 736-740, 2002.

BARROS, R. T. V. **Resíduos sólidos**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1999. Apostila.

BEHNAJADY M. A.; MODIRSHAHLA N.; HAMZAVI R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p. 226 – 232, 2006.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; DANESHVAR N.; RABBANI, M. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 257 – 263, 2007.

BHATKHANDI, D.S.; PANGARKAR, V.G.; BEENACKERS, A.A. Photocatalytic degradation using TiO₂ for environmental applications – A review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, p. 102, 2002.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC – USP, 1999. Projeto REENGE.

BILA, D. M., MONTALVÃO, A. F., SILVA, A. C., DEZOTTI, M., Ozonation of landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement, **Journal of Hazardous Materials**, B117, 235-242, 2005.

BOCKELMANN, D., WEICHHREB, D., GOSLICH, R., BAHNEMANN, D. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Volume 38, 441–451, 1995.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO CONEJO, J. G.; MIERZWA, J. C.; DE BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRASIL. Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 3 de agosto de 2010. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm, acesso em 22 de outubro de 2012.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

CARNEIRO, L. M. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2003. 118p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, EEL-USP, Lorena, 2007.

CARROCCI, J.S., **Aplicação de catálise heterogênea com TiO₂ fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 2009.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006.

CASTRO NETO, P. P.; GUIMARÃES, P. C. V. A gestão dos resíduos em São Paulo e o desafio do desenvolvimento sustentável. **Revista da administração Pública**. Rio de Janeiro. v. 34. nº 87-104. 2000.

CAVALCANTE, P.M.T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, p. 226 – 232, 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Variáveis de qualidade das águas**, 2009. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp> Acesso em: Jan/2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SÃO PAULO). **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares 2011**. São Paulo, 2011.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metalized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 669 – 676, 1999.

CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Novel photocatalytic mechanisms of CHCl₃, CHBr₃, and CCl₃CO₂⁻ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO₂. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. 89 – 95, 1997.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57, 1999.

CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n. 12, p. 2107 – 2115, 1999.

CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/> Acesso em: jul-2009.

COSTA, V.; FILHO A. S. S.; COSTA, D. M. R. **Estudo da influência do óxido de zinco em composições de policloropreno**. RJ: Instituto Nacional de Tecnologia-área de Borracha, 1992.

DANESHVAR N.; RASOULIFARD M. H.; KHATAEE A. R.; HOSSEINZADEH F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 95 – 101, 2007.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, 2004.

DANIS, U.; GURSES, A.; CANPOLAT, N. Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent. **Fresenius Environ. Bull.**, v. 8, p. 358 – 365, 1999.

DAVID, B.; LHOTE, M.; FAURE, V.; BOULE, P. Ultrasonic and photochemical degradation of chloroprophan and 3 – cloroaniline in aqueous solution. **Water Research**, v. 32, p. 2451 – 2461, 1998.

MORAES, S.G.; FREIRE, R.S.; DURAN, N. **Chemosphere**, v. 40, p. 369, 2000.

DEGUSSA. Titanium dioxide P25 as photocatalyst. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 2., 2003, Campinas, CD-ROM.

DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340, 2007.

DURRETT, R. **Stochastic Calculus: A Practical Introduction**, Florida: CRC Press LLC, 1996.

DIAMADOPOULOS, E. Characterization and treatment of recirculation stabilized leachate. **Water Research**, vol. 28, pp. 350-364.

DuPONT DO BRASIL S.A., **Histórico das Tintas**, 2008.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Orientações básicas para operação de aterro sanitário**. Belo Horizonte, 2006.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

FERRUCIO, R. S. **Avaliação do gerenciamento de resíduo sólido em doze municípios paulistas, com aterro classificado como adequado pela CETESB.**

449 p. Tese (Programa de Doutorado em Engenharia Civil com concentração em Saneamento e Ambiente) Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

FONSECA, E. **Iniciação ao estudo dos resíduos sólidos e da limpeza urbana.** João Pessoa, 1999.

FORATTINI, O. P. Aspectos epidemiológicos ligados ao lixo. In: Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública; Organização Mundial da Saúde, Organização Pan-Americana da Saúde. **Lixo e saúde pública.** São Paulo: Faculdade de Saúde Pública, 1969.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L. T., DURAN, N., PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 504-511, 2000.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Manual de saneamento.** 3ª ed. Brasília, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 553-597, 2004.

GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Chemosphere**, v. 40, p. 433, 2000.

GUEDES, C. L. B., SEGATO, T. P., CORBUCCI, L. V., MAURO, E. Estudo e otimização da fotocatalise com TiO₂ aplicado e suportado em superfície de filme de petróleo sob luz solar, SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 19., 2004, Mérida, Yucatán, México.

GUIMARÃES, O.L.C., SILVA, M.B., VILLELA FILHO, D.N., IZÁRIO FILHO, H.J; SIQUEIRA, A. F., AQUINO, H.O.Q. Discoloration process modeling by neural network. **Chem. Eng. Journal.** v.140, p.71 - 76, 2008.

GÜNTHER, W. M. R. **Resíduos sólidos no contexto da saúde ambiental**. 2008. 148f. Livre-docência. Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

HIRVONEN, A., TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE – and PCE –contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 33, p. 67 – 73, 1996.

HOFFMANN, M.; MARTIN, S.T.; CHOI, W; BAHNEMANN. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 69, 1995.

HSING, H. J.; CHIANG, P. C.; CHANG, E. E.; CHEN, M. Y. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation process: A study comparative. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 8 – 16, 2007.

HUIHU W.; CHANGSHENG X.; WEI Z.; SHUIZHOU C.; ZHIHONG Y.; YANGHAI G. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. **Journal of Hazardous Materials**, v. B112, p. 269 – 278, 2004.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. **Water Research**, v. 33, p. 1238, 1999.

IBAM – Instituto Brasileiro da Administração Municipal. **Gestão Integrada de Resíduos Sólidos: manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2001.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico: 2008**. Rio de Janeiro, 2010.

INCE, N. H.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. J. **Advanced Oxidation Technology**, v.2, p. 442, 1997.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, v. 01, 2004.

JONES, P. A.; SCHULER, A. J. Seasonal variability of biomass density and activated sludge settleability in full-scale wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 16 – 22, 2010.

JORDAO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**, 3 ed. Rio de Janeiro: ABES. 1995.

KAGAYA, S.; SHIMIZU, K.; ARAI, R.; HASEGAWA, K. **Water Research**, v. 33, p. 1753, 1999.

KAMBLE, S.P.; SAWANT, S.B.; PANGARKAR, V.G. Batch and continuous photocatalytic degradation of benzenesulfonic acid using concentrated solar radiation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6705 – 6713, 2003.

KANG, M. G.; HAN, H. E.; KIM, K. J. J. **Photochem. Photobio. A Chem.**, v. 125, p. 119, 1999.

KHODJA A. A.; SEHILI T.; PILICHOWSKI J.; BOULE P. Photocatalytic degradation of 2 phenyl-phenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspension. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 141, p. 231 – 239, 2001.

KJELDSSEN, 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, n.4, p 297-336. 2002.

KLEBANER, F. **Introduction to stochastic calculus with applications**, Imp. College Press, London. 1999.

KONSTANTINOOU I. K.; ALBANIS T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 49, p. 1 – 14, 2004.

KÖRBAHTIA, B.K.AND RAUFB, M.A. Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye. **Chem. Eng. Journal**,138 (2008) 166–171.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 443-455, 2006.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type process assisted by UV radiation. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 181, p. 195 – 202, 2006.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. **Water Research**, v. 33, p. 2110, 1999.

LEITE, W. C. A. **Estudo do comportamento da temperatura, pH e o teor de umidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 1991.

LETTINGA, G.; HULSHOFF – PAL, L.W. UASB process design for various types of wastewater. **Water Science Technology**, v. 24, p. 87 – 107, 1991.

LI, X.Z.; ZHAO, Y.G. **Water Science Technology**, v. 39, p. 249, 1999.

LIAO, C.; GUROL, M. D. **Environmental Science Technology**, v. 29, p. 3007, 1995.

LIDE, D. R. Physical constants of inorganic compounds. In: LIDE, D.R. ed. **CRC handbook of chemistry and physics**. A ready-reference book of chemical and physical data. 71st ed. Boca Raton FL: CRC Press, 1991. p. 4/116–4/118.

LIMA, J. D.; JUCÁ, J. F. T.; CARVALHO JUNIOR, F. H.; LIMA, M. T. C. D. Evolução e avaliação das redes de aterro sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2006, Belo Horizonte.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores ≤ 5 mg/L O₂. **Revista Analítica**, v. 25, p. 52-57, 2006.

LIMA, W. S. **Avaliação do desempenho de remoção de poluentes de lixiviados: um estudo de caso para o sistema de tratamento do aterro municipal de Betim – Minas Gerais**. 2006. 129f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da UFMG. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006.

LIU B.; TORIMOTO T.; YONEYAMA H. Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 113, p. 93 – 97, 1998.

MACHUCA, A.; AOYAMA, H.; DURAN, N. **Biochem. Biophys. Res. Com.**, v. 256, p. 20, 1999.

MADAENI, S. S. **Water Research**, v. 33, p. 301, 1999.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. **Catalysis Today**, v. 122, p. 137 – 149, 2007.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Review: Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1 – 15, 2002.

MARTINS, C. L.; SILVA, J. D.; RODRIGUES, M. C.; MÁXIMO, V. A.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B. O uso conjugado de processos físico-químicos e biológicos para o tratamento de líquidos percolados gerados em aterros sanitários no Estado de Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005.

MASTEN, S. J.; DAVIS, S. H. R. **Environmental Science Technology**, v. 28, p. 180A – 181A, 1994.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse**. Boston: McGraw Hill, 1991.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 322, p. 162 – 170, 2008.

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

MORAIS, J. L., ZAMORA, P. P., Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, **Journal of Hazardous Materials**, v. B123, p. 181-186, 2005.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 291f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORAIS, Josmaria Lopes de; SIRTORI, Carla; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, 2006.

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. Belo Horizonte. p17-21, 2007.

NASKAR, S.; PILLAY, S.A.; CHANDA, M. J. **Photochem. Photobiol. A.**, v. 113, p. 257, 1998.

NICOLET, L.; ROTT, U. **Water Science Technology**, v. 40, p. 191, 1999.

NING, Z.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J. **Water Research**, v. 33, p. 180, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.

NOVAKA, N; LE MARECHALA, A. M.; BOGATAJ, M. Determination of cost optimal operating conditions for decoloration and mineralization of C. I. Reactive Blue 268 by UV/H₂O₂ process. **Chem. Eng. Journal**, v. 151, p. 209–219, 2009.

OLIVEIRA, I. dos S., **Integração do Tratamento Microbiológico com células imobilizadas e tecnologias emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o tratamento de efluentes gerados na indústria têxtil**, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/Instituto Butantan/IPT, São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., GOMES NETO, J. A., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R., Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para

monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton, **Química Nova**, v. 24, n.2, p. 188-190, 2001.

OLIVEIRA, S; PASQUAL, A. Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 240-249, 2004.

OPAS – Organização Panamericana de la Salud. **Informe de la evaluación regional de los servicios de manejo de residuos sólidos municipales em América Latina y el Caribe**. Washington, D.C., 2005.

PACHECO, J. R., PERALTA-ZAMORA, P. G., Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume), **Eng. Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.

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

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZARIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, n. 7, 2008

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A.P.; REYES, J.; DURAN, N. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 566, p. 1, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. **Química Nova**, v. 20, p. 186, 1997.

PETERNEL, I. T.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. M. L.; KUSIC, H. M. Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution (2007). **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 477 – 484, 2007.

PETRIER, C.; JIANG, Y.; LAMY, M. F. **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 1316, 1998.

PFEFFER, J.T.; LEITER, M.; WORLAND, J.R. Population dynamics in anaerobic digestion. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 39, p. 1305 – 1322, 1967..

PHADKE, M. S. Quality engineering using robust design, 2nd ed, Florida: Editora Prentice Hall: 1989.

PHILIPPI JR., A; AGUIAR, A. de O. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Barueri, SP. Editora Manole, 2005.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials. B**, v. 129 (2006) 64-68.

QINGYUE CUI, YONG HUANG, ZIQIANG ZHU Synthesis and field emission of novel ZnO nanorod chains. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 426 – 430, 2009.

RAO, M.; BHOLE, A.G. Removal of organic matter from dairy industry wastewater using low-cost adsorbents. **Journal of Indian Chemical Engineering Sect. A**, v. 44, n. 1, p. 25 – 28, 2002.

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

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar, híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**, Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SALAZAR, R. F. S., **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2009.

SAMANAMUD, G. R. L. **Estudo da aplicação de ZnO fotoirradiado com luz solar no tratamento de efluentes de laticínios**. 2011. 163f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 2011.

SAMANAMUD, G. R. L.; LOURES, C. A.; SOUZA, A. L.; SALAZAR, R. F. S.; OLIVEIRA, Y. S.; SILVA, M. B.; FILHO, H. J. I. Heterogeneous photocatalytic degradation of dairy wastewater using immobilized ZnO. **Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

SANTANA, H., BONANCÊA, C. E., TAKASHIMA, K., **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais**, Química Nova, 26(6), 807-811, 2003.

SANTIAGO-MORALES, J.; *et al.* Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, n. 17, 2013.

SÃO PAULO (ESTADO). **Cadernos de Educação Ambiental: Resíduos Sólidos**. São Paulo, 2010, v.6

SÃO PAULO. Decreto 54.645, de 05 de agosto de 2009. Regulamenta dispositivos da Lei nº 12.300 de 16 de março de 2006, que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos, e altera o inciso I do artigo 74 do Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 5 de agosto de 2009.

SCHALCH, V. **Análise comparativa do comportamento de dois aterros sanitários semelhantes e correlações dos parâmetros do processo de digestão anaeróbia**. São Carlos, 1992. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1992

SECUA, M.S.; DUDITU, G.D., POULIOSB, I.; COJACARUC, C. AND CRETESCUC, I. Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent. **Chem. Eng. Journal** 141, 2008.

SERMONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: their role and efficacy in sunscreens and sun care products. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 794 – 802, 2007.

SERRA, A.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. **Chemical Engineering Journal**, Volume 172, nº 2–3, p15, 2011.

SILVA, A. C., **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, M. R. A., OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., Estudo da aplicação do processo foto-Fentom solar na degradação de efluentes de indústria de tintas, **Eclética Química**, v. 29, n.2, 2004.

SILVA, S. S., MAGALHÃES F., SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85 – 89, 2010.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo da remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e de Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

SUNG, S.; DAGUE, R. R. Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor, **Water Environment Research**, v. 67, n. 3, p. 294 – 301, 1995.

SUSARLA, S.; MASUNAGA, S.; YONEZAWA, Y. **Water Science Technology**, v. 34, p. 489, 1996.

TAMINE, A Y.; ROBINSON, R. K. **Yogurte: ciência e tecnologia**. Acribia : Ed. Zaragoza, 1991, 367 p.

TANDUKARA, M.; OHASHIB, A.; HARADA, H. Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater, **Water Research**, v. 41, p. 2697 – 2705, 2007.

TEIXEIRA, S. C. G., MATHIAS, L., CANELA, M. C., Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo, **Química Nova**, v. 26, n.6, p. 931-933, 2003.

TEIXEIRA, C. P. Avaliação ecotoxicológica de chorume proveniente do Vale do Paraíba do Sul – SP. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, 2013 Relatório de Iniciação Científica.

TEODOSIU, C. C.; KENNEDY, M. D.; VAN STRATEN, H. A.; SCHIPPEES, J. C. **Water Research**, v. 33, p. 2172, 1999.

TEÓFILO R. F., FERREIRA, M. M. C. "**Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**". **Quim. Nova**, v.29, p. 338-350, 2006.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., EMMEL, A., LEAL, E. S., Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados, **Química Nova**, v. 28, n.1 ,p. 61-64, 2005.

TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 316-324, 2007.

TIZGHADAM, M.; DAGOT, C; BAUDU, M. Wastewater treatment in a hybrid activated sludge baffled reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 550 – 557, 2008.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, v. 77, nº 5, p573-581. 2004

TSILOGEORGIS, J.; ZOUBOULIS, A.; SAMARAS, P.; ZAMBOULIS, D. Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 221, n. 1–3, p. 483 – 493, 2008.

VELI, S.; ÖZTÜRK, T.; DIMOGLO, A. Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical- and electro-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 82-88, 2007.

VINODGOPAL, K; PELLER, J; MAKOGON, O. & KAMAT, P.V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. **Water Research**, v. 32, p. 3646 – 3650, 1998.

VLYSSIDES, A. G.; ISRAILIDES, C. **J. Environ. Poll.**, v. 97, p. 147, 1997.

VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos** 2ª ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996 243p (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1).

WANG, T. M.; WANG, H. Y.; XU, P.; ZHAO, X. C.; LIU, Y. L.; CHAO, S. **Thin Solid Films**, v. 334, p. 103, 1998.

WANG, Y.; HONG, C. S. **Water Research**, v. 33, p. 2031, 1999.

WILCOXON, J. P.; THURSTON, T. R.; MARTIN, J. E. **Nanostructure Materials**, v. 12, p. 993, 1999.

WILSON, G. J.; KHODADOUST, A. P.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C.; ACHESON, C. M. **Water Science Technology**, v. 38, p. 9, 1998.

WU, J. N.; EITEMAN, M. A.; LAW, S. E. **J. Environ. Eng – ASCE**, v. 124, p. 272, 1998.

XAVIER, L. F. W., MOREIRA, I. M. N. S., HIGARASHI, M. M, MOREIRA, J. C., FERREIRA, L. F. V., OLIVEIRA, A. S., Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio, **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 409-413, 2005.

YEBER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N.; MANSILLA, H. D. **Chemosphere**, v. 39, p. 1679, 1999.

ZHANG, H., CHOI, H. J., HUANG, C., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, **Journal of Hazardous Materials**, B125, 166-174, 2005.

ZHU, C.M.; WANG, L.Y.; KONG L.R.; YANG, X.; WANG, L.S.; ZHENG, S.J.; CHEN, F.L.; FENG M.Z; ZONG, H. **Chemosphere**, v. 41, p. 303, 2000.

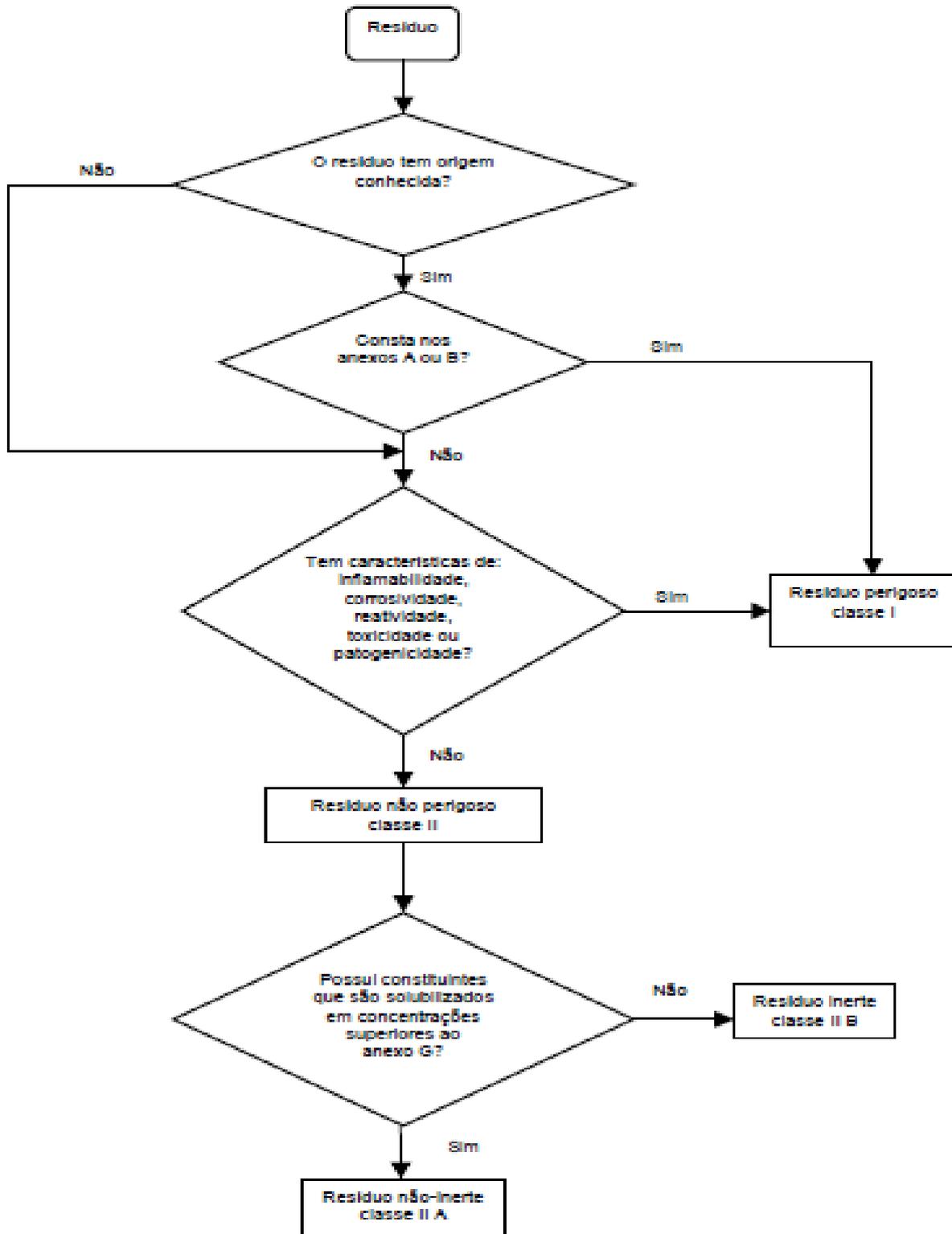
ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Quimica Nova**, v. 21, p. 319, 1998.

ZIYANG, L; YOUCAI, Z.; TAO, Y.; UY, S.; HUILI, C.; NANWEN, Z.; RENHUA, H. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. **Science of Total Environment**. Vol 407, pp 3385-3391, 2009.

ANEXOS

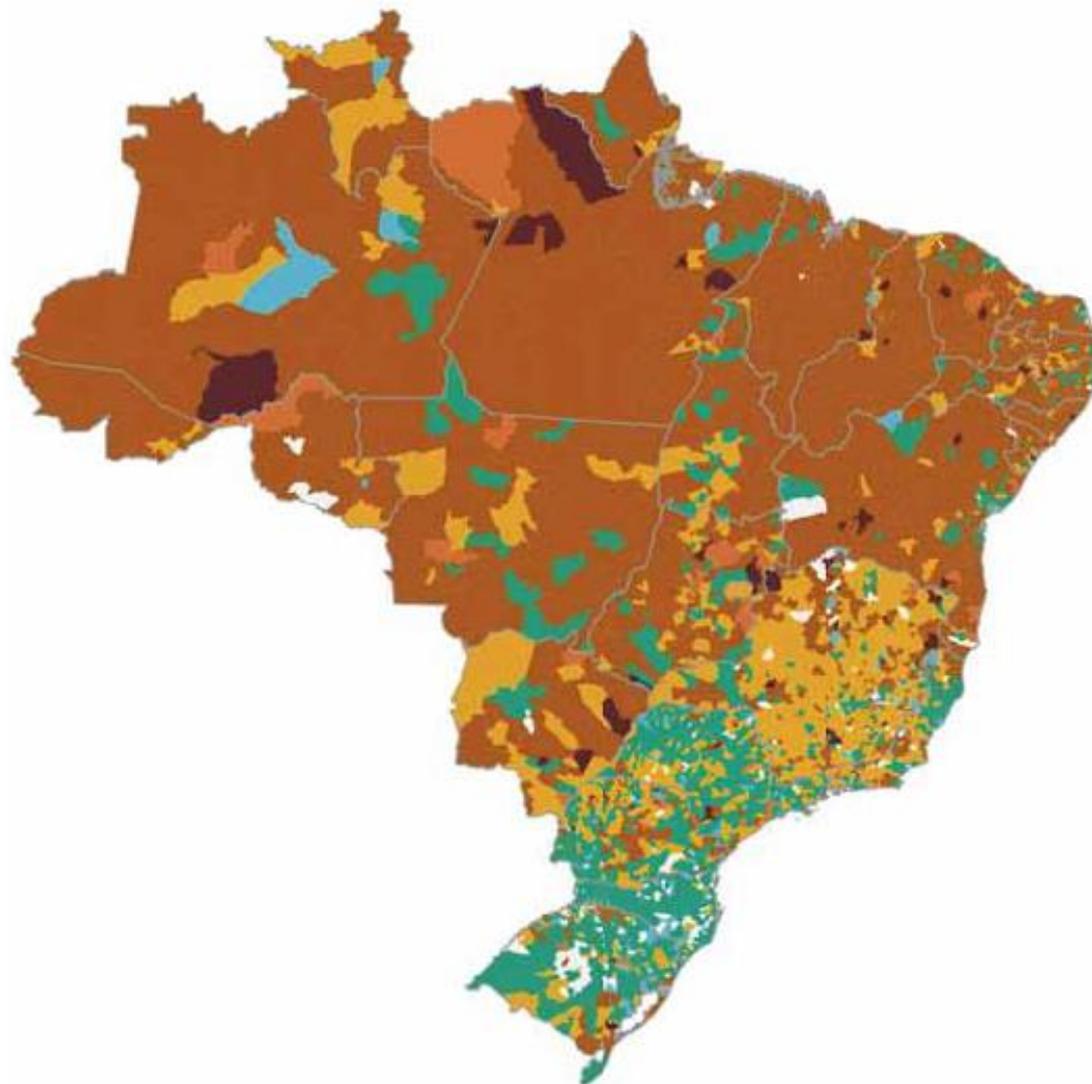
ANEXO A

Caracterização e classificação de resíduos sólidos – ABNT NBR 10.004/2004



ANEXO B

Cartograma – Municípios, segundo a destinação final dos resíduos sólidos domiciliares e/ou públicos - Brasil – 2008. Fonte: Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, IBGE, 2008.



Destinação final dos resíduos sólidos domiciliares e/ou públicos

- Aterro controlado e aterro sanitário
- Aterro sanitário
- Aterro controlado
- Vazadouro a céu aberto (lixão) e aterro sanitário
- Vazadouro a céu aberto (lixão) e aterro controlado
- Vazadouro a céu aberto (lixão), aterro controlado e aterro sanitário
- Vazadouro a céu aberto (lixão)