

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

**GUILHERME ALVES FERREIRA**

**Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira  
Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como  
reagente em processo batelada**

**Lorena  
2015**



GUILHERME ALVES FERREIRA

**Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena  
Dezembro, 2015**

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ferreira, Guilherme Alves

Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada / Guilherme Alves Ferreira; orientador Hércio José Izário Filho - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.  
250 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015  
Orientador: Hércio José Izário Filho

1. Chorume. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Ozonização catalítica. 4. Borra de fosfato. 5. Estruvita. I. Título. II. Izário Filho, Hércio José, orient.

Dedico este trabalho pelo amor, esforço, motivação e sonho dos meus pais, Moacyr Alves Ferreira e Denise Maria Alves Ferreira, e também ao meu orientador, que me introduziu no fascinante mundo da “química exata” com disciplina, incentivos e ensinamentos, tal como um pai para um filho.



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Moacyr e Denise, por todo apoio e dedicação em minha vida tão necessária para minha competência profissional e familiar, além da oportunidade de estudar e a obtenção de tal conquista, sempre confiantes do meu sucesso. Ao meu irmão Ricardo, por acreditar na minha capacidade e assim também optou por estudar engenharia.

A minha namorada Marília Gabriela Pinheiro Bonfim, por todo apoio e companheirismo nos momentos difíceis ao me proporcionar alegria e calma sempre que estamos juntos. Também aos seus pais, Francisca e Roberto, pelo apoio dessa realização.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho, por todo auxílio, conhecimento, dedicação e colaboração necessária a minha formação, para me tornar um profissional competente, pensante e íntegro, além da confiança depositada na capacidade do meu trabalho e suporte aos integrantes do laboratório.

À Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, pelos ensinamentos durante as aulas da graduação e também por sua importante contribuição para a concretização desse trabalho.

Aos inesquecíveis amigos Ariel Assis, Jéssica Mancilha, Otávio Augusto, Sérgio Xavier, Lucas Teixeira e Fernando Cezar, que tive o prazer de conhecer e conviver no ambiente de pesquisa, em que pude não somente ensinar o pouco que sei, mas também aprender muito.

Ao grande amigo Renato Perez, por toda paciência, companheirismo e convivência comigo durante toda a graduação, sei que não é fácil me aturar, mas sei que sempre poderei contar.

Aos amigos Ana Letícia e Paulo de Tarso, por todo auxílio e convívio, além de partilharem um pouco da mente brilhante e empreendedora de vocês comigo.

À Profa. Dra. Diovana Aparecida dos Santos Napoleão, pela amizade, convivência e confiança dedicada em mim e no meu trabalho, em tão pouco tempo.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Kondracki de Alcântara, pela participação na banca avaliadora e suas contribuições, também pela amizade e incentivo, além da experiência de ministrar e auxiliar em algumas de suas aulas.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando dos Santos Salazar, pela participação na banca avaliadora e suas contribuições para a melhoria do trabalho, além da sugestão e elaboração de muitas publicações, espero que possamos trabalhar juntos.

Ao Prof. Dr. André Luis de Castro Peixoto, pela participação na banca avaliadora e suas contribuições para a melhoria do trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Cobra Guimarães, pela amizade, por todo conhecimento durante a graduação e também toda colaboração para esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano Francisco Siqueira, pelo conhecimento durante a faculdade e também por todo auxílio e colaboração para complementar esse trabalho, bem como para outros trabalhos, sempre que precisei de ajuda, principalmente, para o projeto da Jéssica Mancilha.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira, pelos ensinamentos durante a graduação e a pós-graduação, pelas opiniões, sugestões e críticas, além do seu modo “peculiar de demonstrar” afeto para aqueles com quem se importa.

Ao projetista Jaime Alves Capucho, pela amizade, incentivo e também por realizar a esquematização do reator usado no processo de ozonização catalítica apresentado nesse trabalho.

À amiga Ana Beatriz da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por todo seu apoio, orientação, preocupação, sugestões, dicas, dedicação, eficiência e educação no ambiente de trabalho e com todos os alunos, especialmente para mim.

Aos amigos Giseli e Marcelo da secretaria do Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, pelo companheirismo, convívio, diversão e claro, por me aturar de bom e mau humor.

Aos amigos Marcolino, Peixinho, Tonhão, Adilson, Claudião, Paulo, Torres, Bahiano, Ricardinho, Ordilei e Ivo da oficina da Escola de Engenharia de Lorena, pelo conhecimento, diversão, sabedoria e disposição em me ajudar sempre que precisei.

À bibliotecária Regina Horta, por toda sua contribuição e paciência para me auxiliar pessoalmente ou via e-mail sobre qualquer dúvida.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado para a realização desta pesquisa.

Ao Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino da CAPES pela oportunidade de realização do estágio docente, o qual pude desenvolver habilidades e adquirir um pouco de experiência.

A todos que participaram e contribuíram para minha jornada.



## RESUMO

FERREIRA, G. A. **Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada**. 2015. 250 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

A decomposição dos resíduos sólidos dispostos em aterro sanitário produz um líquido denominado chorume, o qual apresenta altos teores de poluentes. A caracterização do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP, conforme os parâmetros de descarte, comprovam a presença de contaminantes tais como DQO ( $3596 \text{ mg L}^{-1}$ ), COT ( $1773 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrogênio amoniacal ( $1496 \text{ mg L}^{-1}$ ), nitrogênio orgânico ( $49 \text{ mg L}^{-1}$ ) e fenol ( $162 \text{ mg L}^{-1}$ ). Após aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a legislação aumenta a fiscalização e o controle da disposição e destinação adequada de resíduos sólidos urbanos e, desta forma, a sociedade moderna passou a necessitar de processos capazes de tratar tal lixiviado. As indústrias metalúrgicas, ao executarem técnicas de proteção de superfícies metálicas, produzem um rejeito industrial denominado de borra de fosfato. Nesta perspectiva, este trabalho visou o reuso deste rejeito devido à presença de metais de transição (catalisador na ozonização catalítica) e de fosfato (reagente de precipitação de amônia) para o processo de degradação do chorume. O objetivo desse reagente residual é proporcionar uma redução no custo do processo de tratamento, aplicar uma destinação para tal rejeito e ainda, talvez, reduzir a toxicidade do chorume para o devido descarte ou pré-tratamento. O experimento com 60 minutos, pH 2,5,  $90 \text{ g L}^{-1}$  de borra in natura e 3 L de chorume obteve redução de 15,41% de DQO. O mesmo experimento, exceto o fosfato, usando reagentes de sulfato de ferro, zinco e manganês obteve 57,5% de DQO. Isso comprovou o efeito negativo do íon fosfato, pelo sequestro de radical hidroxila, na ozonização catalítica em média de 40% na redução de DQO. Uma metodologia foi desenvolvida para separar o fosfato dos demais íons metálicos, através de dois processos (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) para obter dois produtos (borra em pó com a presença dos metais de interesse e solução alcalina concentrada de fosfato). A ozonização catalítica da borra em pó foi avaliada em planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central, cuja maior degradação foi em 90 minutos e pH 4, quando realizada com borra em pó sulfúrica ( $4,2 \text{ g L}^{-1}$ ) obteve uma redução média de 59,09% COT (R\$ 0,101 por litro) e com borra em pó clorídrica ( $4,75 \text{ g L}^{-1}$ ) de 65,52% COT (R\$ 0,100 por litro). Nestes tratados, um fatorial  $2^2$  com ponto central, foi usado na avaliação de precipitação da estruvita, o qual comprovou-se que a remoção de amônia é melhor em pH 12, diferente da literatura (pH 9,5), e quando executadas com prévio tratamento físico-químico (remoção dos catalisadores da ozonização), devido a menor interação no meio reacional. Nestas condições, com solução alcalina de fosfato (sulfúrica) em 20 minutos obteve redução de 96,74% de  $\text{N-NH}_3$  (R\$ 0,365 por litro) e com solução alcalina de fosfato (clorídrica) em 10 minutos uma redução de 94,71% de  $\text{N-NH}_3$  (R\$ 0,305 por litro). Isso demonstra o uso potencial desse rejeito no tratamento de chorume, ao tratar dois passivos ambientais e minimizar impactos ambientais antropogênicos, além da possível aplicação produção de fertilizante.

Palavras-chave: Chorume. Processo oxidativo avançado. Ozonização catalítica. Borra de fosfato. Estruvita.

## ABSTRACT

FERREIRA, G. A. **Ozonization catalyst of leachate of landfill from Cachoeira Paulista-SP using industrial waste phosphate sludge as a reagent in batch process.** 2015. 250 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

The decomposition of solid waste present in landfill produces the landfill leachate, which has high levels of pollutants. The characterization of the landfill leachate from Cachoeira Paulista – SP, according the discard parameters, proves the presence of contaminants due to high level of COD ( $3596 \text{ mg L}^{-1}$ ), TOC ( $1773 \text{ mg L}^{-1}$ ), ammonia nitrogen ( $1496 \text{ mg L}^{-1}$ ), organic nitrogen ( $49 \text{ mg L}^{-1}$ ) and phenol ( $162 \text{ mg L}^{-1}$ ). After National Solid Waste Policy approval, the legislation increases the supervision and control of the proper disposal of solid waste, so the modern society began to require processes able to treat such leachate. Metallurgical industries do the metal surfaces protection techniques and produce an industrial waste of phosphate sludge. In this perspective, the aim of this study comprehends the reuse of metallurgical waste due to the presence of transition metals (catalyzer in ozonation) and phosphate (ammonia precipitation reagent) for the degradation process. The objective of this residual reagent is induce a reduction in the cost of the treatment process, apply a proper disposal for metallurgical waste and, perhaps, reduce the toxicity of landfill leachate to discard or pre-treatment. The experiment with 60 minutes, pH 2.5,  $90 \text{ g L}^{-1}$  sludge waste in natura and 3 L of landfill leachate obtained 15.41% reduction in COD. The same experiment, except the phosphate, using iron, zinc and manganese sulfate reagents reached 57.5% of the COD. This proved the negative effect of phosphate ion, the scavenger of hydroxyl radical in the catalytic ozonation around 40% reduction of COD. A method had been developed to separate phosphate from other metal ions, through two processes (hydrochloric acid and sulfuric acid) to obtain two products (phosphate sludge powder with metals of interest and phosphate concentrated alkaline solution). The catalytic ozonation of sludge powder was evaluated in  $2^3$  factorial design with central point, and the better degradation was obtained in 90 minutes and pH 4, when performed with sludge powder sulfuric ( $4.2 \text{ g L}^{-1}$ ) had an average reduction of 59.09% TOC (R\$ 0,101 per liter) and with sludge powder hydrochloric ( $4.75 \text{ g L}^{-1}$ ) 65.52% TOC (R\$ 0,100 per liter). In landfill leachate treated, a  $2^2$  factorial design with center point was used in the precipitation evaluation of struvite, which proved that the ammonia removal is better at pH 12, different from the literature (pH 9.5), and when performed after to physico-chemical treatment (removal of catalyzer of ozonation) due to the less interaction in the reaction. In these adjust conditions, with phosphate alkaline solution (sulfuric) was obtained in 20 minutes 96.74% of reduction of N-NH<sub>3</sub> (R\$ 0,365 per liter) and phosphate alkaline solution (hydrochloric) in 10 minutes a decrease of 94.71% N-NH<sub>3</sub> (R\$ 0,305 per liter). This result demonstrates the potential use of this waste in the treatment of landfill leachate, treat two contaminants and minimize anthropogenic environmental impacts, as well as possible application of struvite on fertilizer production.

Keywords: Landfill leachate. Advanced oxidative processes. Ozonation catalyst. Phosphate sludge. Struvite.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de incineração controlada. ....	33
Figura 2 – Esquema genérico de um lixão e os impactos ambientais.....	34
Figura 3 – Localização adequada de um aterro controlado. ....	35
Figura 4 – A construção de aterro controlado pelo método da rampa e vala, respectivamente.....	36
Figura 5 – Localização adequada de um aterro sanitário. ....	36
Figura 6 – Esquema de um aterro sanitário, desde a construção, a operação e o fechamento. ....	38
Figura 7 – Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, cercado por vegetação nativa. ....	39
Figura 8 – Lagoa de chorume e tubo de drenagem vertical para gases, respectivamente, do aterro sanitário de Cachoeira Paulista. ....	40
Figura 9 – Representação da gestão de resíduos conforme a prioridade obrigatória.....	41
Figura 10 – Variação dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica. ....	47
Figura 11 – Etapas do processo simplificado de fosfatização.....	66
Figura 12 – Esquema característico de uma lagoa anaeróbia. ....	72
Figura 13 – Esquema característico de uma lagoa facultativa. ....	72
Figura 14 – Esquema característico de uma lagoa de maturação. ....	73
Figura 15 – Espectrômetro de absorção atômica (EAA), utilizado na determinação dos metais.....	93
Figura 16 – Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), para determinação de metais e fósforo. ....	94
Figura 17 – Vista do sistema do <i>Shear Gas</i> (sistema de gás perpendicular) no ICP OES. ....	95
Figura 18 – Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO, construído no LOM (departamento de Engenharia de Materiais).....	96
Figura 19 – Analisador de carbono total, para determinação da concentração de carbono. ....	99

Figura 20 – Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de O <sub>2</sub> e potência do ozonizador: (A) antes da aferição, com solução levemente amarela e (B) após 15 minutos de reação, com solução amarela intensa ou castanha. ....	105
Figura 21 – Esquemática e explicação do reator de borossilicato utilizado no processo oxidativo avançado. ....	108
Figura 22 – Aspecto do resíduo de borra de fosfato e após repouso com decantação rápida. ....	123
Figura 23 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT. ....	128
Figura 24 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO. ....	129
Figura 25 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de N-NH <sub>3</sub> . ....	129
Figura 26 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de N-org. ....	130
Figura 27 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de fenol. ....	130
Figura 28 – Gráficos residuais para a redução percentual de COT. ....	132
Figura 29 – Gráficos residuais para a redução percentual de DQO. ....	132
Figura 30 – Gráficos residuais para a redução percentual de N-NH <sub>3</sub> . ....	133
Figura 31 – Gráficos residuais para a redução percentual de N-org. ....	133
Figura 32 – Gráficos residuais para a redução percentual de fenol. ....	134
Figura 33 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C). ....	135
Figura 34 – Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C). ....	135
Figura 35 – Gráfico de efeito para a variável resposta de N-NH <sub>3</sub> para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C). ....	136
Figura 36 – Gráfico de efeito para a variável resposta de N-org para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C). ....	136
Figura 37 – Gráfico de efeito para a variável resposta de fenol para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C). ....	136
Figura 38 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e a borra. ....	141
Figura 39 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo. ....	141

Figura 40 – Gráfico de contorno de COT em relação a borra e ao tempo. ....	141
Figura 41 – Gráfico de contorno de DQO em relação ao pH e a borra. ....	142
Figura 42 – Gráfico de contorno de DQO em relação ao pH e ao tempo. ....	142
Figura 43 – Gráfico de contorno de DQO em relação a borra e ao tempo. ....	142
Figura 44 – Desprotonação do fosfato em função do pH e os pontos de equivalência da titulação do ácido fosfórico pelo hidróxido de sódio. ....	148
Figura 45 – Perfil de solubilidade do fosfato no filtrado na faixa de pH de 7 a 14 com ácido sulfúrico. ....	149
Figura 46 – Perfil de solubilidade do fosfato no filtrado na faixa de pH de 7 a 14 com ácido clorídrico. ....	150
Figura 47 – Aspectos da borra em pó com digestão: a) ácido sulfúrico e b) ácido clorídrico. Aspectos da solução alcalina em pH 12 de fosfato, após digestão: c) ácido sulfúrico e d) ácido clorídrico. ....	153
Figura 48 – Probabilidade normal para a redução %COT com borra em pó (ácido sulfúrico). ....	158
Figura 49 – Gráficos residuais para a redução %COT com borra em pó (ácido sulfúrico). ....	159
Figura 50 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido sulfúrico). ....	159
Figura 51 – Gráfico de interações dos efeitos para variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido sulfúrico). ....	160
Figura 52 – Análise de Pareto para a variável resposta de % COT. ....	161
Figura 53 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao pH. ....	162
Figura 54 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao tempo. ....	163
Figura 55 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo. ....	163
Figura 56 – Probabilidade normal para redução %COT com borra em pó (ácido clorídrico). ....	165
Figura 57 – Gráficos residuais para a redução %COT com borra em pó (ácido clorídrico). ....	165

Figura 58 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido clorídrico).....	166
Figura 59 – Gráfico de interações dos efeitos variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido clorídrico).....	166
Figura 60 – Análise de Pareto para a variável resposta de % COT.....	168
Figura 61 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao pH. ....	169
Figura 62 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao tempo.....	170
Figura 63 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo. ....	170
Figura 64 – Teste de biodegradabilidade com o chorume in natura e os tratados 1S e 1C em equipamento de DBO manométrico. ....	174
Figura 65 – Teste de biodegradabilidade com o chorume in natura e os tratados 1S e 1C em equipamento de DBO manométrico e o perfil teórico de DBO <sub>20</sub> . ....	175
Figura 66 – Aspecto comparativo dos efluentes: a) chorume bruto (marrom escuro intenso); b) tratado 1S (marrom claro); c) tratado 1S com ajuste de pH 9 (amarelado); d) tratado 1C (cinzento) e e) tratado 1C com ajuste de pH 9 (amarelo claro). ....	177
Figura 67 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> . ....	181
Figura 68 – Análise de Pareto para a formação da estruvita, após ozonização catalítica.....	181
Figura 69 – Gráfico de interação entre tempo de reação (A) e velocidade de agitação (B).....	182
Figura 70 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita .....	182
Figura 71 – Aspecto da solução alcalina de fosfato produzida com: a) ácido sulfúrico; b) ácido sulfúrico ajustado pH para 5; c) ácido clorídrico e d) ácido clorídrico ajustado pH para 5.....	183
Figura 72 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	185
Figura 73 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH <sub>3</sub> .....	185

Figura 74 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	186
Figura 75 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita. .....	186
Figura 76 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	188
Figura 77 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH <sub>3</sub> .....	188
Figura 78 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	189
Figura 79 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita .....	189
Figura 80 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	191
Figura 81 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH <sub>3</sub> .....	191
Figura 82 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	192
Figura 83 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita .....	192
Figura 84 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	194
Figura 85 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH <sub>3</sub> .....	194
Figura 86 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH <sub>3</sub> .....	195
Figura 87 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita .....	195
Figura 88 – Aspecto das estruvitas obtidas. Ajuste pH 9 e 10 minutos: a) 4EC; b) 4ECA; c) 4ES e d) 4ESA. Ajuste pH 9 e 20 minutos: e) 2EC; f) 2ECA; g) 2ES e h) 2ESA. Ajuste pH 10,5 e 15 minutos: i) 5EC; j) 5ECA; k) 5ES; l) 5ESA. Ajuste pH 12 e 20 minutos: m) 1EC; n) 1ECA; o) 1ES e p) 1ESA. Ajuste pH 12 e 10 minutos: q) 3EC; r) 3ECA; s) 3ES e t) 3ESA. ....	198

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Panorama da disposição dos resíduos sólidos de 1989 a 2008. ....	41
Tabela 2 – Composição material nos resíduos sólidos do Brasil em 2011 e 2012. .....	42
Tabela 3 – Presença de coleta seletiva nos municípios brasileiros de 2011 a 2014. .....	42
Tabela 4 – Quantidade de municípios por tipo de destinação adotada em 2014.	42
Tabela 5 – Quantidade diária de lixo coletado e local de disposição para as regiões e os estados do Brasil em 2014. ....	43
Tabela 6 – Características de alguns ácidos voláteis. ....	53
Tabela 7 – Composição elementar dos ácidos húmicos e fúlvicos. ....	54
Tabela 8 – Diversas formas do nitrogênio e os estados de oxidação .....	54
Tabela 9 – Condições experimentais para determinação da sequência de alimentação de reagentes para formação de estruvita. ....	64
Tabela 10 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	109
Tabela 11 – Matriz experimental exploratória fatorial fracionada $2^{3-1}$ , com ponto central, em duplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea. ....	110
Tabela 12 – Experimentos propostos para avaliação da atuação catalítica do $Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ e $Mn^{2+}$ e da interferência do $PO_4^{3-}$ . ....	111
Tabela 13 – Experimentos para digestão ácida da borra de fosfato por 1 hora e ajuste do pH. ....	111
Tabela 14 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	114
Tabela 15 – Matriz experimental exploratória fatorial completa $2^3$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea. ....	115
Tabela 16 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	116
Tabela 17 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita .....	116
Tabela 18 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.	117
Tabela 19 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de precipitação da estruvita. ....	117
Tabela 20 – Condições experimentais para investigação do pH da estruvita .....	118



Tabela 21 – Caracterização do chorume do aterro de Cachoeira Paulista. ....	120
Tabela 22 – Caracterização dos elementos metálicos no chorume de Cachoeira Paulista. ....	122
Tabela 23 – Caracterização preliminar da borra de fosfato para investigação de fosfato e íons metálicos, através de método colorimétrico UV-Visível e espectrômetro de absorção atômica, respectivamente (n=3) .....	123
Tabela 24 – Determinação da massa de borra, massa de borra adotada, a concentração de ferro e da quantidade de fosfato em massa esperada no sistema. ....	125
Tabela 25 – Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental, com as novas faixas de trabalho para pH.....	126
Tabela 26 – Resultados da matriz fatorial fracionada em termos de redução percentual nos parâmetros de COT, DQO, N-NH <sub>3</sub> , N-org e fenol. ....	127
Tabela 27 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT. ....	137
Tabela 28 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta DQO.....	137
Tabela 29 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta N-NH <sub>3</sub> .....	137
Tabela 30 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta N-org.....	137
Tabela 31 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta fenol. ....	138
Tabela 32 – Ajuste do modelo fatorial para as diversas variáveis respostas. ....	138
Tabela 33 – Análise de variância para a variável resposta de COT.....	139
Tabela 34 – Análise de variância para a variável resposta de DQO. ....	139
Tabela 35 – Análise de variância para a variável resposta de N-NH <sub>3</sub> .....	139
Tabela 36 – Análise de variância para a variável resposta de N-org. ....	140
Tabela 37 – Análise de variância para a variável resposta de fenol. ....	140
Tabela 38 – Caracterização do resíduo de borra de fosfato por ICP OES.....	144
Tabela 39 – Cálculo estimado da concentração de ferro, zinco e manganês e da massa de fosfato no planejamento exploratório preliminar. ....	145
Tabela 40 – Avaliação da atuação catalítica do Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> e Mn <sup>2+</sup> e da interferência do PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	146
Tabela 41 – Solubilidade do fosfato na precipitação química de 10 g da borra digerida em ácido. ....	148
Tabela 42 – Solubilidade do zinco na precipitação química de 10 g da borra digerida em ácido.....	151

Tabela 43 – Avaliação de solubilidade do ferro, fosfato e zinco em pH 12 e 14 em um processo de 2,5 e 5,0 vezes mais concentrado que a primeira avaliação de extração. ....	152
Tabela 44 – Caracterização da borra em pó e da solução alcalina de fosfato, com digestão a partir de ácido sulfúrico e de ácido clorídrico.....	154
Tabela 45 – Comparativo da composição mássica entre a borra de fosfato e a borra em pó, com preparo a partir de ácido sulfúrico e de ácido clorídrico.....	154
Tabela 46 – Extração percentual de cada espécie presente na massa total de borra de fosfato (usada para a etapa de digestão) para a borra em pó. ....	155
Tabela 47 – Quantidade de borra em pó (sulfúrico) usada e as respectivas concentrações da borra e das espécies catalíticas (Fe, Mn e Zn) e do fosfato remanescente introduzidos no sistema. ....	156
Tabela 48 – Quantidade de borra em pó (clorídrico) usada e as respectivas concentrações da borra e das espécies catalíticas (Fe, Mn e Zn) e do fosfato remanescente introduzidos no sistema. ....	156
Tabela 49 – Matriz experimental exploratória fatorial completa 2 <sup>3</sup> , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea a partir da borra em pó (ácido sulfúrico). ....	157
Tabela 50 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT com uso de borra em pó (ácido sulfúrico).....	160
Tabela 51 – Ajuste do modelo fatorial para a variável resposta de redução % COT. ....	161
Tabela 52 – Análise de variância para a variável resposta de COT com borra em pó (ácido sulfúrico).....	162
Tabela 53 – Matriz experimental exploratória fatorial completa 2 <sup>3</sup> , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea a partir da borra em pó (ácido clorídrico). ....	164
Tabela 54 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT, com uso de com borra em pó (ácido clorídrico).....	167
Tabela 55 – Ajuste do modelo fatorial para a variável resposta de redução % COT. ....	167
Tabela 56 – Análise de variância para a variável resposta de COT, com uso de borra em pó (ácido clorídrico). ....	169

Tabela 57 – Caracterização do chorume do aterro de Cachoeira Paulista e dos tratados dos processos oxidativos avançados utilizando borra em pó (experimentos 1S e 1C). .....	172
Tabela 58 – Caracterização dos metais do chorume do aterro de Cachoeira Paulista e dos tratados dos processos oxidativos avançados utilizando borra em pó (experimentos 1S e 1C). .....	176
Tabela 59 – Aferição do ozonizador, na potência máxima, utilizando bomba de compressão de ar como fonte de oxigênio. ....	178
Tabela 60 – Comparativo entre os planejamentos com borra em pó (sulfúrico e clorídrico) de COT, redução percentual de COT e relação mássica de ozônio por carbono oxidado.....	179
Tabela 61 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita, sendo os fatores A (tempo) e B (velocidade de agitação). ....	180
Tabela 62 – Experimentos para investigação de formação da estruvita nos efluentes tratados.....	184
Tabela 63 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o chorume tratado 1S.....	184
Tabela 64 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1C ....	187
Tabela 65 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1S após ajuste de pH 9.....	190
Tabela 66 – Matriz experimental fatorial completa $2^2$ com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1C após ajuste de pH 9.....	193
Tabela 67 – Condições experimentais para investigação do pH da estruvita .....	196
Tabela 68 – Caracterização da estruvita para P, Fe, Mn, Mg, P e Zn realizada em ICP OES.....	198
Tabela 69 – Comparativo entre a proporção estequiométrica adicionada (prevista) com a quantidade real precipitada (obtida) em cada um dos melhores ensaios.	199
Tabela 70 – Quantidade de reagentes utilizados em cada processo para obtenção de borra em pó e solução alcalina de fosfato.....	200

Tabela 71 – Custos de produção de cada processo para obtenção de borra em pó e solução alcalina de fosfato. ....	200
Tabela 72 – Preço de cada produto obtido e o comparativo entre o sulfato ferroso comercial e cada borra em pó.....	201
Tabela 73 – Definição do preço de cada borra em pó e de cada solução alcalina de fosfato .....	202
Tabela 74 – Potência, tempo de operação e consumo de energia de cada equipamento usado nos tratamentos para cada nível do fator C (tempo).....	202
Tabela 75 – Custo do reagente catalítico do processo oxidativo avançado.....	203
Tabela 76 – Custo do ácido sulfúrico usado no ajuste de pH do processo oxidativo avançado. ....	203
Tabela 77 – Comparativo entre os custos de energia, reagente e total dos planejamentos de borra em pó sulfúrica (S) e clorídrica (C) com as respectivas reduções percentuais de COT. ....	204
Tabela 78 – Especificações de ozonizadores industriais. ....	205
Tabela 79 – Tarifas médias da energia por classe de consumo de 2008 a 2014. ....	205
Tabela 80 – Tarifas médias da energia por tensão de fornecimento de 2008 a 2013.....	206
Tabela 81 – Custo da solução alcalina dos experimentos realizado em 40 mL de chorume tratado sem e com ajuste prévio de pH 9 para precipitação da estruvita .....	208
Tabela 82 – Experimentos para investigação de formação da estruvita nos efluentes tratados.....	209
Tabela 83 – Custo para o tratamento de ozonização catalítica de 1 metro cúbico de chorume. ....	210
Tabela 84 – Custo para a precipitação da estruvita para 1 metro cúbico de chorume tratado. ....	210

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EAA	Espectrômetro de Absorção Atômica
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
APHA	American Public Health Association
ANOVA	Análise de Variância
AVT	Ácidos Voláteis Totais
AWWA	American Water Works Association
CEMPRE	Compromisso Empresarial pela Reciclagem
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio para 5 dias de incubação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente
LOB	Departamento de Básico e de Ciências Ambientais
LOQ	Departamento de Química
LOM	Departamento de Materiais
N-NH <sub>3</sub>	Nitrogênio Amoniacal
N-org	Nitrogênio Orgânico
NTK	Nitrogênio Total de Kjeldhal
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processo Oxidativo Avançado
RSU	Resíduo Sólido Urbano
ST	Sólidos Totais
STS	Sólidos Totais Suspensos
STF	Sólidos Totais Fixos



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
2.1 Resíduos sólidos urbanos.....	28
2.1.1 Classificação quanto à natureza física.....	28
2.1.2 Classificação quanto à composição química.....	29
2.1.3 Classificação quanto ao grau de aproveitamento.....	29
2.1.4 Classificação quanto ao grau de toxicidade e risco à saúde pública.....	29
2.1.5 Classificação quanto à fonte.....	30
2.1.2 Disposição dos resíduos.....	33
2.1.2.1 Incineração.....	33
2.1.2.2 Lixão.....	34
2.1.2.3 Aterro controlado.....	35
2.1.2.4 Aterro sanitário.....	36
2.1.3 Aterro sanitário de Cachoeira Paulista.....	38
2.1.4 Gerenciamento de resíduos sólidos.....	40
2.1.5 Chorume.....	44
2.1.5.1 Fases de decomposição.....	45
2.1.5.2 Composição e características físico-químicas.....	48
2.1.5.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH).....	49
2.1.5.2.2 Demanda química de oxigênio (DQO).....	50
2.1.5.2.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	51
2.1.5.2.4 Carbono orgânico total (COT).....	51
2.1.5.2.5 Ácidos voláteis totais (AVT).....	52
2.1.5.2.6 Ácidos húmicos e fúlvicos.....	53
2.1.5.2.7 Nitrogênio.....	54
2.1.5.2.8 Fósforo.....	55
2.1.5.2.9 Fenol.....	56
2.1.5.2.10 Metais.....	57
2.1.5.2.11 Sólidos.....	58
2.1.5.2.12 Óleos e graxas.....	58
2.1.5.2.13 Surfactantes.....	59
2.2 Tratamentos de chorume.....	59

2.2.1	Tratamentos físico-químicos .....	59
2.2.1.1	Coagulação e floculação .....	59
2.2.1.2	Membranas .....	60
2.2.1.3	Adsorção .....	61
2.2.1.4	Precipitação química .....	62
2.2.1.4.1	Resíduos industriais .....	65
2.2.1.5	Arraste com ar .....	68
2.2.1.6	Evaporação .....	69
2.2.2	Tratamentos biológicos .....	69
2.2.2.1	Recirculação de chorume no aterro .....	69
2.2.2.2	Lodos ativados .....	70
2.2.2.3	Filtros .....	70
2.2.2.4	Lagoas de estabilização .....	71
2.2.3	Processos Oxidativos Avançados .....	74
2.2.3.1	Sistema homogêneo .....	76
2.2.3.1.1	Processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	76
2.2.3.1.2	Processos Fenton .....	77
2.2.3.1.3	Processos foto-Fenton .....	79
2.2.3.1.4	Ozonização .....	81
2.2.3.1.4.1	Processos O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	83
2.2.3.1.4.2	Ozonização catalítica .....	83
2.2.3.2	Sistema heterogêneo .....	86
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>89</b>
3.1	Principal .....	89
3.2	Específicos.....	89
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>90</b>
4.1	Amostragem e preservação .....	90
4.2	Reagentes.....	90
4.3	Equipamentos .....	92
4.3.1	Análise de metais .....	93
4.4	Metodologias Analíticas .....	95
4.4.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO) [SM 5220 D].....	96
4.4.2	Demanda Biológica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> ) [SM 5210 B].....	96
4.4.3	Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico [Cetesb L5.136] .....	97



4.4.4	Determinação de fósforo [SM 4500-P C].....	98
4.4.5	Determinação de fenol .....	98
4.4.5	Determinação de carbono orgânico total (COT).....	98
4.4.6	Determinação de metais [SM 3000] .....	100
4.4.7	Determinação de sólidos [SM 2540 A e SM 2540 E] .....	101
4.4.7.1	Sólidos totais (ST) .....	101
4.4.7.2	Sólidos totais fixos (STF) .....	101
4.4.7.3	Sólidos totais voláteis (STV) .....	102
4.4.8	Determinação de turbidez [SM 2130 D] .....	102
4.4.9	Determinação de cor [SM 2120 C] .....	103
4.4.10	Determinação de óleos e graxas [SM 5520] .....	103
4.4.11	Determinação de surfactantes (detergente) [SM 5540 C] .....	104
4.4.12	Aferição do ozonizador.....	104
4.4.12.1	Quantificação da concentração de O <sub>3</sub> .....	105
4.5	Ozonização catalítica: reator e método .....	107
4.6	Planejamento experimental.....	109
4.6.1	Delineamento exploratório fatorial fracionado 2 <sup>3-1</sup> com ponto central utilizando borra de fosfato .....	109
4.6.2	Influência do íon fosfato no POA.....	110
4.6.3	Desenvolvimento de extração do íon fosfato .....	111
4.6.4	Aplicação na borra de fosfato.....	112
4.6.5	Planejamento exploratório fatorial completo 2 <sup>3</sup> com ponto central utilizando a borra em pó.....	113
4.6.6	Definição das variáveis tempo e agitação da precipitação da estruvita com o planejamento de experimentos .....	115
4.6.7	Precipitação da estruvita utilizando as variáveis pH e tempo agitação com o planejamento de experimentos fatorial completo 2 <sup>2</sup> com ponto central .....	117
4.6.8	Avaliação da variável pH na precipitação da estruvita .....	118
4.7	Análise de custo de bancada .....	119
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>120</b>
5.1	Caracterização físico-química do chorume de Cachoeira Paulista .....	120
5.2	Caracterização preliminar do resíduo de borra de fosfato .....	123
5.3	Cálculo da quantidade de fosfato e de óxido de magnésio .....	124
5.4	Cálculo da quantidade de borra para o processo catalítico.....	125

5.5 Avaliação da borra de fosfato no delineamento exploratório fatorial fracionado $2^{3-1}$ com ponto central .....	126
5.5.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório .....	128
5.5.2 Gráficos residuais do delineamento exploratório .....	131
5.5.3 Efeitos do delineamento exploratório .....	134
5.5.4 Ajuste fatorial do delineamento exploratório .....	136
5.5.5 Análise de variância (ANOVA) do delineamento exploratório .....	138
5.5.6 Superfície de contorno do delineamento exploratório .....	140
5.5.7 Interpretação do delineamento exploratório $2^{3-1}$ com ponto central .....	143
5.5.8 Investigação da interferência do íon fosfato.....	146
5.6 Desenvolvimento de metodologia para extração do íon fosfato dos íons metálicos.....	147
5.7 Caracterização dos reagentes preparado de borra de fosfato a partir da aplicação da metodologia extrativa .....	153
5.8 Borra em pó no planejamento fatorial completo $2^3$ com ponto central .....	155
5.8.1 Condições experimentais (níveis) .....	155
5.8.2 Borra em pó (ácido sulfúrico) .....	156
5.8.3 Borra em pó (ácido clorídrico) .....	164
5.8.4 Interpretação, comparativo e caracterização da borra em pó no planejamento $2^3$ com ponto central.....	171
5.8.5 Dosagem do ozonizador .....	178
5.8.6 Eficiência do processo de ozonização .....	178
5.9 Avaliação na Precipitação da estruvita após a ozonização catalítica do chorume .....	179
5.9.1 Planejamento experimental com as variáveis tempo e agitação.....	180
5.9.2 Planejamento experimental com as variáveis pH e quantidade de extrato, após a ozonização catalítica .....	183
5.9.2.1 Condições experimentais .....	183
5.9.2.2 Avaliação dos planejamentos de experimentos .....	184
5.9.2.2.1 Chorume tratado (1S) com a solução alcalina de fosfato (sulfúrica) ....	184
5.9.2.2.2 Chorume tratado (1C) com a solução alcalina de fosfato (clorídrica)...	187
5.9.2.2.3 Chorume tratado (1S) após ajuste de pH 9 com a solução alcalina de fosfato (sulfúrica).....	190

5.9.2.2.4 Chorume tratado (1C) após ajuste de pH 9 com a solução alcalina de fosfato (clorídrica) .....	193
5.9.2.3 Avaliação da precipitação da estruvita em função do pH e utilizando-se reagentes com graus analíticos .....	196
5.9.2.4 Caracterização da estruvita obtida .....	197
5.10 Análise de custo de bancada .....	200
5.10.1 Borra em pó e solução alcalina de fosfato .....	200
5.10.2 Equipamentos .....	202
5.10.3 Processo Oxidativo Avançado com borra em pó .....	203
5.10.4 Estruvita .....	208
5.11 Cálculo do balanço de massa e energia .....	209
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>212</b>
<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>214</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>215</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>231</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>233</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>236</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>239</b>
<b>ANEXO E.....</b>	<b>243</b>
<b>ANEXO F.....</b>	<b>247</b>
<b>ANEXO G.....</b>	<b>250</b>



## 1 INTRODUÇÃO

No passado, a geração de rejeitos pela ação antropogênica era menor e constituíam-se, principalmente, de origem orgânica, no qual o processo de decomposição natural é mais favorável e de fácil assimilação à natureza. Na sociedade moderna, o crescimento populacional e os excessivos bens de consumo disponíveis no mercado, associado a uma constante mudança de hábitos, favoreceram o aumento da diversidade e da quantidade dos resíduos gerados, tornando-se responsáveis pelos grandes passivos ambiental e social.

Uma das grandes dificuldades sociais consiste no descarte incorreto ou ainda do depósito de lixo em terrenos ou locais inadequados, ocasionando problemas de saúde pela proliferação de insetos e, ao meio ambiente, pelo risco de contaminação atmosférica, aquática e terrestre. Quando os resíduos são dispostos em aterros ou lixões, processos químicos, físicos e biológicos realizam a decomposição da matéria orgânica presente e dá origem a líquidos e gases. Este líquido de cor escura contém compostos orgânicos recalcitrantes e xenobióticos, ou seja, apresentam elevada toxicidade e difícil degradabilidade (PACHECO, 2004).

As condições climáticas, a técnica de disposição e a região na qual o lixo foi produzido influenciam as características, a composição e a maior ou menor presença de contaminantes do lixiviado (TELLES, 2010). Tais variabilidades dificultam a padronização de um tratamento. Os processos convencionais de tratamento, sejam físico-químicos ou biológicos, não proporciona a devida eficiência de degradação desse passivo.

Após a aprovação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) em 2010, legislação que proíbe os lixões a partir de 2014, para garantir o cumprimento desse aumento na rigidez da fiscalização ambiental e as alterações legislativas, torna-se necessário e imprescindível tratamentos eficientes e adequados para atender a tais requisitos. Nesta perspectiva, surgiram os processos oxidativos avançados, através do uso de ozônio e radicais hidroxila, como uma alternativa para oxidação de compostos recalcitrantes e de alto teor poluente ao promover uma completa mineralização ou uma degradação parcial do efluente tratado com a possibilidade de elevar a biodegradabilidade.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Resíduos sólidos urbanos**

Os resíduos sólidos são gerados através da obtenção de matérias-primas, refinamento, processos produtivos e o descarte depois de consumido. Assim os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) são provenientes da atividade antropogênica (doméstica, comercial, industrial ou de saúde) e ainda da natureza como terra, pedra, areia, galhos e folhas.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define os resíduos sólidos urbanos através da norma 10004:2004 NBR como:

Aqueles resíduos nos estados sólido e semissólido, 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, àqueles 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 isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (ABNT, 2004).

Os fatores sociais, econômicos, culturais, educacionais, tecnológicos, geográficos, climáticos e legislativos de uma dada região influenciam diretamente na quantidade, na diversidade de materiais e na composição química dos resíduos. Portanto, as características físicas, químicas e biológicas variam conforme a sociedade local. Dependendo da disposição final utilizada, tais características são alteradas e, assim, pode intensificar o risco à saúde e ao meio ambiente (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

#### **2.1.1 Classificação quanto à natureza física**

Podem ser secos ou úmidos. Estes são constituídos principalmente por restos oriundos de preparos alimentícios, frações residuais de alimentos naturais, como folhas, cascas e sementes, restos de alimentos industrializados e outros.

Enquanto, os secos são constituídos principalmente por embalagens fabricadas a partir de plásticos, papéis, vidros e metais diversos, e a presença de produtos compostos tais como as embalagens Tetra Pak e outros. Há predominância de produtos fabricados com papéis (39%) e plásticos (22%), conforme levantamento realizado pelo Compromisso Empresarial pela Reciclagem (CEMPRE), segundo D’Almeida e Vilhena (2000).

### **2.1.2 Classificação quanto à composição química**

A composição química do resíduo pode ser orgânica ou inorgânica. A primeira trata-se do material de origem biológica, composto por restos de alimentos e bebidas, plantas, animais mortos e ainda papéis molhados. Já a segunda é composta por papéis secos, plásticos, vidros e metais.

### **2.1.3 Classificação quanto ao grau de aproveitamento**

O reaproveitamento pode ser reciclável ou reutilizável. Os recicláveis referem-se à capacidade dos resíduos serem recuperados, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, através de processos de transformação pela alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas. Diferentemente, os reutilizáveis sem qualquer modificação física ou química, ou seja, dar uma nova utilidade ao que foi descartado e está disponível (D’ALMEIDA; VILHENA, 2000).

### **2.1.4 Classificação quanto ao grau de toxicidade e risco à saúde pública**

São divididos em perigosos e não perigosos (não inertes e inertes), conforme a norma a NBR 10.004 (ABNT, 2004). Os de resíduos de Classe I

(Perigosos) em função de suas características intrínsecas de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde pública através do aumento da mortalidade ou da morbidade, ou ainda provocam efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Os de Classe II A (Não Inertes) são os resíduos que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente, não se enquadrando nas classificações de resíduos Classe I ou Classe II B, ou seja, um comportamento intermediário com possível contaminação.

Os de Classe II B (Inertes) não oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente, e que, quando amostrados de forma representativa, segundo a norma NBR 10.007, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, a temperatura ambiente, conforme teste de solubilização segundo a norma NBR 10.006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

### 2.1.5 Classificação quanto à fonte

**Resíduos Sólidos Domiciliares (RSD):** provenientes de atividades domésticas, institucionais, comerciais (como restaurantes, supermercados, hotéis e dentre outros) e ainda industrial (por setores administrativos e refeitórios). Composto por resíduos de alimentos, de plásticos, vidros, metais, papéis, dentre outros. Ainda estão presentes resíduos inservíveis de atividades de higienização (como papéis higiênico, cotonetes) ou de consumo (como tocos de cigarro, papelões contaminados com óleos, fotos).

**Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE):** além de resíduos especiais (consumo de pilhas, baterias, pneus, lâmpadas fluorescentes, dentre outros) e eletrônicos (descarte de celulares, computadores, *gadgets*, aparelhos eletrônicos e eletrodomésticos em geral).



**Resíduos Sólidos Públicos (RSP):** através dos serviços municipais, resultantes de podas e manutenção de ruas, jardins, praças e parques, bem como a limpeza de vias, raspagem e remoção de terra e areias de logradouro; limpeza sistemas de drenagem, tais como bocas de lobo e correlatos; resíduos de feira e eventos abertos ao público. Composto em geral por folhagem, galhos, pedra, areia, terra, restos de comida e de animais mortos, além de descartes inadequados de papéis, embalagens plásticas e metais, vidros, entulho e bens considerados inservíveis (BRASIL, 2007).

**Resíduos da Construção e de Demolição (RCD):** chamados de entulhos, que são os restos obtidos das obras civis e representam uma elevada quantidade de geração de resíduos. Predominam materiais de alvenarias, argamassas, concretos e asfalto, e também por terra, designados por Classe A e representam cerca de 80% dos resíduos totais. Outros materiais constituintes como gesso, madeira, vidros, plásticos, papéis e metais, designados por Classe B e correspondem a cerca 20%, sendo que metade refere-se à madeira. O restante dos resíduos, potencialmente perigosos, constituem-se por óleos, graxas, impermeabilizantes, solventes, tintas e baterias de ferramentas (BRASIL, 2012).

**Resíduos de Serviço de Saúde (RSS):** compreende os resíduos gerados por hospitais, clínicas, laboratórios, farmácias, núcleos de saúde, ambulatórios e estão divididos em 5 Grupos (A, B, C, D e E) estão descritos abaixo. Os estabelecimentos de saúde observaram que 25% corresponde aos Grupos A, B, C e E, enquanto os demais 75% para o Grupo D, que se enquadram nos resíduos domiciliares conforme (BRASIL, 2012).

**Grupo A (Biológicos)** – são potencialmente infectantes e compostos por produtos biológicos (mistura de micro-organismos e meio de cultura inoculado provenientes de laboratório clínico ou de pesquisa, vacina vencida ou inutilizada, filtro de gases de áreas contaminadas por agentes infectantes e dentre outros), hemoderivados (bolsas de sangue, soro, plasma, sangue com sorologia positiva ou prazo de validade vencido e outros subprodutos) e cirúrgicos (tecidos, órgãos, fetos, peças anatômicas, sangue e líquidos orgânicos da cirurgia, necropsia, dentre outros).

**Grupo B (Químicos)** – são produtos farmacêuticos (como medicamento vencido, contaminado, interditado ou não utilizado), de higienização (desinfetantes e saneantes em geral), efluente processador de imagens (reveladores e fixadores), efluentes de equipamentos automatizados e

demais produtos perigosos por serem resíduos tóxicos, corrosivos, inflamáveis, explosivos, reativos, genotóxicos ou mutagênicos.

**Grupo C (Rejeitos Radioativos)** – referentes aos materiais radioativos ou contaminados com radionuclídeos, proveniente de laboratório de análises clínicas, serviços de medicina nuclear e radioterapia.

**Grupo D (Resíduos Comuns)** – são aqueles que possuem semelhança aos resíduos domésticos, por não oferecem risco adicional à saúde pública, tais como sobras de alimentos, resto alimentar, resíduos de varrição e podas, resíduos de gesso, além de papéis higiênicos, fraldas, absorventes, peças descartáveis de vestuário, dentre outros.

**Grupo E (Perfuroco)** – compõem os resíduos extremamente infectantes como agulhas, brocas, ampolas, pipetas, lâminas de bisturi, lâminas de barbear, vidros e dentre outros similares.

**Resíduos Sólidos Industriais (RSI):** originados nas atividades industriais, são resíduos variados com características diversificadas, pois dependem do tipo de produto manufaturado, tais como indústrias de preparação de e de fabricação de artefatos de couros, fabricação de coque, refino de petróleo, elaboração de combustíveis nucleares e produção de álcool, fabricação de produtos químicos; metalurgia básica; fabricação de produtos de metal; fabricação de máquinas e equipamentos; fabricação e montagem de veículos automotivos, reboques e carrocerias; fabricação de outros meios de transporte (BRASIL, 2002)

**Resíduos Sólidos Agrícola (RSA):** constituído por compostos orgânicos pelos resíduos de culturas em geral, duradouras (café, banana, laranja, coco, etc) ou temporárias (cana, soja, milho, mandioca, feijão, etc); e ainda resíduos provenientes das criações de animais (bovinos, equinos, caprinos, ovinos, suínos, aves e outros) e atividades do abatedouro. Há também inorgânicos através dos químicos perigosos nos restos de embalagens impregnados com pesticidas e fertilizantes (BRASIL, 2012).

**Resíduos Sólidos de Transporte (RST):** resultante das atividades de transporte em geral, tais como aquaviários, aéreos, rodoferroviários ou ferroviários, tanto nos terminais quanto dentro dos veículos, decorrentes do consumo dos passageiros, periculosidade no risco de transmissão de doenças, através de cargas eventualmente contaminadas. Composto por resíduos orgânicos provenientes de refeitório e serviços de bordo, sucatas e embalagens em geral, material

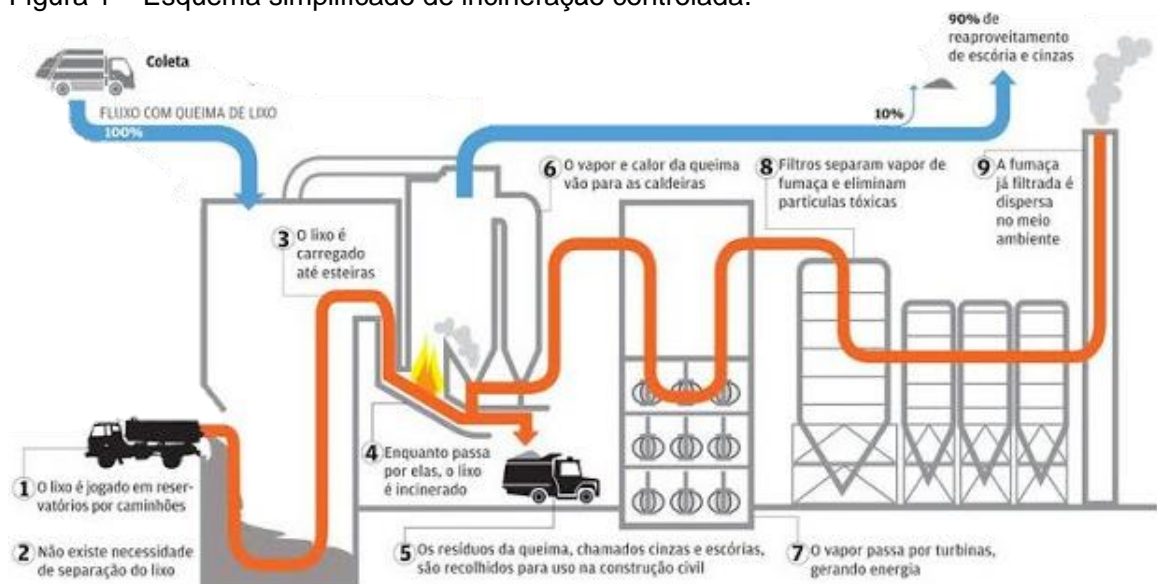
administrativo, resíduos infectantes, resíduos químicos, resíduos contaminados de óleo e de manutenção dos meios de transporte (BRASIL, 2012).

## 2.1.2 Disposição dos resíduos

### 2.1.2.1 Incineração

A incineração do resíduo é a decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de reduzir o volume, a toxicidade ou ainda degradá-lo completamente. Esta disposição, quando realizada de forma adequada, consiste em um processo de combustão controlada acima de 900 °C, para transformar resíduos sólidos combustíveis em dióxido de carbono, outros gases e água, o que reduz significativamente o volume e peso iniciais (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003). A incineração produz cerca de 10% do volume inicial na forma de resíduo inerte o qual, de acordo com as características apresentadas, poderá ser disposto em aterros sanitários ou até mesmo serem reciclados (D'ÁLMEIDA; VILHENA, 2000). A Figura 1 apresenta um esquema simplificado de incineração controlada.

Figura 1 – Esquema simplificado de incineração controlada.



Fonte: EMAE (2014).

As desvantagens do processo são o elevado custo de instalação, operação, e a necessidade de mão-de-obra qualificada, a fim de garantir a qualidade e a segurança da operação (HINSHAW; TRENHOLM, 2001). Em geral, obrigatoriamente, apenas resíduos hospitalares devem ser incinerados.

### 2.1.2.2 Lixão

O lixão ou vazadouro a céu aberto constitui em um local para depósito de lixo bruto sobre o terreno a céu aberto, sem qualquer medida de controle ou técnica especializada, sobre o tipo, o volume e a periculosidade dos resíduos presentes. Não há compactação para minimizar o volume, não há cobertura e não há controle de entrada de pessoas ou animais. Conseqüentemente, promove à proliferação de vetores, incêndios espontâneos ou provocados, a geração de odores e gases poluentes, a contaminação do solo e dos mananciais pelo lixiviado produzido, por infiltração ou arraste pluvial, proveniente da decomposição da matéria orgânica (NAGALI, 2005). A Figura 2 apresenta as características generalizadas de um lixão.

Figura 2 – Esquema genérico de um lixão e os impactos ambientais.



Fonte: FEAM (2010).

### 2.1.2.3 Aterro controlado

O aterro controlado diferencia-se do lixão, principalmente, por cobrir os resíduos depositados, diariamente, ao final de cada jornada, com uma camada inerte, como terra e grama, para minimizar os riscos à saúde. Apesar de possuir alguns mecanismos de controle de pessoas e animais, de entrada de lixo bruto e sua compactação, no entanto, não possui sistemas adequados para impermeabilização do solo, o que proporciona a poluição localizada ao solo e aos lençóis freáticos. Além da falta de sistemas para dispersão de gases, que podem ocorrer explosões devido aos bolsões de gases (REGO et al., 2002).

Os aterros controlados devem estar situados a uma distância de no mínimo 500 m da região urbana, de 300 m de cursos de água e 100 m de rodovias, conforme a Figura 3. Esta disposição é apenas paliativa, já que é satisfatória comparada ao lixão, mas não adequada e ecológica (OBLADEN, 2004).

Figura 3 – Localização adequada de um aterro controlado.

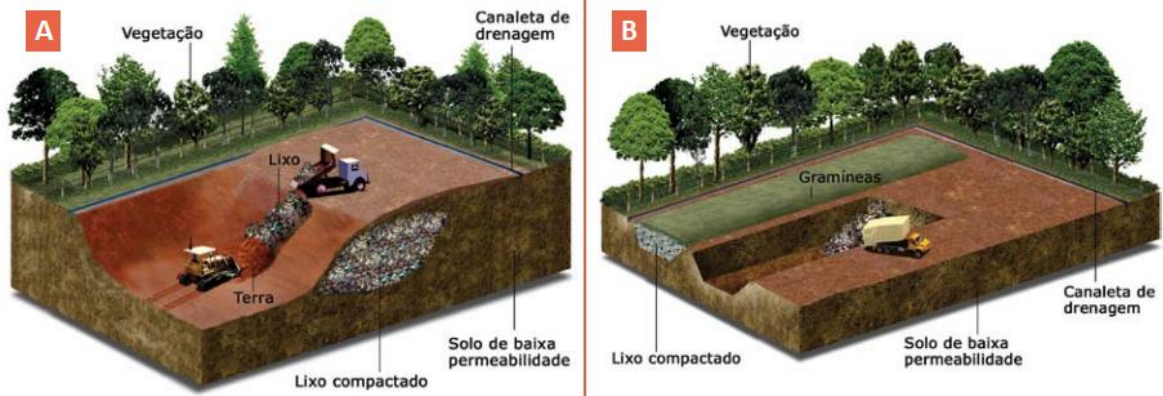


Fonte: FEAM (2010).

A construção de um aterro pode ser efetuada através do método de vala ou de rampa. O primeiro corresponde à técnica mais apropriada para terrenos que sejam planos ou pouco inclinados, e onde o lençol freático esteja situado a uma profundidade maior em relação à superfície. O segundo é indicado quando a área a ser aterrada é plana, seca e com um tipo de solo adequado para servir de cobertura, porém a permeabilidade do solo e a profundidade do lençol freático

determinam a aplicação ou não desta técnica. Os tipos estão representados na Figura 4 (FEAM, 2010).

Figura 4 – A construção de aterro controlado pelo método da rampa e vala, respectivamente.



Fonte: Adaptado de FEAM (2010).

A partir de 2010, com a PNRS, também definiu-se novos regulamentos para adequação da atividade dos aterros, sendo obrigatório a impermeabilização de todo o empreendimento.

#### 2.1.2.4 Aterro sanitário

Os aterros sanitários correspondem à disposição mais adequada, já que utiliza princípios de engenharia e de normas operacionais para confinar resíduos sólidos de modo seguro, quanto à poluição e à saúde pública (REGO et al., 2002). Assim como o aterro controlado deve estar situado a 500 m da região urbana, 300 m de mananciais e 100 m de rodovias, conforme a Figura 5 (OBLADEN, 2004)

Figura 5 – Localização adequada de um aterro sanitário.



Fonte: FEAM (2010).

A implantação de um aterro possui etapas e a principal dificuldade é a escolha o local, pois é preciso apresentar um estudo de impacto ambiental relacionado ao terreno para evitar solos permeáveis ou próximos de lençóis freáticos, e ainda os controles de odores e gases. Além disso, é preciso obter licenciamento para o depósito de lixo, já inseridas no projeto de instalação.

O aterro deve ter vida útil de pelo menos 10 anos e ainda atender requisitos, por exemplo, de como ele será fechado e reintegrado à paisagem, na qual há uma audiência pública para ouvir a população nos arredores do terreno escolhido (FERREIRA, 2010). Esse processo de implantação demora anos, somente então começa, de fato, a construção de um aterro sanitário. A maioria dos aterros é municipal, mas a operação é realizada por empresas concessionárias e, em geral, também são responsáveis pela coleta de lixo na cidade. Lixo industrial e hospitalar é depositado em aterros específicos, cujo processo de instalação e operação é ainda mais complexo (MIZUTA, 2007).

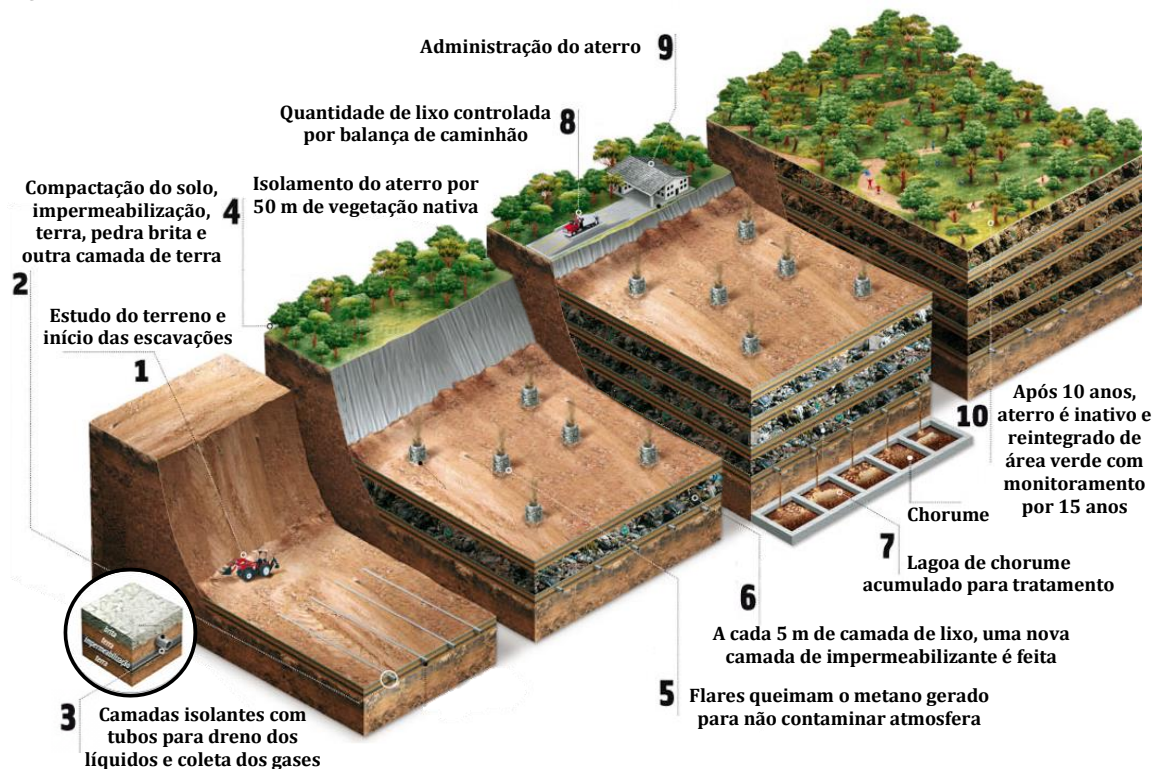
A construção de um aterro inicia-se primeiro com a perfuração do solo, para verificar se não é arenoso demais e calcular o limite da escavação, em seguida, atendido os requisitos de proteção de solo e mananciais, tem-se a escavação do terreno. Depois tratores efetuam a terraplangem do local, onde é disposto um material inerte, chamado de manta geodésica (normalmente de polietileno de alta densidade), seguida por uma camada de pedra britada, por onde passam os líquidos e gases liberados pelo lixo. Em geral, a cada 5 metros de lixo uma nova camada de impermeabilizante é feita. Em cidades pequenas, o limite é de três camadas, mas nas metrópoles podem chegar a vinte camadas. Um sistema de tubos drena o líquido até a lagoa de acumulação e a cada 20 metros são dispostas novas calhas, enquanto tubos verticais cheios de furos efetuam a coleta dos gases, que podem ser coletados ou queimados nos flares, para evitar poluição do metano na atmosfera (MIZUTA, 2007).

O líquido gerado no montante de lixo disposto na lagoa é recolhido e transportado em caminhões para uma estação de tratamento de esgoto, como acontece em São Paulo, ou é tratado no próprio aterro e lançado no esgoto. A fim de evitar entrada de pessoas e de lixo clandestinamente no aterro, a área é envolta por cerca viva. Por exemplo, em São Paulo é obrigatório criar um cinturão verde de pelo menos 50 metros de largura ao redor do aterro, com vegetação nativa (MIZUTA, 2007).



A quantidade de lixo depositada é controlada por balanças de veículos pesados, semelhantes das estradas, caminhões coletores como os que vemos nas ruas carregam de 7 a 9 toneladas, mas há carretas capazes de levar até 40 toneladas por viagem. A empresa administradora deve coordenar e monitorar as atividades do aterro, além de avaliar se devem encerrar e encomendar a construção de um novo aterro. Pois quando o aterro esgota sua capacidade, é preciso fechá-lo, sendo a maior parte originam áreas verdes de conservação. Entretanto, como o gás e o percolato continuam sendo gerados por pelo menos 15 anos, não se recomenda que o terreno seja usado para construções. As descrições das etapas de construção do aterro estão na Figura 6 (MIZUTA, 2007).

Figura 6 – Esquema de um aterro sanitário, desde a construção, a operação e o fechamento.



Fonte: Adaptado de MIZUTA (2007).

### 2.1.3 Aterro sanitário de Cachoeira Paulista

O aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista começou as atividades em 16 de junho de 2006 e está localizado na Estrada Municipal de Fiuta, km 4, no



Bairro do Jardim e a Vale Soluções Ambientais (VSA) é a empresa responsável pelo gerenciamento do aterro. Segundo a empresa, foram realizados diversos estudos de geologia, biologia, pluviométricos por cerca de dois anos, o que demonstra o comprometimento na realização de um projeto seguro, confiável e que atenda aos requisitos da lei. O aterro está cercado por uma cobertura de eucaliptos, de acordo com as normas de instalação prevista por lei, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, cercado por vegetação nativa.



Segundo normas da ABNT/NBR 10004 de 2004, a VSA pode receber resíduos de classe II A e classe II B, mas não resíduos de classe I que são aqueles que apresentam risco a saúde pública e ao meio ambiente. O aterro foi planejado para uma capacidade de até 100 toneladas por dia, o que pode gerar uma boa receita mensal para a cidade, além de postos de trabalho. O serviço prestado é através de um sistema de consórcios, que recebe lixo das cidades de Canas, Lorena, Guaratinguetá, Lavrinhas, Cachoeira Paulista, Potim, Queluz, Cunha, Aparecida e estava em negociação para adesão de Bananal, São José de Barreiro, Areias, Silveiras e Cruzeiro.

O chorume é coletado diariamente da lagoa de capacidade máxima de 210 m<sup>3</sup> pela própria empresa VSA-Soluções em caminhões com capacidade de 60 m<sup>3</sup> com destino para a ETE da SAAEG (Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Guaratinguetá) para tratamento biológico com lodo ativado. O aterro possui uma capacidade para 15 células e apesar de 4 já terem sido utilizadas, ainda não há formação significativa de gás metano, por isso os drenos verticais foram

estreitados para que seja possível a detecção do gás quando formado. A Figura 8 apresenta a lagoa de chorume e o tubo de drenagem vertical.

Figura 8 – Lagoa de chorume e tubo de drenagem vertical para gases, respectivamente, do aterro sanitário de Cachoeira Paulista.



Fonte: próprio autor.

#### 2.1.4 Gerenciamento de resíduos sólidos

Segundo o IBGE, em 2010 o Brasil possuía 85% da população concentrada em áreas urbanas. O país apresenta inúmeros problemas sociais urbanos, dentre eles a grande quantidade de lixo e a disposição acentuada erroneamente ou direto para lixões. Em agosto de 2010 ocorreu a aprovação tardia da Lei N° 12.305 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), pois esse projeto legislativo tramitou pelo congresso nacional desde 1991. A lei dispõe sobre a responsabilidade das empresas, do poder público, da população e dos catadores, como membros integrantes de toda a cadeia de reaproveitamento e sustentabilidade de resíduos. Portanto, o poder público é responsável pela elaboração de planos municipais de coleta, como incentivar a criação de cooperativas e oficializar o emprego dos catadores. Enquanto para as empresas, a logística reversa a ser obrigação legal dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de bens e serviços. A lei também dispõe sobre a responsabilidade do cidadão e consumidor para o descarte apropriado de resíduos (BRASIL, 2012).

A lei estabeleceu a diferença entre resíduos e rejeitos. Os resíduos são aqueles que podem ser reaproveitados ou reciclados, enquanto os rejeitos devem ter uma disposição final adequada. A gestão deve obedecer aos princípios fundamentais de não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e, em última estância, a disposição ambiental adequada dos rejeitos, conforme a Figura 9. Por isso, a grande prioridade da lei consistia em encerrar as atividades dos lixões até 2014, e ainda exigir a presença de sistemas de coleta seletiva, de logística reversa e a compostagem de resíduos úmidos.

Figura 9 – Representação da gestão de resíduos conforme a prioridade obrigatória.



Fonte: BRASIL (2010).

Segundo dados do IBGE, em 19 anos o país reduziu em 37,6% o destino dos resíduos para lixões, porém, apenas 27,7% dos municípios pesquisados apresentavam disposição para aterro sanitário, conforme a Tabela 1. Em 2012, apenas a dois anos do prazo de encerramento dos lixões, 3371 municípios não possuem sistemas de coleta adequada. Já o número de municípios com aterro sanitário instalado em 2007 era de 2159 e em 2011 era 2194, e segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), apenas 56% dos 61,9 milhões de tonelada de resíduos foram para aterro sanitário, enquanto 41,9% para locais inadequados (ABRELPE, 2012).

Tabela 1 – Panorama da disposição dos resíduos sólidos de 1989 a 2008.

Ano	Disposição de resíduos (%)		
	Lixão	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 (2010).

Os perfis de composição e de quantidade dos materiais de RSU gerados para os anos de 2011 e 2012 estão na Tabela 2. Enquanto isso a presença da iniciativa de coleta seletiva no país atinge cerca de 65% apenas, conforme a Tabela 3, o que corresponde a 1962 municípios sem este tipo de serviço. A região Centro-Oeste destacou-se, apesar do baixo crescimento de coleta seletiva (ABRELPE, 2015). Apesar de inapropriada, disposição em lixões ainda é comum, em grande parte dos municípios, presente em 28% das cidades do país, conforme Tabela 4. A coleta de resíduos sólidos em 2012 atingiu 56 milhões de toneladas.

Tabela 2 – Composição material nos resíduos sólidos do Brasil em 2011 e 2012.

Material	Participação (%)	Quantidade (t/ano)	
		2011	2012
Metais	2,9	1.610.499	1.640.294
Papel, papelão e tetrapak	13,1	7.275.012	7.409.603
Plástico	13,5	7.497.149	7.635.851
Vidro	2,4	1.332.827	1.357.484
Matéria orgânica	51,4	28.544.702	29.072.794
Outros	16,7	9.274.251	9.445.830
Total	100,0	55.534.440	56.561.856

Fonte: ABRELPE (2012); ABRELPE (2013).

Tabela 3 – Presença de coleta seletiva nos municípios brasileiros de 2011 a 2014.

Regiões e Brasil	Municípios Totais	Municípios com coleta seletiva							
		2011	(%)	2012	(%)	2013	(%)	2014	(%)
Norte	450	209	46,44	213	47,33	223	49,56	239	53,11
Nordeste	1794	651	36,29	678	37,79	725	30,41	767	42,75
Centro-Oeste	467	131	28,05	148	31,69	158	33,83	175	37,47
Sudeste	1668	1336	80,10	1342	80,46	1378	82,61	1418	85,01
Sul	1191	936	78,59	945	79,35	975	81,86	1009	84,72
Brasil	5570	3263	58,58	3326	59,71	3459	62,10	3608	64,78

Fonte: ABRELPE (2012); ABRELPE (2013); ABRELPE (2014); ABRELPE (2015)

Tabela 4 – Quantidade de municípios por tipo de destinação adotada em 2014.

Destinação final	Norte	Nordeste	Centro-oeste	Sudeste	Sul	Brasil
Aterro sanitário	93	455	164	820	704	2236
Aterro controlado	112	505	147	644	367	1775
Lixão	245	834	156	204	120	1559
Total	450	1794	467	1668	1191	5570

Fonte: ABRELPE (2015)

O perfil de distribuição de quantidade diária do lixo coletado no Brasil em 2014, relativo a cada Estado, é apresentado na Tabela 5, o qual pode-se notar que 60% da quantia diária é destinado de forma inadequada.

Tabela 5 – Quantidade diária de lixo coletado e local de disposição para as regiões e os estados do Brasil em 2014.

Grandes Regiões e Unidades de Federação	Quantidade diária de lixo coletado (t/dia)			
	Total	Unidade de destino final do lixo coletado		
		Aterro sanitário	Aterro controlado	Lixão
<b>Norte</b>	<b>12458</b>	<b>4417</b>	<b>3729</b>	<b>4312</b>
Acre	498	265	125	108
Amapá	601	240	186	175
Amazonas	3625	1994	863	768
Pará	5303	1469	1947	1887
Rondônia	1106	83	129	894
Roraima	333	38	112	183
Tocantins	992	328	367	297
<b>Nordeste</b>	<b>43330</b>	<b>15406</b>	<b>14351</b>	<b>13573</b>
Alagoas	2490	102	957	1431
Bahia	11950	3693	4314	3943
Ceará	7588	3407	2285	1896
Maranhão	4284	1379	1466	1439
Paraíba	2989	927	1100	962
Pernambuco	7652	3336	2235	2081
Piauí	2110	1061	540	509
Rio Grande do Norte	2657	744	1010	903
Sergipe	1610	757	444	409
<b>Centro-Oeste</b>	<b>15826</b>	<b>4795</b>	<b>7583</b>	<b>3448</b>
Distrito Federal	4423	1517	2220	686
Goiás	6278	2817	1965	1496
Mato Grosso	2750	1035	475	1240
Mato Grosso do Sul	2375	943	720	712
<b>Sudeste</b>	<b>102572</b>	<b>74486</b>	<b>17759</b>	<b>10327</b>
Espírito Santo	3019	1938	695	386
Minas Gerais	17225	11127	3273	2825
Rio de Janeiro	21518	14719	4669	2130
São Paulo	60810	46702	9122	4986
<b>Sul</b>	<b>21047</b>	<b>14871</b>	<b>3850</b>	<b>2326</b>
Paraná	8262	5800	1628	834
Rio Grande do Sul	8123	5719	1429	975
Santa Catarina	4662	3352	793	517
<b>Brasil</b>	<b>195233</b>	<b>113975</b>	<b>47272</b>	<b>33986</b>

Fonte: Elaborada a partir de dados da ABRELBE (2015).

Segundo dados da Tabela 5 anterior, no país ainda são dispostos 17,4% da quantidade de lixo diária em lixões. As Tabelas 3, 4 e 5 demonstram claramente a falta de postos de coleta seletiva, com expressivos números de lixões e de lixo destinado inapropriadamente. A lei, apesar de aprovada, não dispõe de mecanismos de fiscalização e exigência para alterar o cenário brasileiro. A mudança nos últimos anos foi muito lenta, mesmo após aprovação da lei há 5 anos, sendo que o prazo para extinção dos lixões em 2014 já não foi cumprido.

O cenário brasileiro não está pior pela presença dos catadores que, para complementar a renda familiar, recolhem materiais recicláveis, tais como papelão, lata de alumínio ou garrafas PET ou até estão presentes em lixões. Os grandes índices de reciclagem do país não são obtidos através da educação ou do esforço político e populacional, mas em grande parte da ação destes trabalhadores que são, muitas vezes, vítimas da marginalização social (IBGE, 2010).

Segundo dados do IBGE, em 2010, 27% dos municípios declararam ter conhecimento de atividade de catadores nas unidades de destinação final de resíduo, enquanto 50% dos municípios estudados declararam ter conhecimento da atividade dos catadores nas áreas urbanas. A nova lei determina e exige que as prefeituras incentivem a criação de cooperativas, tal medida foi realizada para um trabalho mais adequado em termos de saúde para estes trabalhadores informais, além de garantir uma renda e carteira de trabalho registrada.

### **2.1.5 Chorume**

A ABNT (NBR 8419/1992) define percolado, chorume e lixiviação. O percolado consiste no líquido que passou através de um meio poroso. O chorume como o líquido oriundo da decomposição das substâncias dos resíduos sólidos, tal líquido apresenta coloração escura, mau cheiro e elevado teor de poluentes orgânicos. Enquanto a lixiviação como o fenômeno de deslocamento ou arraste, por meio líquido, de certas substâncias contidas em resíduos sólidos.

Neste trabalho preferiu-se utilizar a denominação de “lixiviado” de aterro sanitário ao invés de percolado, pois tal denominação define melhor as

características de geração e composição, além de padronizar com as definições internacionais, uma vez que em Portugal e nos países de língua espanhola também se utiliza o termo *lixiviado*, em francês utiliza-se o termo *lixiviat*, em inglês o termo é *leachate*. No entanto, também será utilizado o termo chorume, pois já apresenta uma grande assimilação no país.

### 2.1.5.1 Fases de decomposição

De acordo com Souza (2005), as cinco fases de degradação dos resíduos sólidos podem ser classificadas como:

**Fase I – Degradação aeróbica ou hidrólise:** Esta fase ocorre após a cobertura dos resíduos dispostos no aterro, onde ainda existe oxigênio presente no aglomerado de lixo, por isso a duração é variável, podendo durar alguns dias ou semanas. Por isso, representa uma pequena fração da decomposição, muito menos significativa que a decomposição anaeróbia (demais fases) (ZACHAROF; BUTLER, 2004). Os micro-organismos aeróbios atuam no processo ao utilizar o oxigênio disponível, enquanto metabolizam uma fração orgânica dos resíduos, resultando em produtos simples, tais como: hidrocarbonetos, dióxido de carbono, água e calor (BIDONE; POVINELLI, 1999). O calor gerado pela reação de degradação eleva demasiadamente a temperatura dos resíduos e pode ocasionar na formação de sais minerais contendo contaminantes inorgânicos, pois diversos íons são solúveis em água com temperaturas elevadas. Conseqüentemente, o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) liberado em um sistema fechado é absorvido pela água ou resíduo e resulta na produção de ácido carbônico, acentuando a acidez dos lixiviados (MÁXIMO, 2007).

**Fase II – Hidrólise e fermentação:** Esta fase inicia-se com a exaustão do oxigênio nos resíduos depositados, com predominância de micro-organismos anaeróbios estritos, mas a decomposição aeróbia pode continuar a existir nas camadas superiores por anaeróbios facultativos. Como a capacidade de transporte de ar dentro da célula é baixa, mesmo que haja intrusão, a decomposição aeróbia continua responsável por apenas uma pequena parcela da decomposição biológica dos resíduos (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

Ocorre a hidrólise e a fermentação, onde os micro-organismos presentes são facultativos, que podem suportar a condição de redução do oxigênio. Carboidratos, proteínas e lipídios são hidrolisados para açúcares, que favorecem a decomposição do dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e ácidos orgânicos. Os lixiviados gerados contêm nitrogênio amoniacal em alta concentração. Os principais ácidos orgânicos são: acético, propiônico, butírico, láctico, fórmico e ácidos derivados. A temperatura varia entre 30 e 50 °C durante esta fase. Este é o momento de maior biodegradabilidade de lixiviado, ou seja, em que ele apresenta maior razão DBO/DQO. Os valores de DBO podem superar 10.000 mg L<sup>-1</sup> e a razão DBO/DQO fica entre 0,4 e 0,8. Enquanto que o pH cai para faixas de 4,5 a 7,5, devido aos produtos formados na decomposição, o que eleva a solubilidade de metais como ferro, cálcio, magnésio, zinco e estrôncio tornando-os, mais biodisponíveis (EHRIG, 1983).

**Fase III – Acetogênica:** Em condições anaeróbicas, os ácidos orgânicos formado na fase II são convertidos, por microrganismos acetogênicos, para ácido acético e derivados, dióxido de carbono e hidrogênio. Outros organismos convertem hidrocarbonetos diretamente para ácido acético na presença de dióxido de carbono e hidrogênio. Nesta fase a presença de ácidos orgânicos se misturam com a água percolada pela massa de lixo, o que provoca queda considerável no pH do chorume, para valores que podem variar de 4 a 6. Por isso há o aumento da solubilização dos íons metálicos e, conseqüentemente, aumento das concentrações de metais no lixiviado (RODRIGUES, 2007).

**Fase IV – Metanogênica:** Esta é a principal fase da produção de gás, onde são gerados aproximadamente 60 % de metano e 40% de dióxido de carbono. Nesta fase, os compostos orgânicos formados na fase acetogênica começam a ser consumidos por micro-organismos estritamente anaeróbios. Conforme os ácidos voláteis vão sendo consumidos, o valor do pH volta a subir, favorecendo o aparecimento desses organismos que se desenvolvem preferencialmente em meios com pH próximo ao neutro. Nessa condição, a divisão do valor da DBO pelo valor de demanda química de oxigênio (DQO) resulta em valores mais baixos, o que significa menor capacidade de biodegradação do chorume. Isso ocorre porque nessas condições há um acúmulo no chorume de ácidos fúlvicos e húmicos, de difícil degradação biológica, os quais contribuem para a coloração escura do chorume (MEIRA, 2003). Os microrganismos envolvidos nesta fase são

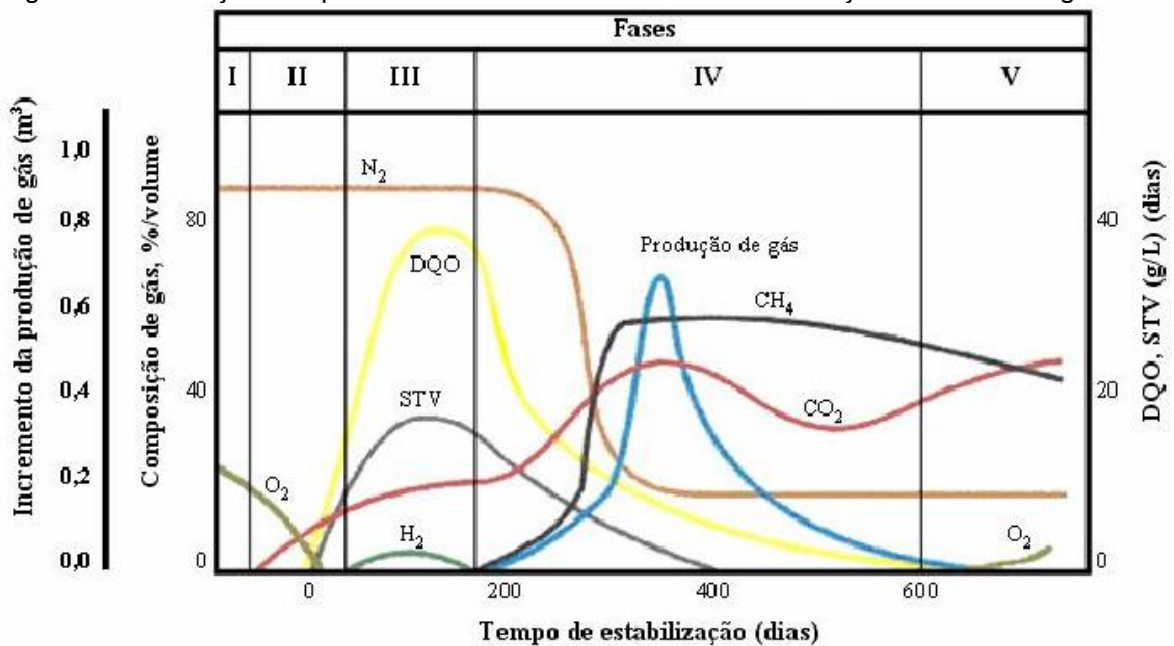


as bactérias mesofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 30 a 35 °C e as bactérias termofílicas, que são ativadas na faixa de temperatura de 45 a 65 °C. Esta fase pode ser a mais longa ocorrida no aterro, variando entre seis meses até vários anos. Concentrações significantes de metano são geradas entre 3 e 12 meses, dependendo do desenvolvimento dos micro-organismos e dos produtos da degradação dos resíduos. A produção de gás pode continuar a ser gerado por um período entre 15 e 30 anos depois da deposição dos resíduos sólidos, dependendo dos resíduos e das características locais do aterro. Nesta fase, sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfitos e amônia.

**Fase V – Oxidação:** Acontece durante a etapa final de estabilização no aterro, os substratos e nutrientes tornam-se escassos, logo a ação de micro-organismos diminui. Os lixiviados permanecem menos concentrados e a produção de gás é reduzida.

A Figura 10 apresenta as fases de estabilização descritas acima, observadas em um aterro experimental em escala piloto, onde foi utilizado o uso de reciclo de lixiviado para promover a aceleração do processo (POHLAND; HARPER, 1986).

Figura 10 – Variação dos parâmetros durante as fases de estabilização da matéria orgânica.



Fonte: POHLAND, HARPER (1986).

Nas etapas apresentadas, de degradação biológica do chorume e estabilização da matéria orgânica, a penúltima fase, é a mais viável para aplicar os Processos Oxidativos Avançados. Pois nessa condição, a razão do valor da DBO pelo valor de DQO resulta em valores mais baixos, o que faz com que o chorume tenha uma coloração escura e menor degradação biológica. As concentrações de DBO e DQO irão reduzir ao longo dos anos na degradação dos resíduos aterrados, no entanto, a DQO decresce muito mais devagar em relação à DBO, por causa da matéria orgânica de difícil degradação (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

### **2.1.5.2 Composição e características físico-químicas**

A interação entre o tipo e a intensidade de decomposição, o balanço hídrico e a umidade do resíduo influenciam nas características do lixiviado produzido (EHRIG, 1983). As características mudam conforme o tempo, uma vez que o envelhecimento do aterro provoca uma mudança de breve período aeróbio para um longo anaeróbio, em duas fases distintas: uma ácida seguida por uma metanogênica (DIAMADOPOULOS, 1994).

O lixiviado de aterro novo, composto pela fase ácida, caracteriza-se por altos valores de poluentes orgânicos. Uma grande parte da matéria orgânica consiste em ácidos voláteis (AV), que apresentam baixo peso molecular e podem constituir até cerca de 95% de carbono orgânico total (COT) do lixiviado. Na fase metanogênica, bactérias produzem metano pela degradação dos ácidos voláteis, que reduzem a carga orgânica do lixiviado. O carbono remanescente, após tal degradação, que também correspondem às substâncias de alto peso molecular e que possuem baixa degradação microbiológica, permanecem nos lixiviados provenientes de aterro velho (DIAMADOPOULOS, 1994).

Os constituintes dos líquidos lixiviados podem ser divididos em quatro grupos, de acordo com Kjeldsen et al. (2002):

**Matéria Orgânica Dissolvida (MOD):** correspondem a macromoléculas como ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. A presença de substâncias húmicas e fúlvicas no chorume em grandes quantidades faz com que

este apresente características bem definidas como: elevada cor, tensoatividade, atividade fotoquímica e alta capacidade de tamponamento, as quais afetam o comportamento das substâncias químicas no ambiente e modificam processos redox, solubilizando determinados metais e variando a toxicidade (MOZA et al., 1995).

**Macronutrientes Inorgânicos:** cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), ferro (Fe), manganês (Mn), cloretos (Cl), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sulfetos ( $\text{S}^{2-}$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e fósforo (P);

**Metais potencialmente tóxicos:** cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ );

**Compostos Orgânicos Xenobióticos:** constituem-se de hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácido carboxílicos, além de outras substâncias tóxicas, presentes em concentrações muito menores que os compostos húmicos e fúlvicos, porém com toxicidade muitas vezes maior que os outros componentes presentes no chorume.

Outros compostos podem ser encontrados em menor concentração, tal como boro (B), arsênio (As), selênio (Se), bário (Ba), lítio (Li), mercúrio (Hg) e cobalto (Co).

Análises microbiológicas demonstram a presença de um número significativo de bactérias no chorume, principalmente, acetogênicas, metanogênicas e desnitrificantes, além de coliformes (CHRISTENSEN et al., 2001; BOOTHE et al., 2001).

A complexidade considerável do chorume é freqüentemente determinada por análises físico-químicas e biológicas, com destaque para os parâmetros: pH, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ), nitrogênio Kjeldhal total (NKT), nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ), alcalinidade e toxicidade (CLEMENT; COLIN; ANNE, 1997; KJELDSSEN et al., 2002; BAUN et al., 2004).

#### 2.1.5.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma medida da concentração de íons hidrogênio presentes na fase líquida e resulta da interação entre as diversas

substâncias dissolvidas. Essas substâncias são produzidas ou consumidas pelos microrganismos, que influencia o pH. Além disso, a recíproca é verdadeira, ou seja, a condição de pH também interfere nos processos químicos e biológicos. A condição de pH pode definir as rotas metabólicas e os tipos de micro-organismos em ação. Então, o pH pode ser usado como um indicativo das condições predominantes do meio em estudo (SOUTO, 2009).

O pH afeta as atividades enzimáticas e a toxicidade de diversos compostos, já que as formas não iônicas costumam ser muito mais tóxicas que as formas iônicas, pois atravessam com mais facilidade a membrana celular, tal como a amônia (SOUTO, 2009). Em aterros “velhos” ou com elevadas concentrações de N-amoniaco, a presença de amônia tampona o meio e eleva o pH para faixas alcalinas. Em meio ácido há o aumento da solubilidade de espécies químicas, diminuição da adsorção e aumento da troca iônica entre o lixiviado e a matéria orgânica. Porém, a produção de todos os gases no aterro pode causar a inibição da atividade biológica para valores de pH menores que 5,5 (MCBEAN; ROVERS; FARQUHAR, 1995).

#### **2.1.5.2.2 Demanda química de oxigênio (DQO)**

É uma medida da concentração de matéria orgânica em resíduos domésticos ou industriais. Esta análise permite a medida de um resíduo orgânico em termos da quantidade de oxigênio requerida para oxidação até dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). O método baseia-se no fato de que a matéria orgânica pode ser oxidada por meio da ação de um forte agente oxidante em condições ácidas, com poucas exceções (ZIYANG et al., 2009).

Os valores de DQO são quase sempre maiores que os valores da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e essa diferença tende a tornar-se cada vez maior quando se tem quantidade significativa de matéria orgânica resistente a oxidação biológica, ou seja, compostos recalcitrantes. A maior vantagem da análise de DQO é o curto período de tempo requerido para sua avaliação, pois enquanto para obtenção do valor da DBO são necessários pelo menos 5 dias, a DQO pode ser obtida em aproximadamente 3 horas (CONTRERA, 2008). A

amônia e seus derivados não são oxidados, enquanto os íons ferrosos, manganosos, sulfetos e cloretos são oxidados e contribuem para o aumento de DQO. Um dos principais interferentes como o cloreto, pode ser amenizado pela adição de sulfato de mercúrio no sistema de DQO.

#### **2.1.5.2.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>)**

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) é o parâmetro mais utilizado para medidas de poluentes orgânicos para águas residuárias e superficiais. A determinação baseia-se na medição do oxigênio dissolvido consumido por microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica. Entretanto, apresenta uma série de limitações tais como os preparativos do método, o tempo mínimo de cinco dias requerido, a presença de possíveis interferentes, a preparação de um inóculo adequado e a precisão do teste (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Nos lixiviados de aterros sanitários, segundo Andreatolla e Cannas (1992), a DBO<sub>5</sub> pode variar entre 100 e 90.000 mg L<sup>-1</sup>.

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental. Tal razão serve como parâmetro para a escolha do tipo de tratamento de efluentes (MALATO et al., 2000). A biodegradabilidade é avaliada conforme a relação:

$DBO_5/DQO < 0,2$  – Não biodegradável

$0,2 < DBO_5/DQO < 0,4$  – Passível de biodegradação

$DBO_5/DQO > 0,4$  – Biodegradável

#### **2.1.5.2.4 Carbono orgânico total (COT)**

A análise de COT, normalmente, é realizada por um instrumento que determina a concentração de carbono orgânico total em amostras aquosas. Os

métodos de análise de COT utilizam calor, oxigênio, radiação ultravioleta, oxidantes químicos ou a combinação destes métodos para converter carbono orgânico em dióxido de carbono que pode ser quantificado por um analisador de infravermelho ou outros métodos.

A vantagem de tais aparelhos está na precisão dos resultados, da ordem de ppb (partes por bilhão) A concentração de COT em águas residuárias pode ser usada como uma avaliação do potencial poluidor presente e, ainda, poder relacionar com valores de DBO e DQO. A principal vantagem desta análise é o curto tempo para obtenção dos dados, em cerca de 5 a 10 minutos para ser realizada (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Normalmente, as amostras inseridas no equipamento são previamente acidificadas para eliminação da interferência do CI (carbono inorgânico) presente, seja na forma de dióxido de carbono dissolvido, íons carbonato ou bicarbonato. As águas residuárias que podem apresentar maiores quantidades de CI são as que apresentam maior alcalinidade a bicarbonato, como é o caso dos lixiviados de aterros sanitários. As concentrações de COT em lixiviados de aterros sanitários podem variar entre 30 a 29.000 mg L<sup>-1</sup> (KJELDSEN et al., 2002).

#### **2.1.5.2.5 Ácidos voláteis totais (AVT)**

Correspondem à fração dos ácidos graxos de cadeia curta e baixo peso molecular, ou seja, com menos de 6 carbonos em sua cadeia, os quais podem ser destilados à pressão atmosférica. A Tabela 6 apresenta os ácidos voláteis e algumas de suas características.

Os ácidos voláteis compreendem os produtos finais dos processos fermentativos ou hidrolíticos de gorduras, proteínas e carboidratos da matéria orgânica. As concentrações de AVT nos lixiviados podem variar de acordo com a idade do aterro. Os processos de digestão ou tratamento anaeróbio dependem das concentrações destes ácidos, por isto é fundamental determinação, pois acúmulos podem desequilibrar o sistema. Uma vez que, ao diminuir a alcalinidade do sistema pela queda do pH, promove a perda de faixa ótima para os sistemas anaeróbios (MORAIS, 2005).

Tabela 6 – Características de alguns ácidos voláteis.

Ácido	Fórmula química	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor a 100 °C (atm)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )
Metanóico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46,03	0,99	101,00	Muito solúvel
Etanóico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	0,55	117,90	Muito solúvel
Propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74,08	0,24	141,15	Muito solúvel
Butanoico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	0,092	163,75	Muito solúvel
Isobutanóico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,11	-	154,45	Muito solúvel
Pentanóico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,13	0,037	186,10	25,00 (20 °C)
Isopentanóico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102,13	-	176,50	43,00 (20 °C)
Hexanóico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16	0,014	205,20	9,67 (20 °C)

Fonte: SAWYER; MCCARTY; PARKIN (2003).

#### 2.1.5.2.6 Ácidos húmicos e fúlvicos

Estes ácidos compõem a fração do húmus que é solúvel em água e são originados pela matéria orgânica vegetal ou microbiana. Os ácidos fúlvicos possuem coloração clara e estão presentes em todas as faixas de pH, enquanto os húmicos de coloração escura são muito solúveis em pH elevado e insolúveis em condições ácidas, conforme método descrito por Christensen et al. (1998).

O método consiste em uma clivagem ácida até pH 1,5, para que os ácidos húmicos precipitem, enquanto no sobrenadante estejam presentes ácidos fúlvicos e as frações hidrofílicas. Após separação por centrifuga, ao sobrenadante são adicionadas resinas de troca iônica específicas para protonar os ácidos fúlvicos e promover a separação das frações hidrofílicas. Assim é possível quantificar a fração percentual de substâncias húmicas, fúlvicas e hidrofílicas no lixiviado (Wu et al., 2010).

As substâncias húmicas podem ser encontradas de forma livre (solúvel ou insolúvel em água), complexada (com espécies metálicas, inorgânicas ou moléculas orgânicas) ou aderida (fisicamente em superfícies sólidas, como argila ou alumina). A acidez característica está associada pela presença de grupos

carboxílicos e fenólicos, os quais apresentam valores de Kpa na faixa de 2,5 a 5,0 e de 9 a 10, respectivamente. Sparks (2003), ao determinar os pesos moleculares médios destas substâncias, pode-se determinar uma composição elementar média para ácidos húmicos como  $C_{10}H_{12}O_5N$  e para ácidos fúlvicos como  $C_{12}H_{12}O_9N$ , conforme dados da Tabela 7.

Tabela 7 – Composição elementar dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Elemento	Ácidos húmicos (%)	Ácidos fúlvicos (%)
Carbono	53,8 – 58,7	40,7 – 50,6
Hidrogênio	3,2 – 6,2	3,8 – 7,0
Oxigênio	32,8 – 38,3	39,7 – 49,8
Nitrogênio	0,8 – 4,3	0,9 – 3,3
Enxofre	0,1 – 1,5	0,1 – 3,6

Fonte: SPARKS (2003).

As características tensoativas das substâncias húmicas induzem a geração de espumas, principalmente, com ajustes em condições ácidas, o que prejudica o tratamento de processos oxidativos avançados do lixiviado (QASIM; CHIANG, 1994).

### 2.1.5.2.7 Nitrogênio

As principais fontes dos compostos de nitrogênio são compostos nitrogenados de origem animal e vegetal; nitrato de sódio de depósitos minerais e nitrogênio atmosférico (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Por apresentar diversos estados de oxidação, que podem ser alterados por algumas bactérias pelas condições ambientais anaeróbias, aeróbias ou anóxicas, o nitrogênio apresenta uma química complexa. Os estados de oxidação e as formas do nitrogênio estão presentes na Tabela 8 (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003).

Tabela 8 – Diversas formas do nitrogênio e os estados de oxidação

Forma	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Estado de oxidação	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5

Fonte: SAWYER; MCCARTY; PARKIN (2003).



As formas mais comuns e importantes de nitrogênio em águas residuárias são amônia ( $\text{NH}_3$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Em geral, o nitrogênio dos compostos orgânicos apresentam estado de oxidação +3 e a fração orgânica consiste de uma mistura complexa de compostos que incluem aminoácidos, aminoaçúcares e proteínas. O método de Kjeldhal possibilita a determinação de nitrogênio amoniacal total (N- $\text{NH}_3$ ), que corresponde às formas de amônia e amônio, e nitrogênio orgânico (N-org). Portanto, o nitrogênio total de Kjeldhal (NTK) do efluente consiste na soma das concentrações de N- $\text{NH}_3$  e do N-org. Enquanto o nitrogênio total (NT) corresponde ao nitrogênio total de Kjeldhal e ainda os íons nitrito e nitrato.

Os aterros sanitários, devido aos longos períodos anaeróbios, apresentam baixas concentrações de nitritos e nitratos. No entanto, a atividade biológica no resíduo e no sistema de drenagem do aterro, converte o nitrogênio orgânico em amoniacal. A amônia provém da degradação da matéria orgânica, principalmente proteínas, que são quebradas em aminoácidos e sofrem desaminação, segundo Painter (1970). Por isso, os lixiviados contém elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e baixíssimas concentrações de nitrogênio orgânico (GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2002).

A amônia é um importante fator de contaminação, pois elevadas concentrações podem ocasionar eutrofização pelo excesso de nutrientes disponível. Também acarreta a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, uma vez que a oxidação da amônia a nitritos e nitratos consome oxigênio. Além disso, tem elevada toxicidade para ambientes aquáticos, principalmente para peixes (SOUTO, 2009).

#### **2.1.5.2.8 Fósforo**

O fósforo é o elemento essencial para o processo energético dos seres vivos, sendo o nutriente limitante no lixiviado de aterro sanitário. Assim como o nitrogênio, o fósforo é importante para os processos biológicos. Neste sentido, a determinação de fósforo torna-se um parâmetro imprescindível em programas de

caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico.

Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Todavia, em função da decomposição da matéria orgânica do resíduo, essas águas naturais costumam apresentar baixas concentrações de fósforo. Segundo Andreatolla e Cannas (1992) e Kjeldsen et al. (2002), as concentrações de fósforo podem variar de 0,1 a 25 mg L<sup>-1</sup>.

#### **2.1.5.2.9 Fenol**

Os variados tipos de efluentes industriais apresentam concentrações expressivas de fenóis em sua constituição. Esses compostos são frequentemente encontrados em efluentes da indústria de celulose e têxtil, indústria petroquímica e refinarias de petróleo, indústria farmacêutica e em efluentes das unidades de coqueria da indústria siderúrgica (JIN et al., 2012; TOH; WEBB; ASHBOLT, 2002; COLLINS et al., 2005).

Os fenóis possuem elevada toxicidade e difícil biodegradabilidade dentre os compostos orgânicos (JIN et al., 2012). O fenol é tóxico aos microrganismos, uma vez que é capaz de romper a membrana lipídica da célula bacteriana, conduzindo à morte celular (OMENA, 2008). Embora seja biodegradável por via aeróbia e anaeróbia, é capaz de causar inibição microbiana em baixas concentrações, iguais a 10 mg L<sup>-1</sup>. Este composto, também pode ser tóxico para microrganismos que o utilizam como substrato, podendo causar sérios problemas em estações de tratamento de efluentes. Portanto, alto risco ao homem, aos organismos aquáticos e aos micro-organismos. (PEREIRA, 2013).

### 2.1.5.2.10 Metais

A grande parte dos resíduos são de origem doméstica, por isso as concentrações de elementos metálicos são baixas, o que não representa um elevado risco para o ambiente. No aterro em condições anaeróbias, em valores elevados de pH, ocorrem reações de precipitação, adsorção e complexação (PEDROSO, 2007).

A concentração de metais como ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são elevadas em aterros jovens devido ao ambiente ácido, que permite a solubilização dos íons metálicos. No aterro, conforme o passar do tempo, o pH tende a aumentar e estas concentrações tendem a diminuir. No entanto, um dos grandes problemas associado aos elementos metálicos, decorre da capacidade de formar complexos organometálicos por reações de complexação com as moléculas orgânicas, os quais facilitam o transporte de metais e a mobilidade de diversos contaminantes orgânicos (ANDRADE, 2002; AMARAL, 2007). Fatores físicos como a temperatura também são importantes, pois podem influenciar a solubilidade de íons.

O cádmio é um metal altamente tóxico, utilizado em galvanoplastia e como constituinte de pigmentos e estabilizantes de plástico. O chumbo é utilizado pela indústria de tintas e tubulações, ocorrendo em formas inorgânicas e, menos frequente, em orgânicas. O cobre é utilizado na mineração, fundição, incineração, fungicidas, bactericidas, algicidas, fertilizantes e tintas antiincrustantes. O alumínio é proveniente de latas de alumínio, utensílios domésticos, cosméticos e embalagens laminadas (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). O cádmio, chumbo e níquel são usados em baterias recarregáveis em geral, já o mercúrio (usado em termômetros) e o manganês estão em lâmpadas fluorescentes, pilhas e baterias. O cobre, o ferro e o estanho estão presentes em materiais eletrônicos, latas e tampas de garrafa. O cloro, brometo e prata em tubos de PVC, negativos de filme e raios-x. O arsênio, antimônio e cromo são provenientes de embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos. Os materiais orgânicos, entulhos de construção e cascas de ovo podem conter sódio, potássio, cálcio e magnésio. O fosfato, o nitrato e o carbonato tem origem nos materiais orgânicos (SEGATO, SILVA, 2000).

Os metais causam danos irreparáveis ao meio ambiente o que afeta diretamente na saúde humana, por isso devem ser monitorados com rigidez (SILVA, 2002).

#### **2.1.5.2.11 Sólidos**

Os sólidos nos lixiviados de aterros sanitários podem ser divididos basicamente em três frações, Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV), pois a maior parte das substâncias presentes nos lixiviados encontram-se totalmente dissolvidos.

Elevadas concentrações de STF em lixiviados de aterros sanitários podem ser um indicativo da elevada salinidade do lixiviado, o que em concentrações muito elevada pode até causar efeito inibitório para microrganismos. Por outro lado, elevadas concentrações de STV é um indicativo de elevadas concentrações de matéria orgânica e também um possível indicador da tratabilidade biológica do lixiviado. Segundo Kjeldsen et al. (2002), as concentrações de ST em lixiviados de aterros sanitários podem variar entre 2.000 a 60.000 mg L<sup>-1</sup>.

#### **2.1.5.2.12 Óleos e graxas**

Óleos e graxas também denominados como substâncias solúveis em hexano. Constituem-se de substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal que compreendem em gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais, dentre outras, geralmente compostas por hidrocarbonetos, ácidos graxos e ésteres. A pequena solubilidade dos óleos e graxas constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e causam problemas no tratamento d'água quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público. A presença em corpos d'água provoca problemas estéticos e diminuição da área de contato superficial entre a água e o ar atmosférico, o que impede, a transferência

do oxigênio da atmosfera para a água, isto é, o oxigênio dissolvido (CETESB, 2014).

#### **2.1.5.2.13 Surfactantes**

Concentrações relativamente elevadas de surfactantes são comuns de encontrar nos lixiviados de aterros sanitários. A literatura oferece duas hipóteses para isso. Giordano, Barbosa Filho e Carvalho (2002) acreditam que eles sejam oriundos do descarte de embalagens de detergentes domésticos que são comuns nos aterros domésticos. Lima e Jucá (2004) afirmam que pode ocorrer saponificação no interior das células de aterro, pela reação entre óleos e graxas e as bases presentes no lixiviado, favorecida pelas temperaturas elevadas no interior do montante de resíduos.

## **2.2 Tratamentos de chorume**

### **2.2.1 Tratamentos físico-químicos**

#### **2.2.1.1 Coagulação e floculação**

Trata-se de uma técnica com o intuito de clarificação de efluentes de altos teores de partículas coloidais e sólidos suspensos, que pode ser empregada para pré e pós-tratamento. Baseia-se no princípio de neutralização da carga dos sólidos em suspensão, pois tais partículas apresentam cargas elétricas estáveis na superfície coloidal, normalmente negativa, antes da adição de agentes coagulantes (também denominados de eletrólitos). Estes agentes são capazes de provocar a desestabilização, através de mecanismos de ligação e adsorção na superfície coloidal, ao neutralizar as forças elétricas e anular as forças repulsivas (DEZZOTTI, 2008). Em seguida, as partículas induzidas agrupam-se em torno de

um núcleo de aglutinação e, então, formam-se os flocos de impurezas, que podem ser facilmente separados do efluente, através de sedimentação, filtração ou flotação. Diferentemente dos outros meios de separação, a flotação consiste em um uso menor de coagulante, para que os aglomerados não sejam muito densos e com a introdução de ar no efluente, as partículas sólidas são arrastadas para a superfície líquida e facilmente removidas (BIDONE, 2007).

Os agentes inorgânicos mais empregados são o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico, clorossulfato férrico e o cloreto de polialumínio (PAC). Os agentes orgânicos são derivados de poliacrilamida (ou polietileno) ou biopolímeros. No entanto, o uso de polímeros sintéticos pode ocasionar problemas ao ambiente e à saúde, por não serem satisfatoriamente biodegradáveis, pois após degradação parcial, liberam monômeros, como por exemplo, o monômero de acrilamida liberado é um agente neurotóxico e carcinogênico (LOUKIDOU; VITHOULKA; KAPETANIOS, 1992; ZOUBOULIS; CHAI; KATSOYIANNIS, 2004).

Os polieletrólitos são substâncias orgânicas de longa cadeia molecular e apresentam cargas iônicas em sua estrutura. Podem ser catiônicas, aniônicas ou não-iônicas, normalmente, são utilizadas para a otimização do processo coagulativo (MORAIS, 2005). Os principais fatores que influenciam o processo são o pH, a natureza química do efluente, a natureza química do floculante e agitação (tempo e velocidade). A eficiência pode aumentar através do uso combinado de agentes floculantes, principalmente, porque os polieletrólitos com baixas concentrações provocam bons resultados (SOUTO, 2009).

A adição de agentes floculantes mais concentrados proporciona uma eficiência maior de remoção dos resíduos e clarificação do efluente. No entanto, é importante considerar o aumento do custo e o risco de contaminação pelo excesso de floculante, pois pode aumentar a toxicidade (RODRIGUES, 2007).

### **2.2.1.2 Membranas**

Uma membrana consiste em um filme sólido para separar duas soluções, sob influência de um tipo de força externa, seja por pressões positivas, negativas

ou por diferença de potencial elétrico, para garantir o transporte de componentes de modo seletivo Schneider e Tsutiya<sup>1</sup> (2001 apud BIDONE, 2007).

O uso de membranas é uma otimização da filtração clássica e os tipos mais conhecidos são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose reversa. A diferença destes tipos de processos é a seletividade do filtro de membrana depende do tamanho dos poros e do material constituinte. É importante ressaltar que esta técnica necessita de custos energéticos elevados, pois durante o escoamento quanto menor o tamanho dos poros maior será a perda de carga a ser vencida. Apesar disso, as membranas obtiveram espaço em diversos países, principalmente na Europa, no tratamento de efluentes por atingirem os níveis exigidos pela legislação, com alta remoção de carga orgânica, porém ainda não é viável para o tratamento de chorume devido ao entupimento frequente dos poros no meio filtrante (SILVA, 2002; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Embora alguns aterros sanitários no Brasil estão adotando tecnologia de membrana para o tratamento de chorume.

### 2.2.1.3 Adsorção

A técnica consiste em espécies químicas, iônicas ou orgânicas, passíveis de transferência da fase líquida para a fase sólida, por interações físicas ou químicas em matrizes sólidas (adsorvente), tais como zeolitas, vermiculite, caolinite, alumina ativada e o carvão ativado, podendo ser reversível ou irreversível. Na adsorção física as moléculas (das impurezas desejadas) são aderidas à superfície do adsorvente pelas forças de van der Waals, enquanto que na adsorção química a adesão ocorre por reação química através das valências livres das moléculas. O processo depende da área disponível do adsorvente, a relação entre a massa de adsorvido e adsorvente, pH, temperatura, forças iônicas e natureza química do adsorvente e adsorvido (GOMES, 2009).

O carvão ativado pode ser granular (CAG) ou em pó (CAP) e é o adsorvente mais utilizado, pois apresenta a melhor capacidade de sorção e

---

<sup>1</sup> SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de esgoto e água de reuso**. São Paulo: ABES, 2001. 234 p.

reatividade (BIDONE, 2007). É amplamente empregado pela elevada remoção de poluentes tanto inorgânicos, como íons metálicos (cobre, cromo, cádmio, chumbo), quanto orgânicos como corantes orgânicos, agrotóxicos, compostos fenólicos (PERUZZO, 2003; CHEN; WU, 2004; LYUBCHIK et al., 2004; YOUSSEF et al., 2003).

O carvão ativado pode ser obtido através de diversos materiais carbonáceos (celulose, lignina ou lignocelulósica). Após a carbonização, a ativação ocorre por processos físicos ou químicos, que visam obter microporos pela retirada de componentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos capazes de obstruir tais poros. A ativação física ocorre por vapor d'água ou gás carbônico, enquanto que na química são usados reagentes como o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o hidróxido de sódio (LUA; YANG, 2004; DÍAS-DÍEZ et al., 2004; HU; SRINIVASAN, 1999).

A regeneração do carvão é fundamental, tanto economicamente quanto sustentavelmente, com o objetivo de remover os poluentes adsorvidos na estrutura porosa e pode ser realizada por via térmica, por vapor, por extração com solvente, por oxidação química ou tratamento ácido ou alcalino (MORAVIA, 2007)

#### **2.2.1.4 Precipitação química**

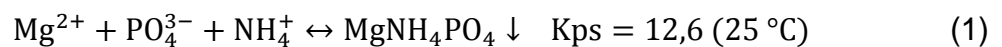
A técnica baseia-se na adição de produtos químicos que irão promover a remoção de substâncias dissolvidas e suspensas no efluente através da precipitação de poluentes, tais como compostos orgânicos recalcitrantes, nitrogênio amoniacal e elementos metálicos.

A remoção de elementos metálicos, normalmente, ocorre por adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou de cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), pois os íons metálicos irão formar hidróxidos metálicos muito pouco solúveis que irão precipitar. A precipitação dos elementos metálicos podem provocar o arraste de compostos orgânicos também, tal efeito é bem menor quando usado soda cáustica em comparação ao hidróxido de cálcio. Çeçen e Gürsoy (2000) estudaram os efeitos de remoção de elementos metálicos no chorume jovem de Gaziantep, na Turquia, através do uso de  $8 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Ca(OH)}_2$  e, em seguida, o pH foi ajustado para 11 e



os resultados de remoção foram de 72% de Cu (II), 46% de Pb (II), 78% de Fe (II), 97% de Mn (II) e 51% de Ni (II) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

A precipitação da estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), é a técnica mais utilizada quando deseja-se remover o nitrogênio amoniacal do efluente através da formação de um mineral (sal duplo) e a reação de formação esta exemplificada na Equação 1. Na grande maioria dos casos é realizada em uma proporção molar de  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$ , com ajuste de pH alcalino, pois a mesma apresentará baixa solubilidade.



A vantagem deste método consiste na formação de uma lama residual que poderá ser reutilizada como fertilizante, desde que não contenha elevadas concentrações de contaminantes inorgânicos. Além disso, é preciso que a carga orgânica recalcitrante (DQO) tenha sido removida significativamente, caso contrário, será necessário etapas biológicas para redução desta carga para utilizar como fertilizante (LI, ZHAO, 1999). A desvantagem do método é o custo do processo, pois os reagentes são demasiadamente caros.

Zhang, Ding e Ren (2009) investigaram o pH ideal de precipitação da estruvita na faixa de 8,5 a 11, através da adição de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) otimizada em uma proporção molar de  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$ . Os resultados mostraram que o pH 9,5 é o ponto otimizado para a formação; quando o pH for menor que 9,5 a remoção de N-NH<sub>3</sub> será menor devido aos íons de hidrogênio que inibem a precipitação do sal duplo. Enquanto, pH superiores a 9,5 será formado o fosfato de magnésio [ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ] ao invés da estruvita.

Zhang, Ding e Ren (2009) ainda estudaram a proporção ideal entre as espécies de magnésio, amônio e fosfato, através de dois experimentos. No primeiro, apenas a proporção de magnésio era alterada de 1:1:1 a 1,25:1:1, ou seja, com 25% de excesso e o resultados mostraram que o ponto ótimo dá-se com 15% de excesso de  $\text{Mg}^{2+}$  com cerca de 85,5% de remoção de N-NH<sub>3</sub>, pois acima disso não há aumento significativo. No segundo experimento, apenas a proporção de fosfato era alterada de 1:1:1 a 1:1:1,2, ou seja, com 20% de

excesso e os estudos mostraram que com 10% de excesso de  $\text{PO}_4^{3-}$  removeu cerca de 83% de  $\text{N-NH}_3$ , porém acima disso não houve remoção significativa.

Kim et al. (2007) investigaram a otimização de formação da estruvita, alternando entre a adição dos íons de magnésio e fosfato (a partir de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), tanto sequencial quanto simultâneos, precedidos ou sucedidos pelo ajuste de pH até 9,5, através de 8 experimentos, conforme a Tabela 9. Observaram que ao ajustar o pH antes da introdução dos íons no efluente (experimentos A1, A2 e A3), ao final da reação há remoção de  $\text{N-NH}_3$  menor que 50% e elevados níveis de fosfatos residuais foram obtidos, que causaria um problema no sistema aquático. Houve queda do pH de 9 para 6 durante a adição dos reagentes, segundo o equilíbrio termodinâmico demonstrado por Stratful, Scrimshaw e Lester (2001), em função do hidrogênio que é introduzido na molécula de estruvita, resultando na queda do pH.

Tabela 9 – Condições experimentais para determinação da sequência de alimentação de reagentes para formação de estruvita.

Experimento	Sequência de alimentação
A1	pH $\rightarrow$ $\text{Mg}^{2+}$ $\rightarrow$ $\text{PO}_4^{3-}$
A2	pH $\rightarrow$ $\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow$ $\text{Mg}^{2+}$
A3	pH $\rightarrow$ $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{PO}_4^{3-}$
A4	$\text{Mg}^{2+}$ $\rightarrow$ pH $\rightarrow$ $\text{PO}_4^{3-}$
A5	$\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow$ pH $\rightarrow$ $\text{Mg}^{2+}$
A6	$\text{Mg}^{2+}$ $\rightarrow$ $\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow$ pH
A7	$\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow$ $\text{Mg}^{2+}$ $\rightarrow$ pH
A8	$\text{Mg}^{2+}$ e $\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow$ pH

Fonte: KIM et al. (2007)

No caso em que o magnésio foi adicionado inicialmente, seguido pelo ajuste de pH e depois introdução de fosfato (experimento A4), a remoção ainda foi baixa, em cerca de 60%. Altos níveis de fosfatos residuais foram encontrados e isto se deve pelo fato do magnésio ter formado complexos com radicais hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) para formar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Quando o fosfato foi adicionado, seguido pelo ajuste de pH e a introdução de magnésio (experimento 5A), a remoção de  $\text{N-NH}_3$  alcançou 70% e o fosfato residual foi consideravelmente menor em relação aos anteriores. Isto ocorreu porque os cátions de  $\text{Ca}^{2+}$  presentes no lixiviado devem ter reagido com o fosfato e produzido

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (hidroxiapatita),  $\text{CaHPO}_4$  (fosfato de cálcio) e  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (fosfato de cálcio octacálcio), pois Doyle e Parsons (2002) estudaram que a formação da estruvita pode ser prejudicada pela presença de cálcio.

Entretanto, quando o ajuste do pH foi feito após a adição do magnésio e do fosfato (experimentos A6, A7 e A8), a eficiência de remoção do N-NH<sub>3</sub> obteve 90%. Enquanto, os fosfatos residuais e os sólidos totais suspensos obtiveram os menores valores, indicando que a formação da estruvita mais pura (A8) pode ser controlada a fim de evitar a formação de reações paralelas indesejadas, tais como o magnésico com a hidroxila ou o fosfato com o cálcio.

Zhang, Ding e Ren (2009) ainda avaliaram diferentes reagentes para a obtenção da estruvita, considerando as otimizações obtidas como pH 9,5 e proporção molar de 1,15:1:1, através de três combinações distintas: 1) cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); 2) óxido de magnésio (MgO) e 85% de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); 3) fosfato monocálcio ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). A primeira combinação foi a mais eficiente, com remoção de 85% de N-NH<sub>3</sub>, porém há grande formação de cloreto de sódio (NaCl), pois a cada 1 mol de nitrogênio amoniacal removido são produzidos 2 mols de sal, este em alta concentração pode inibir a atividade biológica. A segunda combinação houve minimização do sal produzido, entretanto, com remoção de apenas 76% de N-NH<sub>3</sub>. A terceira combinação também reduz significativamente a quantidade de sal gerada, porém apresenta remoção de 61% de N-NH<sub>3</sub>.

#### **2.2.1.4.1 Resíduos industriais**

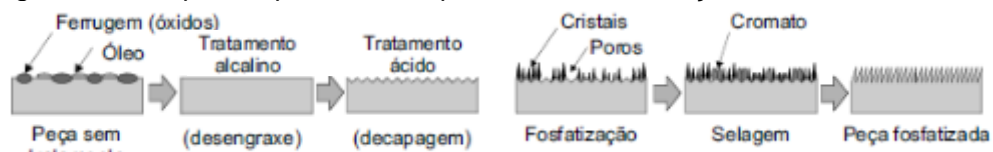
O processo de precipitação da estruvita, em geral, é inviabilizado pelo alto custo dos reagentes. Uma das formas de contornar essa limitação tem sido estudada pelo uso de resíduos industriais que contenham íons de fosfato e magnésio. Os processos de tratamento de superfícies metálicas por fosfatização dão origem à um resíduo denominado de borra de fosfato, enquanto na produção de refratários a decomposição térmica da magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) dá origem ao resíduo denominado de bruscita escura.

A importância do preparo de superfícies metálicas é um dos fatores mais importantes para o desempenho de uma pintura, pois as tintas aderem aos metais por ligações físicas, químicas ou mecânicas. As primeiras ocorrem por grupos de moléculas presentes nas resinas das tintas capazes de interagir com os grupos existentes nos metais. Já a ligação mecânica está associada a uma das outras duas e para isso certa rugosidade superficial é necessária.

A preparação da superfície do aço consiste em operações que permitam obter limpeza e rugosidade. A limpeza elimina os materiais estranhos, tais como contaminantes, óleos e graxas, oxidações e tintas mal aderidas, que podem prejudicar aderência de novas tintas. Já a rugosidade aumenta a superfície de contato e, portanto, melhora a aderência. O preparo da superfície depende de restrições operacionais, custo, tempo e métodos disponíveis, além do tipo de superfície e da seleção da tinta que é função da intempérie do ambiente (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

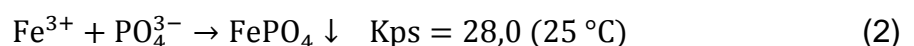
A indústria metalúrgica utiliza diversos processos de preparação, dentre eles, destaca-se a fosfatização por imersão. Esta técnica, após remover impurezas por tratamento alcalino e ácido, consiste na criação de cristais de fosfato do metal, que converte a superfície metálica para não metálica. Por isso, a fosfatização melhora a aderência de tintas e a torna até 700 vezes mais resistente à corrosão. O processo de tratamento superficial por fosfatização está representado na Figura 11 (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

Figura 11 – Etapas do processo simplificado de fosfatização.



Fonte: adaptado de GNECCO; MARIANO; FERNANDES (2003).

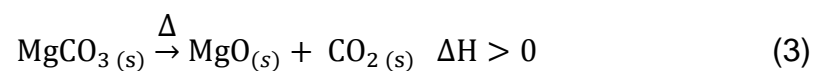
Na etapa de formação de cristais, ocorre o depósito de fosfato constituído de  $x\text{FeHPO}_4 \cdot y\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (GENTIL, 2007). Essa camada protetora dá origem ao resíduo de borra de fosfato, formado pela oxidação do ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) com os íons fosfato presente na solução, que produz o fosfato de ferro ( $\text{FePO}_4$ ), conforme a Equação 2.



Giffoni e Lange (2005) estudaram a caracterização da borra e os constituintes principais foram o ferro, zinco, níquel e sódio, devido ao ataque da superfície metálica e da mistura ácida do tanque de fosfatização. O extrato solubilizado pode apresentar resultados acima do limite estabelecido pelo anexo G da NBR 10004/04 para os parâmetros de alumínio, manganês, zinco e sódio. No entanto, um ensaio de lixiviação não apresentou resultados acima dos limites estabelecidos pelo anexo F, o que descarta a classificação do resíduo como Classe I (perigoso). Portanto, os resultados obtidos classificam o resíduo como Classe II – A (não perigoso e não inerte).

A magnesita consiste em um mineral de composição predominante de carbonato de magnésio, muito usado na fabricação de refratários básicos e diversos compostos químicos. Segundo Duarte (2005), cerca de 321 mil toneladas de magnesita são extraídas por ano apenas para indústrias de refratários.

A calcinação deste mineral pode ser feita nas temperaturas de 800 °C e 2000 °C. No primeiro processo, ocorre a produção da magnésia cáustica, constituído de 95% de MgO e inferior a 2% de SiO<sub>2</sub> para fabricação de cimento sorel, fertilizantes, dentre outros. Já o segundo processo, resulta em sinter, constituído de 94% de MgO, 1,5% de SiO<sub>2</sub>, 2% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e densidade aparente superior a 3,3 g cm<sup>-3</sup>, destinados na produção de refratários básicos para a siderurgia, indústria de cimento, vidro, dentre outras (MOREIRA, 2009). Em ambos os processos, ocorre decomposição térmica do carbonato de magnésio, conforme a Equação 3.



Os filtros de manga retêm um material, constituído de baixa granulometria, alta concentração de magnésio (cerca de 35%) e finas presenças de carvão, devido a queima incompleta do combustível de alimentação do forno. Este material residual é chamado de bruscita escura e atualmente, não tem aplicação viável na indústria de refratário.

### 2.2.1.5 Arraste com ar

O método de arraste com ar baseia-se no processo de remoção de uma determinada substância pela transferência de massa, da fase líquida para fase gasosa, seja acelerada ao forçar contato do meio líquido com ar ou gás, desde que não contenha a substância a ser removida. Este processo pode ser utilizado na remoção de compostos orgânicos voláteis ou de gases dissolvidos em água, tais como amônia ( $\text{NH}_3$ ), gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (SOUTO, 2009). A técnica é amplamente utilizada e conhecida como “remoção de amônia por arraste com ar” ou do inglês, *ammonia air stripping*. Este processo consiste em ajustar o pH do efluente em valor igual ou maior a 11, através da alcalinização com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), para que a maioria do nitrogênio amoniacal esteja na forma de amônia gasosa ( $\text{NH}_3$ ) dissolvida. Em seguida, uma injeção mecânica de ar prolongada irá promover o arraste do  $\text{NH}_3$  para a atmosfera, devido à agitação da massa de ar (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Os sistemas de arraste podem ser com fase líquida contínua com dispersão de fase gasosa, os quais são chamados de tanques de arraste com borbulhamento de aeradores ou por agitadores. Também podem ser com fase gasosa contínua com dispersão em fase líquida, chamados de torres de arraste, as quais podem ser de nebulização, com pratos ou com recheios, nestes o efluente escorre sobre uma superfície de recheio da torre, enquanto concomitantemente uma corrente de ar em contracorrente atravessa o recheio (LAGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 2001).

Embora este método possibilite a remoção de amônia em grande quantidade e, assim, torne o lixiviado passível de ação biológica, há grande risco de lançamento de amônia na atmosfera. Também há possibilidade do entupimento das tubulações pelo uso do hidróxido de cálcio para correção de pH; altos custos de operação e energia devido à necessidade de grande quantidade de ar a ser injetado; e ainda a necessidade do reajuste do pH final para descarte pós tratamento.

### **2.2.1.6 Evaporação**

A técnica consiste em vaporizar parte da fração líquida do lixiviado, através de fontes externas de energia, naturais ou artificiais. Quando o sistema operar em função do sol, o processo é conduzido em lagoas, porém de grandes áreas, para aumentar a superfície de contato entre a massa líquida e a energia proveniente. Caso a fonte energética seja artificial, a operações dá-se em tanques de evaporação, no entanto, há um custo elevado de energia para prover o calor necessário ao lixiviado (SILVA, 2002).

Um dos grandes problemas do processo ocorre devido ao mau cheiro, ao aumento da concentração de sais solúveis, há liberação de gases e compostos orgânicos voláteis para a atmosfera. A evaporação também ocorre em processos biológicos por tratamento em lagoas ou recirculação.

## **2.2.2 Tratamentos biológicos**

### **2.2.2.1 Recirculação de chorume no aterro**

Este método consiste no retorno do chorume para o interior das células do aterro, normalmente, através de aspersão (SILVA, 2002). Assim, promove a distribuição de umidade, matéria orgânica e micro-organismos para acelerar a decomposição dos resíduos presentes (SAM; ONAYB, 2001). Consequentemente, por causa das perdas por evaporação, o volume de chorume será reduzido.

O processo recirculativo deve ser controlado para maximizar a estabilização do aterro, pois o uso frequente acarreta em um excesso de volume nas células do aterro, que pode resultar na imposição de condições ácidas, as quais vão reduzir a atividade metanogênica, portanto, altera a cinética dos micro-organismos nos processos de decomposição (CHAN; CHU; WONG, 2002). Além

disso, há o risco de rompimento dos taludes de proteção e geomembranas das células do aterro (KOERNER; SOONG, 2000).

#### **2.2.2.2 Lodos ativados**

Os lodos ativados são formados por diversos constituintes, tais como bactérias, substâncias poliméricas extracelulares, partículas orgânicas e inorgânicas, além disso, o sistema ainda depende fatores operacionais como a agitação mecânica provida aos tanques de aeração. Tais características determinam a capacidade de floculação e sedimentação da biomassa, pois são responsáveis pela estrutura e propriedades dos flocos gerados (BARROS et al, 2007). Os sólidos (biomassa aglutinada) no fundo do decantador são recirculados para o tanque de aeração, através de bombeamento, para garantir a elevada concentração de micro-organismos ativos biologicamente, que desempenham atividades de estabilização da matéria orgânica carbonácea (BIDONE, 2007).

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, principalmente quando almeja-se uma alta qualidade de efluente. Entretanto, a complexidade operacional, o consumo energético e a mecanização são mais elevados. Alguns problemas operacionais tais atividade biológica afetada por deficiências nutricionais; metais e outros constituintes inibem a atividade biológica ou ainda a aeração excessiva em efluentes que contenham altas concentrações de metais promovem formação de espumas, que podem ser contornadas com antiespumantes ou misturadores mecânicos (QASIM; CHIANG, 1994).

#### **2.2.2.3 Filtros**

O filtro biológico consiste em um reator denominado de leito fixo ou de filme fixo, nos quais os micro-organismos estão aderidos a um material suporte (pedra brita, cascalhos, suportes plásticos, concreto triturado, cascas de árvore) que formam o recheio do reator.



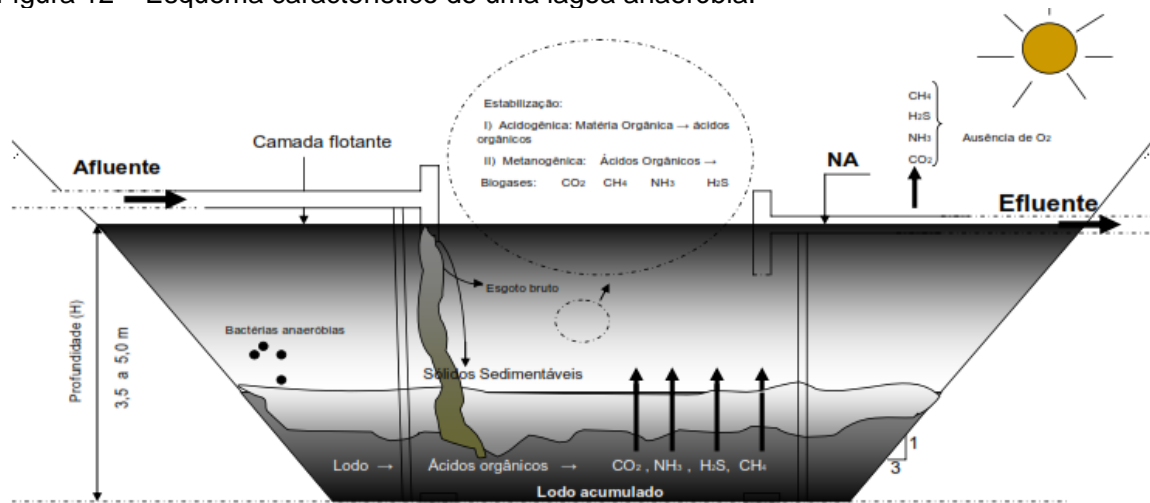
O filtro mais simples é composto por um leito de pedras ou de materiais inertes, com forma, tamanho e interstícios adequados para permitir a circulação do ar, enquanto dispositivos distribuem o efluente entre as peças que constituem o recheio. A ação biológica ocorre quando o líquido ao difundir através do leito promove o contato direto ao substrato e ao oxigênio (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

#### **2.2.2.4 Lagoas de estabilização**

As lagoas de estabilização são classificadas conforme a atividade metabólica de degradação predominante no processo, tais como anaeróbias, facultativas, de maturação ou aeróbias. A profundidade determina a fração da massa líquida com maior penetração de luz, portanto, maior taxa fotossintética. O sistema de lagoas pode ser distribuído em diversas combinações, para maximizar a qualidade padrão do efluente final, além disso, o uso de lagoas com profundidades menores e conformadas em chicanas apresentam maior eficiência (CAVALCANTI et al., 2001; TAKEUTI, 2003).

As lagoas anaeróbias têm a finalidade de efetuar a degradação orgânica na ausência de oxigênio, assim para impedir que oxigênio disponível na camada superficial seja transferido às camadas inferiores, os tanques devem possuir profundidade de 3,5 a 5 m. Como a superfície da lagoa é pequena comparada à profundidade, o oxigênio gerado pelas algas e o proveniente da reaeração atmosférica são desprezíveis. Neste processo, os sólidos são sedimentados no fundo da lagoa e a remoção de DBO tem início com a atividade de micro-organismos acidogênicos, que irão produzir ácidos orgânicos. Posteriormente, micro-organismos metanogênicos convertem os ácidos em água, gás carbônico e gás metano, de alto poder energético, por isso a reprodução e metabolismo bacteriano é menor. O método promove a remoção de 70% de sólidos suspensos e, principalmente, de 50 a 70% de DBO, mas a redução de coliformes não é significativa (MEIRA, 2003; SILVA FILHO 2007). A Figura 12 apresenta um esquema da lagoa anaeróbia.

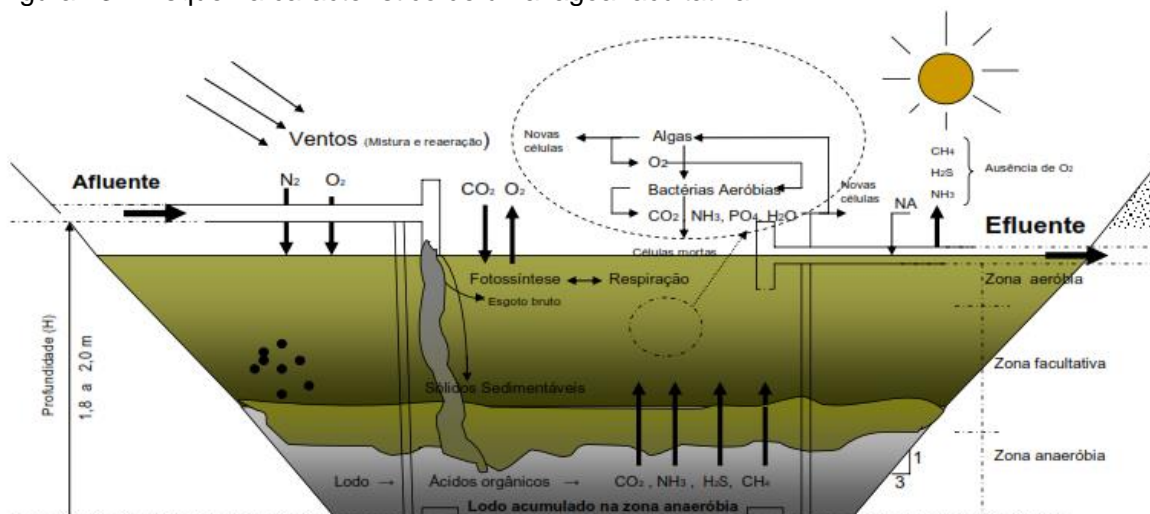
Figura 12 – Esquema característico de uma lagoa anaeróbia.



Fonte: SILVA FILHO (2007).

As lagoas facultativas são tanques com profundidade de 1,5 a 2 m e com finalidade para remoção de DBO e patógenos. A presença de oxigênio na lagoa é oriunda por algas e o processo de estabilização da matéria orgânica ocorre em três zonas distintas: zona aeróbia, facultativa e anaeróbia. Na camada superficial ocorre a oxidação da matéria orgânica por respiração aeróbia. Na camada intermediária, fora da zona de penetração da energia solar, tem-se a atividade de bactérias capazes de atuar com ou sem oxigênio. Na camada de maior profundidade os sedimentos sofrem decomposição anaeróbia com produção de gás carbônico, água, metano e outros (SILVA FILHO, 2007; MEIRA, 2003). A Figura 13 apresenta um esquema de uma lagoa facultativa.

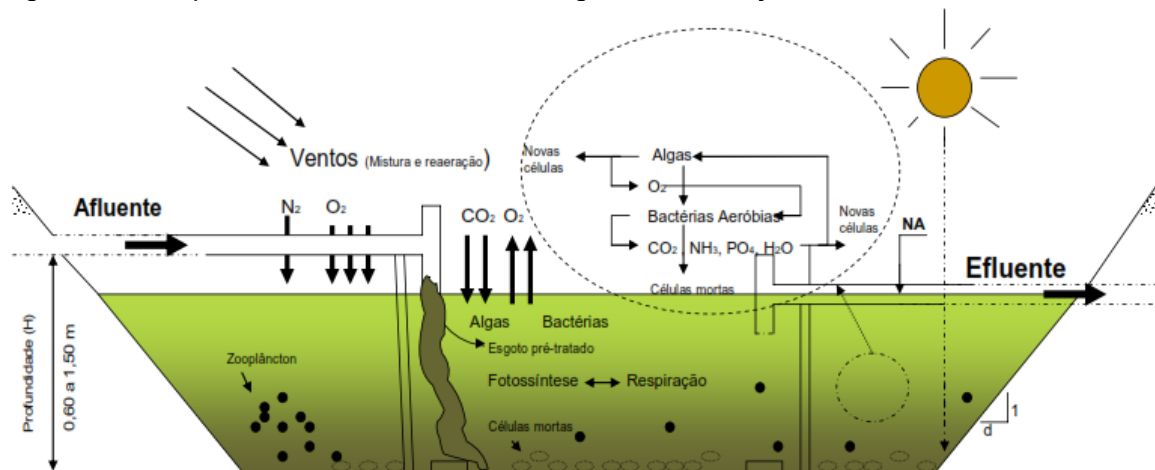
Figura 13 – Esquema característico de uma lagoa facultativa.



Fonte: SILVA FILHO (2007).

As lagoas de maturação possuem profundidade de 0,6 a 1,5 m, no entanto, as mais rasas de 0,8 a 1m são mais eficientes, pois permitem uma maior penetração dos raios ultravioletas para os micro-organismos presentes. Além disso, são importantes baixas profundidades, com elevada radiação solar, elevado pH e alta concentração de oxigênio dissolvido para que haja remoção de vírus, bactérias e micro-organismos em até 99,99%. A finalidade do processo é a remoção de patógenos e nutrientes, além da clarificação de efluentes de tratamentos convencionais ou de outras lagoas, através da redução dos sólidos sedimentáveis. Portanto, esta técnica é uma complementação que visa a melhoria de um efluente tratado (MEIRA, 2003; SILVA FILHO, 2007). A Figura 14 apresenta um esquema desse tipo de lagoa.

Figura 14 – Esquema característico de uma lagoa de maturação.



Fonte: SILVA FILHO (2007).

As lagoas aeradas são tanques com taludes de terra e profundidade de 2,5 a 5 m, que assemelham-se construtivamente às lagoas de estabilização facultativas. Entretanto, necessitam da introdução artificial de oxigênio, por aeradores mecânicos, para que os organismos decompositores consumam a carga orgânica solúvel e particulada. Funcionam como reatores biológicos de crescimento suspenso, sem recirculação do lodo, que após sedimentação é separado em períodos de anos (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000). Nesta técnica, os parâmetros de descarga nem sempre são obtidos e ainda existe o risco de perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação dos lençóis freáticos por infiltração.

Também há a necessidade da retirada do lodo do fundo da lagoa ou instalação de decantadores secundários para clarificar o efluente final (MORAIS, 2005).

### 2.2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma nova alternativa para o tratamento de efluentes, tanto tóxicos quanto recalcitrantes, e tem sido muito empregado tanto pela comunidade científica quanto industrial. Estes processos consistem na geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, com destaque para o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical possibilita a oxidação de inúmeros contaminantes tóxicos orgânicos em água, gás carbônico e íons inorgânicos oriundos de heteroátomos, em um curto período de tempo (MALATO et al., 2002; NOGUEIRA, 2007).

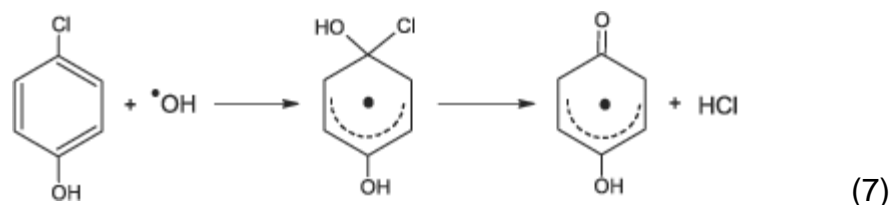
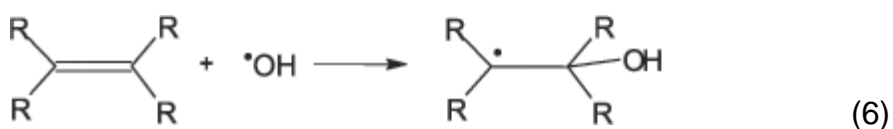
A capacidade reativa elevada destaca-se pela baixa seletividade e pelo potencial padrão de redução de 2,8 V, o que proporciona a reação de degradação da maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de  $10^6$  a  $10^9$  mol L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (ANDREOZZI et al., 1999). Os POAs podem ser conduzidos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, os quais radicais hidroxila são obtidos com ou sem irradiação ultravioleta.

A estrutura do contaminante orgânico influencia nos diferentes mecanismos reacionais do radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica para substâncias com insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações de radical-radical.

A oxidação de compostos orgânicos por radicais hidroxilas promove a abstração de hidrogênio e geram radicais orgânicos, conforme Equação 4. Estes radicais orgânicos reagem com o oxigênio molecular para formar radicais peróxido, conforme Equação 5, intermediários que provocam reações térmicas em cadeia para a completa mineralização da carga orgânica presente. Esta via reacional ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007)



A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos, conforme Equação 6. A rápida descloração de clorofenóis também corresponde à adição eletrofílica pela geração de íons cloreto, conforme Equação 7 (NOGUEIRA et al., 2007).



As reações de transferência eletrônica predominam para compostos orgânicos como hidrocarbonetos clorados, assim a ocorrência de adição eletrofílica ou abstração de hidrogênio é desfavorecida, conforme Equação 8 (NOGUEIRA et al., 2007).



Há possibilidade de reações entre radicais, conforme Equação 9 e 10, porém, não são desejáveis pois consomem os radicais hidroxilas, o que prejudica a eficiência de oxidação dos compostos orgânicos pelo processo de fotodegradação.



### 2.2.3.1 Sistema homogêneo

#### 2.2.3.1.1 Processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Uma das maneiras de produção do radical hidroxila pode ser pelo uso de um forte agente oxidante, tal como o peróxido de hidrogênio, com potencial de oxidação de 1,8V. O mecanismo amplamente aceito para a fotólise de peróxido com radiação UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila, conforme a Equação 11. Entretanto, elevadas concentrações de radical hidroxila prevalece a possibilidade de reação reversível, conforme a Equação 9, ou de consumir por via indesejada os radicais e prejudicar o processo oxidativo, conforme Equação 8. Além disso, a eficiência do processo também irá depender da constante cinética da reação de recombinação dos radicais por vias indesejados, conforme a Equação 12.



A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente ou através do uso de dados da literatura, uma vez que as condições operacionais sejam semelhantes. Evidentemente, a concentração de peróxido para que a cinética seja favorável deve ser equivalente à proporção estequiométrica, de acordo com a degradação de carbono no efluente. Através da quantificação da concentração de carbono orgânico total presente, pode-se determinar a quantidade de peróxido necessária, conforme as Equações 13, 14 e 15.



No entanto, Vogel et al. (2000) realizaram um estudo para obter o número médio de oxidação do carbono (*Mean Oxidation Number of Carbon – MOC*), em

que desenvolveram uma relação entre COT e DQO do efluente, conforme a Equação 16, que varia numa faixa de -4 (equivalente ao CH<sub>4</sub>) a +4 (equivalente ao CO<sub>2</sub>). Através do MOC determina-se o número de oxidação médio do carbono e, portanto, pode-se determinar a quantidade de agente oxidante (peróxido de hidrogênio) para o efluente.

$$\text{MOC} = 4 - 1,5 \left( \frac{\text{DQO}}{\text{TOC}} \right) \quad (16)$$

Na Alemanha, Köh et al. (2004) estudaram a degradação do lixiviado de três aterros distintos com resíduos domésticos e industriais. O chorume apresentava DQO de 790 a 920 mg L<sup>-1</sup> e DBO<sub>5</sub>/DQO inferior a 0,01, e após utilização do processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV houve remoção de 58 a 64% de DQO, o que aumentou a razão de biodegradabilidade para 0,15 a 0,16. No Brasil, em Curitiba, Pacheco (2004) aplicaram o processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV no chorume proveniente do aterro de Cachimba e obtiveram degradação de 75% da DQO.

### 2.2.3.1.2 Processos Fenton

Em 1894, o pesquisador Fenton publicou o estudo descritivo de como o íon ferroso produzia uma solução de elevada capacidade oxidativa, na presença de outro agente oxidante específico, assim esta solução tornou-se conhecida como reagente de Fenton. A reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio resulta na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), conforme Equação 17 (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005)



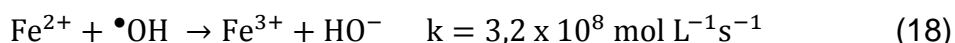
Nas últimas décadas, a aplicação do processo Fenton tem obtido bons resultados no tratamento de lixiviados de aterro, através de processos oxidativos avançados em conjunto com a otimização do pH de operação. Assim, é possível obter um menor custo, maior facilidade operacional, eficiência na remoção de

carga orgânica e aumento da biodegradabilidade. Normalmente, o processo Fenton tradicional é empregado com pH na faixa de 2 a 4,5 (DENG et al., 2006).

A aplicação do reagente Fenton em vários intervalos de pH foi estudada por Deng e Englehardt (2006), que obteve a maior remoção da carga orgânica no pH 3. Entretanto, com o pH abaixo de 3 a eficiência do método diminuiu, principalmente, por uma menor taxa de reação entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , além disso, esta reação pode ser inibida com excesso de radicais hidroxila que formam subprodutos tóxicos indesejados. Enquanto com o pH acima de 5, também houve perda de eficiência na remoção de DQO, pois aumenta a taxa de decomposição do peróxido, portanto, desativa os íons de ferro em hidróxido de ferro. A degradação em meio ácido era mais eficiente, segundo Kochany e Kochany (2009), por causa da maior concentração de radicais hidroxila nesta condição.

O sistema Fenton necessita de uma estequiometria de  $\text{Fe}^{2+}$  e o ajuste de pH otimizado, usualmente é feito com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após o tratamento, o efluente deve ser neutralizado para efetuar o descarte, nesta etapa é formada uma quantidade significativa de lodo, o que aumenta o custo operacional. Apesar disso, o volume de lodo obtido é muito menor com o volume de efluente a ser tratado e ainda alguns tipos de lodos residuais podem ser reutilizados, por exemplo, na composição de argilas para tijolos, que pode ser comercializado como um subproduto, de acordo com a NBR 10004 (2004), de que qualquer subproduto gerado, não é mais categorizado como resíduo.

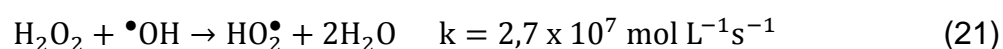
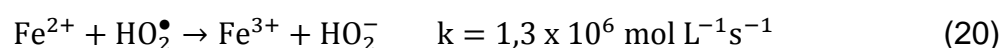
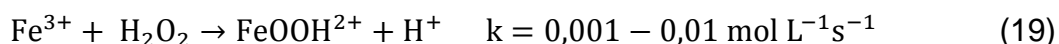
A coagulação química pode ocorrer no sistema, pela geração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  que reagem com íons hidróxido e formam complexos hidróxidos-férricos muito pouco solúveis (NEYENS; BAEYENS, 2003). Na ausência de um substrato, o radical hidroxila pode oxidar outro íon de Fe (II), conforme a Equação 18, que representa a principal reação de Fenton, apesar da ocorrência de outras reações no sistema, por formar o radical hidroxila que é um oxidante forte e não seletivo, capaz de oxidar (ou degradar) uma diversidade de poluentes (AMORIM, 2007).



Interferências provenientes da alta concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme já mencionadas anteriormente, pode atuar como sequestrador de radical hidroxila e formar o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ), o qual apresenta um menor potencial de



redução e, assim, prejudicar o processo oxidativo. Como o peróxido apresenta-se em excesso, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio é baixa em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ , já que a reação de do peróxido com o íon férrico é muito mais lenta do que com o ferroso, as reações descritas estão nas Equações 19, 20 e 21. Isso revela que apesar do ferro atuar como catalisador, em solução irá predominar o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , por apresentar redução oxidativa muito menor que o  $\text{Fe}^{2+}$  (CARDEÑA, 2009).

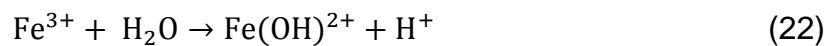


No Brasil Lange et al. (2006) analisaram a viabilidade desta técnica oxidativa no aterro de Belo Horizonte, em um processo batelada com capacidade de 1000 L e os resultados mostraram degradação de 61 a 75% de DQO, uma alta eficiência, através de uma menor quantidade de reagente, tempo de agitação e custo de operação. Na Eslovênia Gotjvan et al. (2009) estudaram a aplicação do reagente Fenton, no aterro da cidade de Ljubljama, ao utilizar uma relação mássica  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  próxima de 3 e obtiveram uma redução acima de 80% de DQO em apenas 30 minutos. Na Espanha Hermosilia et al. (2009) pesquisaram a aplicação do reagente Fenton no chorume gerado na cidade de Colmenar Viejo em Madri, a qual obteve uma remoção de 65% de COT e 75% de DQO.

### 2.2.3.1.3 Processos foto-Fenton

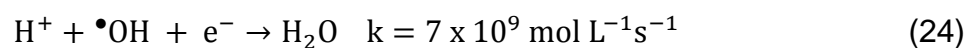
Na década de 50, a oxidação de poluentes orgânicos foi investigada com emprego de irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido, uma vez que relatado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação fornecia radicais hidroxila, que atuava na oxidação química. A produção do radical hidroxila através de espécies de íon férrico foi observada em processos oxidativos de hidrocarbonetos em águas superficiais, o qual apresentou bons resultados. Em uma solução aquosa isenta de outros ligantes, os íons férricos sofrem hidrólise com o aumento do pH do meio e formam espécies complexas hidroxiladas,

conforme a Equação 22. Quando estes complexos recebem irradiação, ocorre a propagação de um elétron de um orbital centrado no ligante para um centrado no metal, denominada de transferência de carga ligante-metal (“ligando to metal charge transfer”, LMCT), a qual implica na redução do íon férrico em ferroso e oxidação do ligante, conforme Equação 23, para formar o radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007)



A reação do íon ferroso oriundo desta irradiação na presença de peróxido de hidrogênio dá sequência à reação de Fenton, conforme já mencionada na Equação 17 e 18. Portanto, a reação é catalítica e estabelece-se um ciclo de autoregeneração do íon ferroso no sistema. Os íons férricos possuem absorvância na região do visível e isto pode ser maximizado, através da influência do pH, que possibilita uma maior formação de espécies hidroxiladas capazes de absorvâncias máximas de até 400 nm, ao invés de 300 nm, o que permite a utilização de radiação solar no processo Foto-Fenton (CARDEÑA, 2009).

Nos processos de Fenton e Foto-Fenton por serem catalisados por íons de ferro, é importante o controle do pH reacional para que não haja hidrólise destes íons e formação de hidróxidos muito pouco solúveis, o que afetaria negativamente a degradação da carga poluente. Diversos trabalhos efetuaram uma análise da influência do pH na degradação e observaram que a eficiência é máxima na estreita faixa de 2,5 a 3. Uma vez que valores acima de pH 3 inicia-se a precipitação do íon férrico, portanto, diminui a interação com o peróxido e diretamente na geração de radicais hidroxila. A formação de íons férricos pouco solúveis aumenta a turbidez do efluente e, conseqüentemente, reduz a efetividade da incidência de luz (PARSONS, 2005). No entanto, pH abaixo de 2,5 também afeta o processo oxidativo, apesar do ferro estar solúvel, pois a elevada presença de  $\text{H}^+$  provoca o sequestro e inibição dos radicais hidroxila, conforme Equação 24 (SPINKS; WOODS, 1990).



Na Espanha, na cidade de Colmenar Viejo, Hermosilia et al. (2009) empregaram o foto-Fenton e conseguiram remover 75% de COT e 80% de DQO, através de uma lâmpada de 400 W. No Brasil, Loures (2011) efetuou a aplicação do foto-Fenton no efluente lácteo da Danone (Guaratinguetá, SP) com lâmpada artificial e obteve uma remoção de 90% de COT e 92% de DQO. Em Portugal, dentro da universidade do Porto, Vilar et al. (2011) utilizaram uma planta piloto de 30 L, em processo batelada e luz solar, para avaliação do tratamento do chorume do aterro de Planalto Beirão, no qual observou-se em apenas 2 horas uma degradação de 40% de COT, 82% de polifenóis e 83% de aromáticos.

#### 2.2.3.1.4 Ozonização

A decomposição de compostos orgânicos com ligações duplas entre carbonos é realizada pelo tradicional mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise), por isto o ozônio é mundialmente conhecido. Portanto, o uso de ozônio consiste em uma reação de oxidação seletiva e lenta, que dependerá das espécies químicas envolvidas no processo.

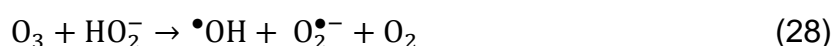
A produção do ozônio pode ser obtida por exposição do gás oxigênio à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico ou ainda descarga eletroquímica. Este último é o mais empregado nos ozonizadores comerciais, pelo fato de prover uma maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Também conhecido por efeito corona, o equipamento consiste entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial, cerca de 10 kV, pelo qual ocorre a passagem de ar ou de oxigênio puro para geração de ozônio, conforme as Equações 25 e 26.



O ozônio apresenta potencial padrão de redução de 2,08V, superior à compostos notoriamente oxidantes, tais como o peróxido de hidrogênio ( $E^\circ = 1,78V$ ), permanganato de potássio ( $E^\circ = 1,68V$ ) e cloro gasoso ( $E^\circ = 1,36V$ ). No

entanto, os dois últimos quando utilizados podem gerar subprodutos mais tóxicos do que os poluentes originais do efluente, tais como íons de metálicos e compostos organoclorados, respectivamente. Diferentemente, destes dois oxidantes, o produto preferencial de degradação do ozônio é o oxigênio, não poluente e fundamental para os micro-organismos. Por isso, ao apresentar uma elevada capacidade oxidativa obtém eficientes resultados na degradação de fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos clorados e aromatizados (OLIVEIRA; PASQUAL, 2009).

No tratamento com ozônio as vantagens estão no alto potencial de oxidação, aumento da concentração de oxigênio dissolvido na água e a elevada eficiência quando combinado com demais técnicas; em contrapartida, apresenta alto custo, alta reatividade, baixa seletividade e ainda alta instabilidade, por isso deve ser gerado “*in situ*” (DEZOTTI, 2008). Como realiza apenas uma oxidação parcial de compostos orgânicos, a viabilidade do custo-benefício é um dos maiores dificuldades no uso do ozônio, ocasionado pela baixa solubilidade e estabilidade aquosa, que depende principalmente do pH reacional, já que a decomposição do mesmo é acelerada na presença de íons hidroxila, conforme Equações 27 e 28 (VON GURTEN, 2003).

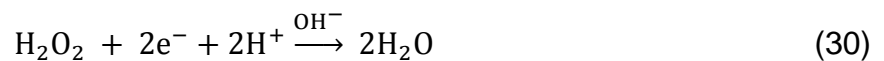
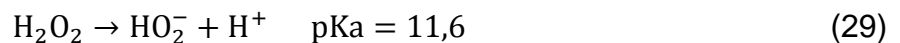


A variação do pH irá influenciar o tipo de mecanismo realizado durante o processo ozonizado, de tal modo que em condições ácidas ( $pH \leq 4$ ) atua o mecanismo direto (também denominado de ozonólise), enquanto para condições alcalinas ( $pH \geq 10$ ) predomina o mecanismo indireto (através de reações radicalares), e quando em condições neutras ( $pH \approx 7$ ) ambos podem coexistir, dependendo do composto alvo e da presença de metais de transição (ozonização catalítica). Independente da reação ocorrer via direta ou indireta, apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo, na esterilização de agentes patogênicos e menor toxicidade, além disso, promove remoção de cor pela

degradação de compostos cromóforos e de odor pela oxidação de sulfetos (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

#### 2.2.3.1.4.1 Processos O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A combinação entre peróxido e ozônio pode tratar diversos contaminantes orgânicos presentes em quantidades muito baixas, da ordem de ppb (partes por bilhão). O peróxido de hidrogênio, apesar de poderoso oxidante, é um ácido fraco e instável, principalmente, se o pH apresentar o mesmo valor do pKa, conforme as Equações 29, 30 e 31 (DOMÈNECH et al., 2001).



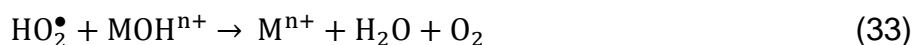
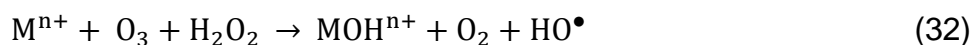
#### 2.2.3.1.4.2 Ozonização catalítica

A eficiência da técnica de ozonização pode ser potencializada pelo uso em conjunto com metais de transição no processo oxidativo, dentre eles destacam-se ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), cobalto (Co), cádmio (Cd), cobre (Cu), prata (Ag), cromo (Cr) e zinco (Zn). O emprego destes catalisadores influi na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, no mecanismo reacional e na taxa de tratabilidade (KASPRZYK-HORDERN; ZIOTEK; NAWROCKI, 2003).

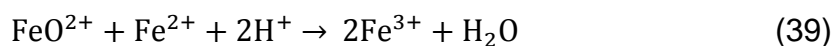
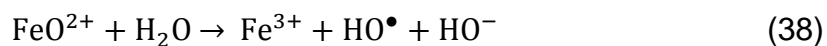
A ozonização catalítica atua geralmente por dois processos: a geração de radicais pela decomposição do ozônio pelo metal ou a reação de oxidação pela formação de complexos entre o catalisador metálico e a carga orgânica. No primeiro processo, o ozônio pode ser decomposto pelos íons metálicos por

diferentes mecanismos, porém, na maioria dos casos ocorre a formação de radicais hidroxila.

Hill<sup>2,3</sup> (1948; 1949 apud, MAHMOUD; FREIRE, 2007, p. 200) demonstrou por evidências experimentais essa interação direta conforme Equação 32, na qual o metal pode ter o estado de oxidação original restaurado por reações paralelas com espécies radicalares, como por exemplo, o radical hidroperoxila, conforme Equação 33. Segundo Gottschalk et al. (2000) existem evidências de que o íon metálico decomponha o ozônio com geração do radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), que irá transferir os elétrons à molécula de ozônio e produzir o ozonóide ( $O_3^{\bullet-}$ ), instável, que conseqüentemente, ocasiona a formação de radicais hidroxila, conforme as Equações 34, 35 e 36.



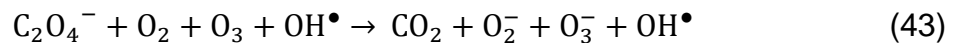
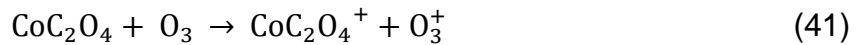
Diversos estudos revelam que o sistema com adição de ferro catalisa a decomposição do ozônio, através de um intermediário ( $FeO^{2+}$ ) promotora de hidroxilas, conforme Equação 37 e 38. A espécie intermediária ainda é capaz de oxidar o íon ferroso para férrico, conforme Equação 39, em uma velocidade reduzida que pode limitar a promoção de radicais hidroxila, principalmente, se o íon ferroso estiver em elevadas concentrações (ARSLAN; BALCIOGLU; TUHKANEN, 2000).



<sup>2</sup> Hill, G. Kinetics, mechanism, and activation energy of the cobaltous ion catalyzed decomposition of ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 4, p. 1306-1307, 1948.

<sup>3</sup> Hill, G. The kinetics of the oxidation of cobaltous ion by ozone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 7, p. 2434-2435, 1949.

Pines e Reckhow (2002) propuseram o segundo processo de interativo entre metais de transição e o ozônio, denominado de complexação, através da ozonização de ácido oxálico em pH 6 na presença de cobalto. Inicialmente, o cobalto sofre o ataque do ozônio, em seguida, o oxalato compartilha os elétrons ao metal para a formação do complexo oxalato-Co(II). Posteriormente, o complexo é oxidado e produz o complexo de oxalato-Co(III), que por ser instável decompõe-se em Co(II) e o radical de oxalato, conforme as Equações 40, 41, 42 e 43.



A degradação do oxalato aumentou com o reajuste do pH de 6,7 para 5,3, tal fato comprova o mecanismo proposto, uma vez que em processos de ozonização convencionais a redução do pH acarreta em menor redução de poluentes, pois reduz a concentração de íons hidroxila, responsáveis por decompor o ozônio e gerar radicais hidroxila. Além disso, testaram o uso de um agente sequestrador de radicais hidroxila e que não houve qualquer mudança na degradabilidade do ácido oxálico, o que demonstra ser efetiva a reação direta entre ozônio e complexo de cobalto-oxalato (PINES; RECKHOW, 2000; BELTRÁN, 2002).

O estudo de degradação do 2-clorofenol foi avaliado na presença de chumbo (Pb), cobre (Co), zinco (Zn), ferro (Fe), titânio (Ti) e manganês (Mn), o que revelou um aumento na oxidação química do composto para todos os metais propostos. O resultado mais eficiente foi com o emprego de 1 mg L<sup>-1</sup> de manganês em pH 3, na qual a remoção orgânica passou de 12,6 para 98% em apenas 60 minutos. A avaliação demonstrou que o aumento da eficiência segue a ordem: O<sub>3</sub> sozinho < Pb<sup>2+</sup> ≈ Cu<sup>2+</sup> ≈ Zn<sup>2+</sup> < Fe<sup>2+</sup> ≈ Ti<sup>2+</sup> < Mn<sup>2+</sup> (NI; CHEN, 2001).

Diversos trabalhos relatam o manganês como agente oxidante promissor, em baixas concentrações da ordem de 0,5 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. No entanto, o manganês apresenta uma limitação, pois atua apenas cargas poluentes com baixas concentrações recalcitrantes, ou seja, pequenas concentrações de ácidos

húmicos. Estudos demonstraram que para DQO superiores a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , ocorre a inibição do manganês e a eficiência era drasticamente reduzida (MA; GRAHAM, 1999).

Apesar dos bons resultados obtidos nos processos catalíticos, é fundamental que os metais utilizados sejam removidos ao final do tratamento, devido à toxicidade elevada quando presentes em corpos d'água. Além disso, o uso excessivo pode ocasionar um elevado custo do tratamento, pois os metais catalíticos são onerosos, e, portanto, a viabilidade do processo necessita estudos de otimização entre quantidade e eficiência (ASSALIN; DURÁN, 2007).

### **2.2.3.2 Sistema heterogêneo**

Os sistemas heterogêneos surgiram devido aos problemas inerentes dos sistemas homogêneos, por causa da perda ou difícil recuperação dos metais utilizados no processo. Diversos pesquisadores estudaram o uso de semicondutores, em geral, óxidos metálicos (como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) ou ainda de suportes (sílica gel, alumina, atapulgita) para imobilização destes óxidos ou íons metálicos (ASSALIN; DURÁN, 2007). A imobilização do catalisador nos suportes é feita para aumentar a eficiência do processo, além de facilitar a recuperação do catalisador para outros processos, já que o sistema encontra-se em fase sólida-líquida (PARRA et al. 2004).

O princípio da técnica ocorre pelas etapas de quimiossorção na superfície do catalisador combinadas às propriedades oxidantes do ozônio. Neste sistema, a dissolução do ozônio aumenta pela presença da superfície heterogênea, enquanto as propriedades de adsorção do catalisador, o pH reacional e a decomposição do ozônio são os principais fatores que influem na eficiência do processo (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Na catálise heterogênea, quando óxidos metálicos estão presentes, os mecanismos mais considerados são relativos à adsorção simultânea do ozônio e das moléculas orgânicas na superfície do catalisador. O superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), formado pela adsorção do ozônio, transfere um elétron para outra molécula de



ozônio para geração do íon ozonóide ( $O_3^{\bullet-}$ ), conforme Equação 34, que provoca uma reação em cadeia para produção de radicais hidroxila. As reações de oxidação podem ocorrer tanto em sítios ativos na superfície catalítica do óxido quanto na fase líquida do sistema (LIN; KAWAI; NAKAJIMA, 2002).

Todavia, quando a catálise heterogênea é realizada na presença de metais fixados em suportes, o mecanismo reacional adotado baseia-se na transferência de elétrons do metal para as moléculas de ozônio. Conseqüentemente, ozonóides ou radicais hidroxila são formados e reagirão com moléculas orgânicas adsorvidas posteriormente ao catalisador, o que ocasiona a mineralização do poluente (LEGUBE; LEITNER, 1999).

Estudos revelaram que as atividades catalíticas são maiores, quando íons metálicos estão fixados em óxidos metálicos do que sem metais no sistema. Provavelmente, isto acontece devido ao aumento na taxa de transferência de elétrons e, portanto, maior oxidação (KASPRZYK-HORDERN; ZIOTEK; NAWROCKI, 2003).

Lin, Kawai e Nakajima (2002) avaliaram a eficiência de diversos metais quando impregnados em alumina ( $Al_2O_3$ ), na decomposição do ozônio, que pode ser influenciada diretamente pela natureza do substrato e do metal, além da interação entre ambos. Os resultados demonstraram que o ozônio foi decomposto em uma razão maior conforme a relação:  $Pt > Pd > Ag > Ru \sim Rh \sim Ir > Ni > Cd > Mn > Fe > Cu > Zn \sim Zr$ .

A presença de ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ) e de cátions ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) influencia na taxa de degradação heterogênea, por diversos fatores e de acordo com o efluente (WANG et al., 2002). Alguns destes, como carbonatos e cloretos, atuam como sequestradores de radicais hidroxila (CARROCCI, 2009). A adsorção de matéria orgânica no semicondutor é afetada pela alteração de pH, temperatura e forças iônicas.

A influência do pH e do suporte foram estudados e evidenciados por Tong et al. (2003), através do óxido de manganês em suportes de ácidos sulfosalicílico e propiônico. A reação pelo primeiro suporte proveu alta remoção, enquanto para o outro não houve qualquer atividade na redução da carga orgânica.

Geralmente, os sistemas heterogêneos que utilizam óxidos metálicos, com ou sem metais imobilizados, são operados em conjunto com a irradiação solar ou artificial. Um estudo realizado para degradação do ácido oxálico, através de

dióxido de titânio (anatase) em suspensão sem irradiação UV, resultou numa maior eficiência comparada a processos não catalisados (BÉLTRAN et al., 2002). Entretanto, Addamo et al. (2005) não verificaram qualquer correlação da presença do catalisador na degradação deste composto, podendo ter ocorrido uma complexação diferenciada do oxalato ao ozônio na superfície do catalisador, dependente de pH. Hug e Sulzberger (1994) observaram intensa absorção do ácido oxálico sobre a superfície deste catalisador em meio ácido (pH 3), enquanto nada ocorreu em meio alcalino (pH 8).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Principal**

Propor um processo oxidativo avançado de baixo custo para a degradação química do chorume, proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP, através do reaproveitamento do resíduo industrial de borra de fosfato como reagente.

#### **3.2 Específicos**

- Caracterização do chorume pré e pós-tratamento;
- Caracterização da borra de fosfato;
- Avaliação do processo de degradação pelas respostas de COT;
- Otimização da quantidade de borra de fosfato a ser empregada;
- Avaliação da redução de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) por precipitação como estruvita;
- Avaliação do custo de bancada dos tratamentos realizados.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a realização deste projeto foi utilizado chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP, fornecido pela empresa Vale Soluções Ambientais (VSA). Os experimentos e as determinações analíticas foram realizados na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) nos laboratórios LOB (Departamento de e Ciências Básicas e Ambientais) e LOQ (Departamento de Engenharia Química) seguindo os protocolos de ensaios vigentes.

### **4.1 Amostragem e preservação**

O chorume foi coletado da lagoa junto ao aterro sanitário, em um dia ensolarado e seco numa temperatura média de 25 °C em junho de 2013, retirado através de um balde e transferido para bombonas de 40 L. Para a realização dos experimentos exploratórios foram recolhidos 120 L (amostragem com única coleta) e depois de homogeneizado, o mesmo foi acondicionado em uma câmara fria a 4 °C do LOT (Departamento de Biotecnologia) da EEL-USP.

Como material complementar utilizado para a remoção da amônia, o resíduo de borra de fosfato foi coletado diretamente no decantador do processo de fosfatização da empresa Maxion, de Cruzeiro-SP, o qual foi mantido em temperatura ambiente no Laboratório de Meio Ambiente do LOB (Departamento de Ciências Básicas e Ambientais). A primeira coleta foi efetuada em um frasco âmbar de 1 L para caracterização e realização de testes preliminares. A segunda coleta foi realizada em uma bombona de 5 L para a realização dos experimentos.

### **4.2 Reagentes**

Para o processo ozonização catalítica foram usados: resíduo de borra de fosfato; ácido clorídrico técnico (HCl 36,5% m/m), ácido sulfúrico técnico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

98% m/m), hidróxido de sódio técnico (NaOH 50% m/m) e borra catalítica em pó (metodologia desenvolvida no projeto).

Para o processo precipitação da estruvita foram usados: óxido de magnésio (95% PA); cloreto de magnésio (99% PA), borra de fosfato alcalina (metodologia desenvolvida no projeto) e hidróxido de sódio técnico (NaOH 50% m/m).

Os reagentes e soluções empregados para as caracterizações analíticas foram:

**Determinação da DBO:** tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 mol  $\text{L}^{-1}$ ), cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$  0,25 mg  $\text{L}^{-1}$ ), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$  36,42 mg  $\text{L}^{-1}$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$  22,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ), tampão fosfato pH 7,2 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  8,5 g  $\text{L}^{-1}$  /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  21,7 g  $\text{L}^{-1}$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  16,3 g  $\text{L}^{-1}$  /  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,7 g  $\text{L}^{-1}$ ), sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  36,40 g  $\text{L}^{-1}$ ), azida sódica (NaOH / NaI /  $\text{NaN}_3$ , 50:14:1 proporção em massa).

**Determinação da DQO:** biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  1596 mg  $\text{L}^{-1}$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1,0 eq  $\text{L}^{-1}$ ), solução de ácido sulfúrico concentrado (98% m/m), sulfato ácido de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  0,67% m/v em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$  0,5 g)

**Determinação de fenol:** fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  1 g  $\text{L}^{-1}$ ), bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$  150 g  $\text{L}^{-1}$ ) e o reagente folin.

**Determinação de fósforo:** fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  219,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e solução de metavanato-molibdato de amônio ( $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  25 g  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  1,25 g  $\text{L}^{-1}$  e HCl 33% v/v).

**Determinação de metais:** solução de água régia ( $\text{HNO}_3$  65% m/m, HCl 36,5% m/m, proporção 1:3), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% m/m) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/m).

**Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico:** tampão de borato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  4,8 g  $\text{L}^{-1}$  e NaOH 352 mg  $\text{L}^{-1}$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  20 g  $\text{L}^{-1}$ ), hidróxido-tiosulfato de sódio ( $\text{NaOH}$  250 g  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  12,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  5 eq  $\text{L}^{-1}$ ), reagente de digestão ácida ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  134 g  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  11,43 g  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  13,4 % v/v) e o reagente Nessler.

**Determinação de óleos e graxas:** ácido clorídrico (HCl 36,5% m/m), diatomácea (terra de infusórios) e hexano (95% m/m).

**Determinação de surfactantes (detergentes):** solução azul de metileno (0,1 g  $\text{L}^{-1}$  azul metileno e 43,5 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), solução de lavagem (43,5 g  $\text{L}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) e clorofórmio (99,8% m/m).

### 4.3 Equipamentos

- Balança analítica – Shimadzu, modelo AY220;
- Balança semi-analítica – Shimadzu, modelo BL3200H;
- Espectrofotômetro UV-Vis – Bel Photonics, modelo SP 1105;
- Placa de aquecimento com controle de temperatura, tempo e agitação magnética – Logen Scientific, modelo LS59D;
- Bomba peristáltica – Logen Scientific, modelo LS2400;
- PHmetro de bolso – Hanna Instruments, modelo 6M;
- Ozonizador – Ozone & Life, modelo O&L 3.0 RM;
- Forno digestor de DQO construído no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio;
- Bloco digestor de nitrogênio – Quimis, modelo Q327828EXM;
- Conjunto de placa de sebelin para Soxhlet – Quimis, modelo Q308;
- Incubadora – SP Labor, modelo SP-500 BOD;
- Estufa de esterilização e secagem – SP Labor, modelo SP-100/42/A;
- Forno mufla – SP Labor, modelo SP-1200;
- Analisador de carbono – Shimadzu, modelo TOC-V<sub>CPN</sub>;
- Espectrômetro de absorção atômica (EAA) – PerkinElmer, modelo AAnalyst 800;
- Espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) – PerkinElmer, modelo Optima 8000;
- BOD Sensor – Velp Scientifica, modelo S10220136;
- Turbidímetro – TECNOPON, modelo TB 1000;
- Moinho analítico com cortador tipo faca – IKA, modelo A11 B;
- Agitador magnético sem aquecimento – Quimis, modelo Q221M;
- Medidor de potência e consumo – ICEL, modelo ME-2500.

### 4.3.1 Análise de metais

As determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse no resíduo de borra de fosfato foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica (EAA), marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 800, conforme Figura 15, que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida.

O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo *Littrow* para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Possui faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de *background*, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de *background* por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 etapas de parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

Figura 15 – Espectrômetro de absorção atômica (EAA), utilizado na determinação dos metais.

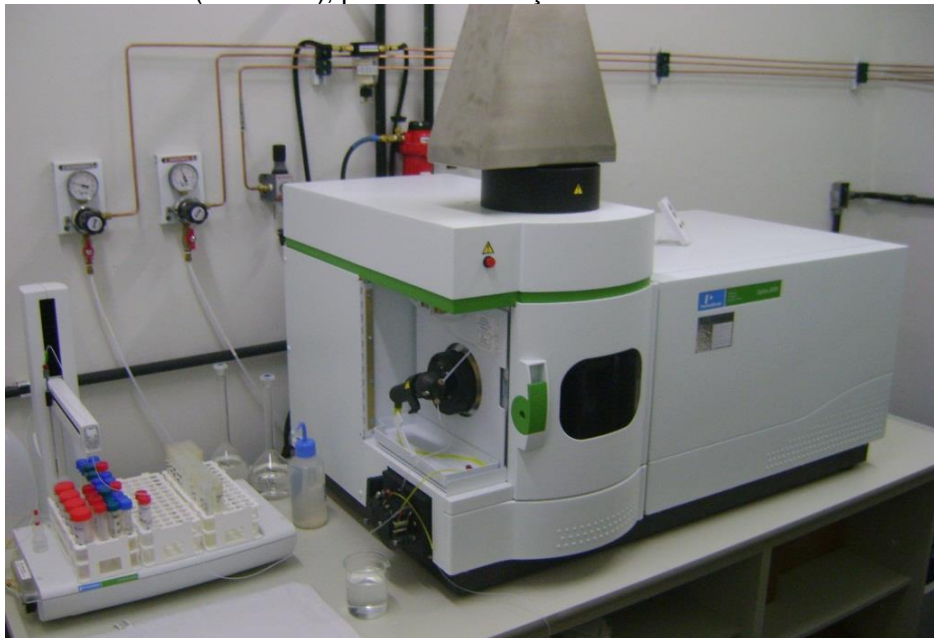


Fonte: próprio autor.

A partir de março de 2014, as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse no resíduo de borra de fosfato e no chorume “in natura” e pós-tratamento foram realizadas em um espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), marca PerkinElmer, modelo Optima 8000, conforme Figura 16.

O equipamento possui um sistema integrado com quatro tipos de nebulizadores: 1) *Cross flow* – para matrizes complexas ou digestão em HF; 2) *Mira mist* – para alto teor de sólidos ou digestão em HF; 3) *Gemcone low flow* – para alto teor de sólidos e 4) *Meinhard C1* – maior sensibilidade, não indicada para alto teor de sólidos e nem digestão em HF.

Figura 16 – Espectrômetro de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), para determinação de metais e fósforo.



Fonte: próprio autor.

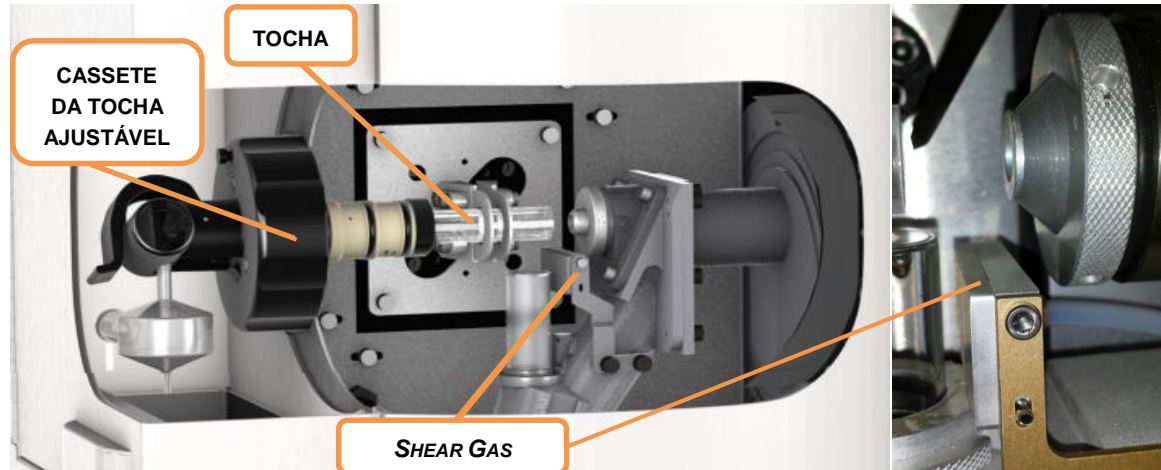
Contém três tipos de câmaras de nebulização: 1) *Scott* – resistente a HF e indicado para matrizes em geral; 2) *Unbaffled cyclone* – não resistente à HF e 3) *Baffled cyclone* – não resistentes à HF, sendo específica para alto teor de sólidos.

Apresenta diversos componentes de tocha para chama em amostras inorgânicas ou orgânicas, além de um amostrador automático S10. O equipamento apresenta sistema ótico de feixe radial e axial, com componentes óticos revestidos com material anticorrosivo e tampa protetora. Internamente, possui uma câmara acoplada dentro da câmara de combustão, cuja temperatura atinge 10000 K. Possui sistema de correção de *background* e programação de métodos definidos para interferências. Além disso, possui uma ferramenta



específica denominada de *Shear Gas* (sistema de gás perpendicular), que não requer manutenção, responsável por remover a região fria do plasma (ao eliminar interferências e minimizar a necessidade de usar supressores de ionização) e otimiza o desempenho da vista axial. A Figura 17 apresenta a vista lateral do sistema de gás perpendicular.

Figura 17 – Vista do sistema do *Shear Gas* (sistema de gás perpendicular) no ICP OES.



Fonte: próprio autor.

Ainda existe a possibilidade de uma coluna ser acoplada para identificação das espécies de ferro presentes ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). Possui um sistema de gerador de hidretos para análises de mercúrio (Hg), arsênio (As), bismuto (Bi), germânio (Ge), selênio (Se) e telúrio (Te). Alguns elementos não metálicos tais como cloro (Cl), nitrogênio (N), carbono (C), fósforo (P), enxofre (S) e os demais metais, inclusive, o bismuto (Bi) podem ser analisados sem o gerador de hidretos. Apresenta controle automático via software, que permite um programa analítico, com ajuste de vazões de gases ( $\text{Ar}$  e  $\text{N}_2$ ) e da introdução de analito pela bomba. Seu sistema de difração permite varreduras espectrais com resolução de 0,001 nm.

#### 4.4 Metodologias Analíticas

Para a caracterização físico-química do efluente “in natura” utilizou-se os métodos definidos pelo Standard Methods e APHA-AWWA, conforme aos parâmetros descritos no Artigo 18 do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB e Artigo 16 da Resolução CONAMA 430 de 2010, respectivamente, nos ANEXOS A e B.

#### 4.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO) [SM 5220 D]

A determinação de DQO baseou-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm para alto teor e de 420 nm para baixo teor (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é introduzida em um bloco digestor (Figura 18) por 1 hora e 30 minutos, na presença de um forte agente oxidante (dicromato de potássio), em um sistema fechado. Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. Os reagentes utilizados também contêm íons prata e mercúrio. O catalisador do sistema é a prata, enquanto o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Os procedimentos e a curva analítica estão no ANEXO C.

Figura 18 – Bloco digestor em alumínio com termômetro para análise de DQO, construído no LOM (departamento de Engenharia de Materiais).



Fonte: próprio autor.

#### 4.4.2 Demanda Biológica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>) [SM 5210 B]

A DBO<sub>5</sub> de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica estável. A DBO 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 DBO<sub>5</sub> (APHA-AWWA, 2005; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO<sub>5</sub> nas amostras foram baseados no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Conforme descritos no ANEXO D.

#### **4.4.3 Determinação do nitrogênio amoniacal e orgânico [Cetesb L5.136]**

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se uso de uma solução tampão de borato e de hidróxido de sódio para a elevação do pH para 9,5. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, a amostra inserida no tubo de borossilicato é colocada no bloco digestor para provocar o seu desprendimento, que será transferido para um condensador através de um sistema de sifão e rolhas de silicone. Em seguida, a amônia condensada foi recolhida em um balão volumétrico de 100,0 mL com solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal da amostra pode ser determinada.

Para o nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio foi convertido em sulfato de amônio por digestão com solução de sulfato ácido de cobre. Ao produto digerido foi adicionada fenolftaleína e, em seguida, solução alcalina de hidróxido-tiosulfato de sódio até coloração rósea, então a amônia resultante foi destilada conforme método anterior. Ambas as formas originais presentes na amostra foram convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada e as leituras foram realizadas em 420 nm, após 15 minutos da adição do complexante. Os procedimentos e curva analítica estão no ANEXO E.

#### **4.4.4 Determinação de fósforo [SM 4500-P C]**

A determinação de fósforo pode ser por meio de método espectrofotométrico, através de cromatografia de cátions e ânions ou ainda por espectro de emissão atômica acoplado de plasma induzido. Inicialmente a caracterização de fósforo presente no resíduo de borra de fosfato foi determinado através de método espectrofotométrico, com digestão prévia em água régia, conforme os parâmetros do anexo F. A partir de 2014, a determinação da concentração de fósforo foi realizada através do equipamento de ICP OES, através de digestão prévia em água régia, para caracterização deste elemento no resíduo de borra de fosfato, na borra em pó e na solução alcalina de fosfato, bem como no chorume *in natura* e tratado.

#### **4.4.5 Determinação de fenol**

As determinações dos compostos fenólicos neste trabalho foram determinadas por meio de método colorimétrico na espectrofotometria UV/visível. Em uma alíquota de amostra em béquer foram adicionados os reagentes de carbonato de cálcio e Folin, em seguida, a solução foi aquecida à 50 °C durante 15 minutos. O agente complexante de Folin, após aquecimento controlado adquire coloração azul. Após resfriamento, o conteúdo da solução foi transferido para um balão volumétrico e realizada a medida em 720 nm.

#### **4.4.5 Determinação de carbono orgânico total (COT)**

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, conforme a Figura 19, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e para determinação de amostras que contenham apenas compostos orgânicos pode-se

determinar o carbono orgânico total (COT) pelo método de carbono orgânico não purgável (*Non-Purgeable Organic Carbon* – NPOC) por espectroscopia no infravermelho. Enquanto para amostras com teores de carbono tanto orgânicos quanto inorgânicos deve-se determinar o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) pelo método do carbono orgânico total (*Total Organic Carbon* – TOC).

Para determinação do carbono orgânico total, a curva analítica de NPOC foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 até 1000 mg L<sup>-1</sup>. Para a determinação de carbono total, a curva analítica de COT foi preparada com um padrão misto de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, na faixa compreendida entre 0 a 1000 mg L<sup>-1</sup>. O limite de detecção do método é de 2 mg L<sup>-1</sup> e o coeficiente de variação estabelecido para análises de COT, TC e CI foi de 3%.

Figura 19 – Analisador de carbono total, para determinação da concentração de carbono.



Fonte: próprio autor.

O método de análise adotado foi o NPOC, uma vez que a quantidade de compostos orgânicos voláteis presentes no chorume é desprezível (< 2 mg L<sup>-1</sup>) comparado ao teor de carbono orgânico total. A amostra foi preparada entre pH 2,9 a 3,1, sem presença de precipitados, a qual após homogeneização, foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono orgânico total (COT), através do método de NPOC.

#### 4.4.6 Determinação de metais [SM 3000]

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 430/11 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuais e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 2005).

A adaptação da metodologia do Standard Methods (3000 - Metals), baseada na análise de elementos metálicos via atomização por chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* – FAAS), foi utilizada para a determinação de Cr, Cu, Fe, Mg e Zn. As lâmpadas utilizadas para Cu, Fe, Mg e Zn foram do tipo HCL (*Hollow Cathode Lamp* – Lâmpada de cátodo oco) e para o Cr foi usada uma do tipo EDL (*Electrodeless Discharge Lamp* – Lâmpada de descarga sem eletrodo).

Para a caracterização do resíduo de borra de fosfato, após homogeneização, foi adicionado uma alíquota de 1 mL e digerida com 3 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub>; 3:1 v/v) durante 30 minutos em bloco digestor. Após digestão, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100,0 mL e foi realizada análise no EAA. Posteriormente, a partir de março de 2014, o resíduo de borra de fosfato foi caracterizado, após homogeneização, pela pesagem de três gotas e, em seguida, digeridas com 3 mL de água régia durante 30 minutos em placa de aquecimento. Em seguida, o volume foi transferido para um balão volumétrico de 50,0 mL e feita a quantificação dos elementos de interesse no ICP OES.

Para amostras de chorume *in natura* e pós-tratadas foram adicionadas alíquotas de 20,0 mL com 3 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e digeridos em chapa de aquecimento por 30 minutos. Após digestão, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL e realizada análise em ICP OES. As análises compreendem os parâmetros metálicos da Resolução Conama 430/10 e do Decreto Estadual 8.468 de 1976 da CETESB, na qual apenas a análise de mercúrio é feita através da técnica do gerador de hidretos.

#### 4.4.7 Determinação de sólidos [SM 2540 A e SM 2540 E]

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente foram divididos em: sólidos totais, totais fixos e totais voláteis.

##### 4.4.7.1 Sólidos totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais foi pela Equação 44.

$$ST = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (44)$$

Em que:

ST – sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>);

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após secam a 105 °C (g);

M<sub>0</sub> – massa da cápsula de porcelana, previamente tarada (g);

f – fator de conversão de unidades (10<sup>6</sup>);

V – volume de amostra (mL).

##### 4.4.7.2 Sólidos totais fixos (STF)

Representam a porção que permaneceu na cápsula após a calcinação dos sólidos a 600 °C (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais fixos foi pela Equação 45.

$$STF = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (45)$$

Em que:

STF – sólidos totais fixos ( $\text{mg L}^{-1}$ );

M – massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

$M_0$  – massa da cápsula de porcelana, previamente tarada (g);

f – fator de conversão de unidades ( $10^6$ );

V – volume de amostra (mL).

#### 4.4.7.3 Sólidos totais voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo o resíduo seco e o peso da cápsula pós calcinação equivale ao peso dos sólidos totais voláteis (APHA-AWWA, 2005). A determinação do teor de sólidos totais voláteis foi pela Equação 46.

$$\text{STV} = (\text{ST} - \text{STF}) \quad (46)$$

Em que:

STV – sólidos totais voláteis ( $\text{mg L}^{-1}$ );

ST – sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ );

STF – sólidos totais fixos ( $\text{mg L}^{-1}$ );

#### 4.4.8 Determinação de turbidez [SM 2130 D]

O teste de turbidez é usado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas, utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000, com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. A amostra foi filtrada com papel qualitativo para garantir a eliminação de suspensão.



#### 4.4.9 Determinação de cor [SM 2120 C]

A cor verdadeira é determinada através de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 455 nm, o qual apresenta máxima absorvância. As amostras são filtradas por membranas com porosidade de 0,45 a 0,90  $\mu\text{m}$ , manualmente com o auxílio de uma seringa. As concentrações dos padrões de platina-cobalto foram expressa em  $\text{mg L}^{-1}$  Pt-Co (APHA, 2005).

#### 4.4.10 Determinação de óleos e graxas [SM 5520]

O método mais indicado para a determinação de óleos e graxas é pelo método da extração com solvente, conhecido como método *Soxhlet*. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano em refluxo, em aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a evaporação do solvente para que o balão permaneça com o óleo retido e, então, seja pesado em balança analítica. A diferença entre a massa do balão com o óleo impregnado e do balão vazio, relativo ao volume de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. A determinação de óleos e graxas foi pela Equação 47.

$$\text{OG} = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 10^6}{V} \quad (47)$$

Em que:

OG – óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$m_1$  – massa do balão de destilação com óleo retido seco a 105 °C (g);

$m_0$  – massa do balão de destilação, previamente tarada (g);

V – volume de amostra inicial (mL);

#### 4.4.11 Determinação de surfactantes (detergente) [SM 5540 C]

O método consiste em adicionar uma alíquota da amostra em um funil de separação, em um pH neutro (confirmado pela fenolftaleína), em seguida, realizar extração com clorofórmio na presença de solução de azul de metileno com agitação intensa por 30 segundos. Aguardar e coletar a parte inferior, descartar a solução remanescente e lavar o funil de separação. Transferir a fração coletada novamente ao funil de separação e juntamente com solução de lavagem para eliminação de interferências. Após agitação e formação das fases, coletar a fração inferior transferindo quantitativamente a um balão volumétrico de 25,0 mL e avolumar com clorofórmio para realizar leitura imediata em espectrofotômetro em 652 nm.

#### 4.4.12 Aferição do ozonizador

A vazão mássica da real quantidade de  $O_3$  no sistema reacional é fundamental para o processo oxidativo avançado, por isso é preciso quantificar o ozônio introduzido ao sistema. Assim, um sistema adaptado com uma proveta de 2000 mL e um kitassato de 2000 mL. Colocou-se na proveta 90 g de KI e adicionou-se 100 mL de  $H_2SO_4$  a 10% v/v e completou-se com água deionizada até o volume final de 2000 mL. Para o kitassato, efetuou-se o mesmo procedimento, mas com a metade dos reagentes da proveta. Em seguida, houve a vedação da proveta por um tubo fechado de polipropileno, que possui duas mangueiras: uma para entrada do ozônio e outra acoplada ao kitassato. A bomba de compressão foi ligada e a potência do ozonizador ajustados conforme planejamento de experimentos adotado. Após borbulhar a solução de KI com a mistura gasosa de  $O_2 + O_3$ , por um determinado tempo, pode-se verificar a oxidação da solução de KI, ao alterar a coloração inicial levemente amarela para um amarelo intenso ou ainda castanho. A Figura 20 apresenta a solução de iodeto (tanto da proveta quanto do kitassato) antes e após a quantificação.

Figura 20 – Esquema para quantificação de ozônio em função da vazão de O<sub>2</sub> e potência do ozonizador: (A) antes da aferição, com solução levemente amarela e (B) após 15 minutos de reação, com solução amarela intensa ou castanha.

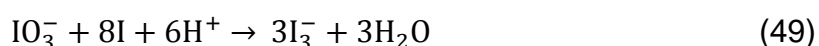


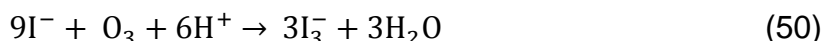
Fonte: próprio autor.

A função do kitassato consiste em reagir com o excesso de ozônio caso haja a saturação da solução de KI da proveta. Coletaram-se duas alíquotas de 100 mL cada, após 15 minutos do processo de oxidação-redução (tempo estipulado para medida). Cada alíquota foi titulada (dosada) com uma solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio a 0,025 eq L<sup>-1</sup>, empregando a titrimetria pelo processo indireto (VOGEL, 1981).

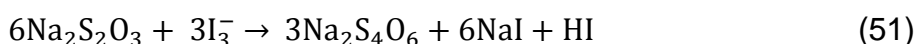
#### 4.4.12.1 Quantificação da concentração de O<sub>3</sub>

Para quantificação da vazão mássica de O<sub>3</sub> borbulhado em uma solução de KI em meio ácido, a metodologia aplicada na determinação de ozônio gerado foi a iodimetria clássica (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006). O triiodeto (I<sup>3-</sup>), produto estável e solúvel, que possui mesmo número de equivalentes do ozônio, é obtido conforme as reações da Equação 48, 49 e 50.

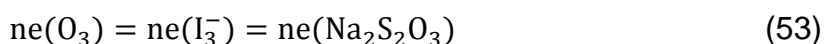
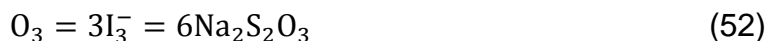




Como pode ser observado na Equação 48, o ozônio é transformado em íon iodato, que simultaneamente é reduzido ao íon triiodeto, tal como na Equação 49. A Equação 50 apresenta de uma forma geral, o processo de oxidação-redução entre o ozônio (reduzido) e o íon iodeto (oxidado). Após a reação se processar, a concentração do íon triiodeto foi dosada pela solução padrão de tiosulfato de sódio, segundo a reação da Equação 51.



O cálculo teórico da vazão mássica de Ozônio, em cada potência do ozonizador, foi realizado através da estequiometria das reações entre a solução de iodeto e o ozônio produzido, segundo as relações estequiométricas mostrada na Equação 52. Conseqüentemente, pela equivalência química das reações pode-se apresentar as igualdades da Equação 53.



Sendo o número de equivalência função da massa reagida de ozônio sobre seu respectivo equivalente-grama, pode-se, através do volume consumido da solução padrão de tiosulfato de sódio, determinar o valor real da massa de  $\text{O}_3$  produzido, em função do tempo (15 min) e da alíquota titulada (100,0 mL) pela Equação 54.



Onde: N = concentração normal da solução de tiosulfato de sódio (eq L<sup>-1</sup>);

V = volume consumido de tiosulfato de sódio (L);

m = massa de ozônio (g);

E = equivalente-grama do ozônio (48/6).

A Equação 54 pode ser simplificada conforme a Equação 55. Com a massa obtida pela Equação 55, pode-se calcular a vazão de ozônio pela relação da

Equação 56. A metodologia para realizar a aferição do ozonizador, encontra-se no ANEXO G.

$$(m)_{O_3} = (0,025 \cdot Vf)_{Na_2S_2O_3} * (48/6) = 0,2(Vf)_{Na_2S_2O_3} \quad (55)$$

$$Q_m(O_3) = (m \cdot 10^3)/t \quad (56)$$

Onde:  $Q_m$  = vazão mássica de ozônio ( $mg \cdot min^{-1}$ );

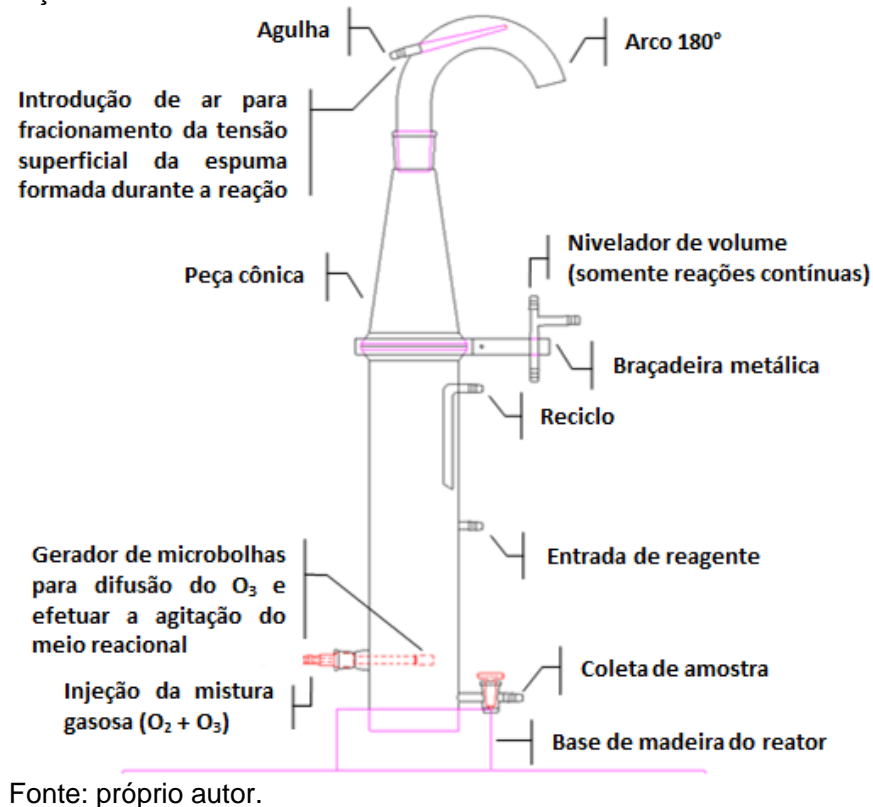
t = tempo (min) de ozonização.

#### 4.5 Ozonização catalítica: reator e método

Os experimentos de ozonização catalítica foram realizados em um reator de vidro de borossilicato fabricado pela Adonex. Uma base de madeira fixa o reator tubular de 420 mm e 4 polegadas de diâmetro interno, com capacidade volumétrica de 4 litros. É composto de três entradas, duas de mesmo lado situadas nos pontos de 220 e 400 mm de altura para entrada de reagente ou reciclo, respectivamente; outra oposta a 50 mm de altura para aeração do sistema; e de uma saída com torneira ao fundo para coleta do efluente tratado.

Uma braçadeira metálica fixa o reator a uma peça cônica com saída esmerilhada no topo. Tal saída conecta-se à parte esmerilhada de um arco tubular de vidro de 180°, com uma agulha fixada na curvatura, que está ligado a um tubo plástico para a formação do reciclo. Este aparato foi desenvolvido para fracionar a tensão superficial da espuma formada, pela introdução de ar comprimido pela agulha, diretamente após a mesma passar pela metade do arco no topo do reator, que torna possível o retorno ao processo através de bomba de pulso, para evitar perdas de reagente e de efluente. A aeração do sistema é feita por pedra porosa, para garantir a difusão do ozônio no sistema, que com o borbulhamento, também promove a agitação do meio reacional. O reator pode ser operado em batelada, com reciclo ou em sistema contínuo, sendo que para os dois últimos uma adaptação é realizada por uma peça de vidro de 3 vias situada na braçadeira metálica, cuja função consiste em nivelar o volume de operação do sistema desejado. As descrições do reator estão na representação da Figura 21.

Figura 21 – Esquemática e explicação do reator de borossilicato utilizado no processo oxidativo avançado.



Este reator já foi utilizado por Pereira (2014) e Brito (2014) em tratamentos oxidativos contínuos com bons resultados, e, desta forma, não houve necessidade de projetar um reator ou adaptá-lo para o presente estudo, uma vez que o mesmo pode operar em processo batelada, contínuo e semi-batelada com reciclo.

A metodologia do processo de ozonização catalítica compreende em introduzir ao reator com 3 L de chorume em temperatura ambiente, medidos em proveta e, em seguida, utilizar o ácido sulfúrico para ajuste de pH da reação na dissolução do reagente catalítico (seja o rejeito industrial de borra de fosfato ou um reagente ferroso ou, ainda, a borra em pó). A bomba de compressão de ar e o ozonizador são ligados e esta solução catalítica é então introduzida ao reator por uma bomba peristáltica, sendo que nos 20 minutos iniciais há intensa formação de espuma. Então outra bomba de compressão é ligada para introdução de ar na agulha do reator, para a quebra da tensão superficial da espuma e ocorre o retorno da mesma ao reator por uma bomba de pulso. Após o tempo estabelecido de reação, ocorre a remoção do catalisador (principalmente

Fe) pelo ajuste do pH para 9,0, onde produtos com Kps alcalinos formam produtos poucos solúveis.

## 4.6 Planejamento experimental

### 4.6.1 Delineamento exploratório fatorial fracionado $2^{3-1}$ com ponto central utilizando borra de fosfato

Um planejamento fatorial fracionado, composto de três fatores em dois níveis e com um ponto central como delineamento, todos em duplicata, foi utilizado para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento de chorume por POA. Através da ozonização catalítica com o reuso da borra de fosfato como reagente, por apresentar as espécies químicas de interesse, tais como ferro e fosfato, além de alguns outros íons metálicos como catalisador.

Os fatores avaliados foram pH em faixa ácida (A), concentração de borra de fosfato (B) e tempo de reação (C). Para garantir a operação do processo em sistema homogêneo, foi definido o uso de pH com valor igual ou menor a 2, pois acima disso apresentava heterogeneidade ao sistema reacional. Após a análise quantitativa preliminar do resíduo de borra de fosfato, foi possível determinar a quantidade a ser empregada para conter uma concentração de 500, 1250 e 2000 mg L<sup>-1</sup> de ferro (Fe) no sistema. A avaliação do tempo de atuação do ozônio foi feita em 30, 60 e 90 minutos. As variáveis respostas avaliadas foram os percentuais de redução de COT, DQO, N-NH<sub>3</sub>, N-org e fenol. Os parâmetros definidos para os fatores estão na Tabela 10 e a matriz experimental exploratória adotada está apresentada na Tabela 11.

Tabela 10 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

Nível	-1	0	1
<b>A – pH do meio reacional</b>	1	1,5	2
<b>B – Borra de fosfato (g L<sup>-1</sup>)</b>	34	90	146
<b>C – Tempo (min)</b>	30	60	90

Fonte: próprio autor.

Tabela 11 – Matriz experimental exploratória fatorial fracionada  $2^{3-1}$ , com ponto central, em duplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea.

Ensaio	Fator A (pH)	Fator B (quantidade de borra)	Fator C (tempo)
1	1	1	1
2	0	0	0
3	1	-1	-1
4	-1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	1	1
7	0	0	0
8	-1	1	-1
9	-1	-1	1
10	1	-1	-1

Fonte: próprio autor.

O experimento proposto utilizou o ar atmosférico como fonte de  $O_2$  para o ozonizador, através de uma bomba de ar, visando reduzir o custo do processo, sem prejudicar o rendimento cinético do tratamento (aproximadamente, mantendo a mesma vazão mássica de  $O_3$  com o aumento da potência do ozonizador). A aferição do ozônio produzido pela utilização da bomba de ar foi quantificada para determinação da vazão mássica do ozônio introduzido ao tratamento, conforme metodologia descrita anteriormente.

#### 4.6.2 Influência do íon fosfato no POA

Os experimentos propostos para a avaliação da influência do íon fosfato durante o processo oxidativo avançado foi realizada na mesma condição do ponto central (otimizado), do planejamento exploratório exposto anteriormente, exceto pelo íon fosfato, conforme mostra a Tabela 12. Ao todo foram realizadas quatro reações diferentes: 1) apenas com  $Fe^{2+}$ ; 2) com  $Fe^{2+}/Zn^{2+}$ ; 3) com  $Fe^{2+}/Zn^{2+}/Mn^{2+}$  e 4) somente com borra de fosfato.

Para isso, as reações foram efetuadas com 41,6354 g de sulfato ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), 6,5809 g de sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ), 0,9028 g de sulfato de manganês ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) para 3 L de chorume, com ajuste de pH 2,5 com  $H_2SO_4$  98% m/m (industrial), durante um tempo total de 60 minutos. Enquanto que para o ensaio 4 foram utilizados 90 g de borra de fosfato.



Tabela 12 – Experimentos propostos para avaliação da atuação catalítica do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e da interferência do  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Ensaio	Reagente utilizado	$\text{Fe}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{Zn}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{Mn}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	$\text{PO}_4^{3-}$ (mg L <sup>-1</sup> )
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2783,54			
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{ZnSO}_4$	2783,54	799,76		
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{ZnSO}_4$ / $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2783,54	799,76	96,77	
4	Borra de fosfato	2783,54	799,76	96,77	23730,00

Fonte: próprio autor.

Para os ajustes de pH para 2,5 aos ensaios 1, 2 e 3 foram necessários 18 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% m/m, enquanto para o ensaio 4 foram necessários 40 mL. Os reagentes analíticos foram solubilizados em ácido sulfúrico e introduzidos no reator por meio de uma bomba peristáltica.

#### 4.6.3 Desenvolvimento de extração do íon fosfato

Para desenvolver a técnica de extração do íon fosfato da borra foi empregado um estudo de precipitação química. Os fatores de investigação são o ácido empregado ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e o volume de ácido (5, 10 e 15 mL), conforme a Tabela 13, para obtenção de um perfil de pH de 7 a 14.

Tabela 13 – Experimentos para digestão ácida da borra de fosfato por 1 hora e ajuste do pH.

Ensaio	Massa (g)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL)	$\text{HCl}$ (mL)	pH da alíquota do BV 250 mL							
1	10,0100	5		7	8	9	10	11	12	13	14
2	10,0640	10		7	8	9	10	11	12	13	14
3	10,0780	15		7	8	9	10	11	12	13	14
4	10,0161		5	7	8	9	10	11	12	13	14
5	10,0120		10	7	8	9	10	11	12	13	14
6	10,0835		15	7	8	9	10	11	12	13	14

Fonte: próprio autor.

Primeiramente, 10 g de borra de fosfato foi solubilizada em meio ácido, sob aquecimento em chapa a 80 °C, por 1 hora. Após o condicionamento à temperatura ambiente, foi transferido quantitativamente a um balão volumétrico de 250,0 mL (equivalente a uma concentração de 40 g L<sup>-1</sup> de borra de fosfato) e

homogeneizado. Em uma alíquota de 20,0 mL é adicionado solução de NaOH 10 eq L<sup>-1</sup> até o pH correspondente (Tabela 13) e, em seguida, uma filtração à vácuo. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 1 hora, macerado com moinho elétrico de bancada com cortador do tipo faca e mantido no dessecador. Uma alíquota de 1 mL do filtrado foi digerida com 1 mL de água régia e transferida para balão volumétrico de 50,0 mL, para análise no ICP OES para a determinação das concentrações de Fe, Zn, Mn e P. A determinação foi realizada em triplicata.

Um segundo teste foi realizado fixada em duas condições de ácido para a digestão (10 mL de HCl e 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos concentrados) e em dois pH distintos (12 e 14), para verificar se o comportamento de solubilidade do fosfato seria o mesmo em um meio mais concentrado. Portanto, após a digestão ácida ao invés de 10 g em um balão volumétrico de 250,0 mL (uma concentração de 40 g L<sup>-1</sup>), foram usados 10 g e 20 g em balão volumétrico de 50,0 mL para obter uma concentração de 200 e 400 g L<sup>-1</sup> de borra de fosfato.

Do mesmo modo, alíquotas de 20,0 mL de ambas as concentrações foram coletadas para ajuste do pH com NaOH e filtrado à vácuo. Em seguida, uma alíquota de 0,1 mL do filtrado, proveniente das concentrações de 200 e 400 g L<sup>-1</sup>, foi digerida com 1 mL de água régia e transferida para balão volumétrico de 50,0 mL e 100,0 mL, respectivamente, para análise no ICP OES, para a determinação das concentrações de Fe, Zn, Mn e P. A determinação foi realizada em duplicata.

#### **4.6.4 Aplicação na borra de fosfato**

A metodologia desenvolvida foi aplicada com a finalidade de obter um produto em pó e um produto líquido alcalino (filtrado). Foi estabelecido que para a etapa de digestão seriam empregados 5 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de ácido clorídrico para cada 10 g de borra, enquanto que para a etapa de precipitação alcalina foi determinado para o pH 12. Para isso, foram utilizados 6 béqueres de 500 mL e pesou-se 130 g de borra de fosfato, após intensa homogeneização, em cada béquer.

Em seguida, os béqueres foram separados em dois grupos. No primeiro, foram adicionados 65 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> técnico (98% m/m) em cada um dos três béqueres, enquanto no segundo grupo foram adicionados 130 mL de HCl técnico (36,5% m/m) em cada um dos três béqueres. Então, foi efetuada a digestão de cada grupo por 1 hora a 80 °C. Após refrigeração, cada béquer foi transferido quantitativamente a um balão volumétrico de 500,0 mL, o que corresponde a 260 g L<sup>-1</sup> de borra de fosfato.

Os 500 mL de solução resultante de cada balão foram transferidos para um béquer de 1 L e, então, adicionado NaOH 10 eq L<sup>-1</sup> até pH 12, vagarosamente e com agitação constante, no qual consumiu 300 mL em cada béquer do primeiro grupo (sulfúrico), enquanto 185 mL em cada béquer do segundo grupo (clorídrico). Após condicionamento à temperatura ambiente, as soluções obtidas foram filtradas ao vácuo, os sólidos foram enviados para secagem em estufa a 100 °C por 1 hora, para depois serem macerados em moinho elétrico de bancada com cortador do tipo faca e mantido no dessecador. Enquanto o líquido alcalino resultante da filtração de cada grupo foi armazenado separadamente.

Assim, essa metodologia resultou em dois produtos: uma borra em pó e uma solução alcalina de fosfato. Para a caracterização, da solução alcalina de fosfato de cada digestão (ácido sulfúrico e clorídrico), uma alíquota de 0,25 mL foi digerida com 1 mL de água régia e transferida para balão volumétrico de 100,0 mL. Já para cada borra em pó foram pesados 0,1 g para digestão com 3 mL de água régia e transferido para balão volumétrico de 250,0 mL. A análise de ambos, líquido e sólido, foram realizadas no ICP OES para a determinação das concentrações de Fe, Zn, Mn e P. A determinação foi realizada em duplicata.

#### **4.6.5 Planejamento exploratório fatorial completo 2<sup>3</sup> com ponto central utilizando a borra em pó**

Um planejamento fatorial completo, composto de três fatores em dois níveis, em duplicata, e com um ponto central como delineamento, em triplicata, foi utilizado para avaliar o emprego do reagente sólido obtido pela aplicação da

metodologia de precipitação, tanto para preparo com ácido sulfúrico quanto ácido clorídrico. Esta investigação foi usada para avaliar as significâncias e interações dos parâmetros analisados no tratamento de chorume por POA, através da ozonização catalítica, uma vez que estes sólidos contêm as espécies químicas catalíticas de interesse, tais como ferro, zinco e manganês, comparado à menor interferência do fosfato (menor quantidade).

Os fatores avaliados foram: concentração de ferro (A), pH em faixa ácida (B) e tempo de reação (C). Na investigação desse processo em sistema homogêneo, foi definido o uso de pH na faixa de 2 a 4, pois abaixo de 2 há precipitação de ácidos húmicos (WU et al., 2010; CHRISTENSEN et al., 1998) e acima o ferro precipita, causando, heterogeneidade do sistema. Após a análise quantitativa preliminar da borra em pó, foi possível determinar a quantidade em massa a ser empregada para conter uma concentração de 500, 750 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de ferro (Fe) no sistema. A avaliação do tempo de atuação do ozônio foi feita em 30, 60 e 90 minutos. A variável resposta avaliada foi o percentual de redução de COT. Os parâmetros definidos para os fatores estão na Tabela 14.

Tabela 14 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

<b>Nível</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>A – Ferro (g L<sup>-1</sup>)</b>	0,50	0,75	1,00
<b>B – pH do meio reacional</b>	2	3	4
<b>C – Tempo (min)</b>	30	60	90

Fonte: próprio autor.

A matriz experimental da Tabela 15 foi utilizada tanto para a borra em pó feita a partir de ácido sulfúrico quanto com ácido clorídrico. Os ensaios da matriz foram renomeados posteriormente para facilitar a identificação dos ensaios (1 a 9), do ácido (sulfúrico ou clorídrico) para produzir a borra em pó (S ou C) e da replicata (a, b ou c). Posteriormente, o fator A (concentração de ferro) será alterado para concentração de borra em pó (após caracterização). A borra em pó foi previamente solubilizada em ácido sulfúrico 98% m/m e introduzido ao reator por bomba peristáltica. O consumo de ácido sulfúrico total da reação para o ajuste de pH 2 foi de 20 mL, de pH 3 foi de 18 mL e de pH 4 foi de 15 mL.

Tabela 15 – Matriz experimental exploratória fatorial completa  $2^3$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea.

Ensaio	Fator A (concentração de ferro)	Fator B (pH)	Fator C (tempo)
1	1	1	1
2	-1	1	-1
3	-1	1	1
4	1	-1	1
5	-1	1	-1
6	-1	-1	1
7	-1	-1	-1
8	1	-1	-1
9	-1	-1	-1
10	-1	-1	1
11	0	0	0
12	1	-1	1
13	1	1	-1
14	0	0	0
15	0	0	0
16	-1	1	1
17	1	1	-1
18	1	-1	-1
19	1	1	1

Fonte: próprio autor.

A matriz experimental da Tabela 15 foi utilizada tanto para a borra em pó feita a partir de ácido sulfúrico, quanto com ácido clorídrico, isto significa que ao todo serão 38 experimentos, para avaliar o potencial de cada reagente.

Também, no experimento proposto continuou a utilizar ar atmosférico como fonte de  $O_2$  ao ozonizador, através de uma bomba de ar, cuja quantificação de ozônio foi a mesma já descrita anteriormente.

#### 4.6.6 Definição das variáveis tempo e agitação da precipitação da estruvita com o planejamento de experimentos

Um planejamento fatorial completo, composto de dois fatores em dois níveis, e com um ponto central como delineamento, em triplicata, foi utilizado para

investigar a relação entre tempo e agitação do meio reacional, durante a formação da estruvita. Esse planejamento foi proposto para definir as melhores condições de operação do processo, baseado nas informações da literatura. Para esse ensaio foram utilizados os reagentes analíticos de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a  $5,73 \text{ g L}^{-1}$ , fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) a  $19,43 \text{ g L}^{-1}$  e cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) a  $40,41 \text{ g L}^{-1}$ . Os fatores avaliados foram A (tempo de reação) de 10 a 20 minutos e B (agitação do meio) de 300 a 400 rpm realizada com agitador magnético, conforme a Tabela 16. A Tabela 17 contém a matriz experimental.

Tabela 16 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

Nível	-1	0	1
<b>A – Tempo (min)</b>	10	15	20
<b>B – Agitação do meio (rpm)</b>	300	350	400

Fonte: próprio autor.

Tabela 17 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$  com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita

Ensaio	Fator A (tempo)	Fator B (agitação do meio)
1	1	1
2	-1	1
3	1	-1
4	-1	-1
5a	0	0
5b	0	0
5c	0	0

Fonte: próprio autor.

Todos os experimentos foram realizados com a mistura de 40 mL de cloreto de amônio, 30 mL de fosfato monobásico de potássio e 10 mL de cloreto de magnésio, com posterior ajuste do pH para 9,5. Após reação, foi realizada a filtração à vácuo, medido o volume final do filtrado e o filtrante retido, sendo esse precipitado introduzido na estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Com o filtrado obtido foi realizada a determinação de nitrogênio amoniacal por espectrofotometria.

#### 4.6.7 Precipitação da estruvita utilizando as variáveis pH e tempo agitação com o planejamento de experimentos fatorial completo $2^2$ com ponto central

Um planejamento fatorial completo, composto de dois fatores em dois níveis, e com um ponto central como delineamento, em triplicata, foi utilizado para avaliar o emprego do reagente líquido alcalino obtido pela aplicação da metodologia de digestão com o ácido sulfúrico e com o ácido clorídrico. Este estudo pretende avaliar interações significativas dos parâmetros para remoção de amônia através da precipitação química da estruvita. Os fatores avaliados foram pH em faixa alcalina (A) de 9 a 12 e tempo de reação (B) de 10 a 20 min, conforme Tabela 18. A Tabela 19 contém a matriz experimental.

Tabela 18 – Definição dos parâmetros para os fatores da matriz experimental.

<b>Nível</b>	-1	0	1
<b>A – pH do meio reacional</b>	9,0	10,5	12,0
<b>B – Tempo (min)</b>	10	15	20

Fonte: próprio autor.

Tabela 19 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de precipitação da estruvita.

<b>Ensaio</b>	<b>Fator A (pH)</b>	<b>Fator B (tempo)</b>
1	1	1
2	-1	1
3	1	-1
4	-1	-1
5a	0	0
5b	0	0
5c	0	0

Fonte: próprio autor.

Essa matriz experimental foi utilizada para quatro diferentes investigações de remoção de amônia (precipitação da estruvita), para os dois efluentes tratados com as borras em pó (1C e 1S) neste trabalho, considerando com e sem ajuste do pH 9 para a remoção de ferro. Posteriormente, os ensaios foram renomeados para facilitar identificação dos ensaios (1 a 5), para formação de estruvita (E) por ácido sulfúrico (S) ou ácido clorídrico (C), e quando houve ajuste de pH 9 para remoção do ferro do efluente tratado (A). Os reagentes utilizados foram as soluções alcalinas

(geradas nas produções das borras em pó) e o cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) a  $202,1 \text{ g L}^{-1}$ . Todas as reações foram realizadas com adição concomitantemente de todos os reagentes, e, em seguida, ajustou-se o pH, e deixou agitando com um agitador magnético, ajustado para 300 rpm, o tempo de reação. Após reação foi realizada a filtração à vácuo, medido o volume final de efluente gerado e o meio filtrante (papel de filtro quantitativo) introduzido na estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Com o filtrado obtido foi realizada a determinação de nitrogênio amoniacal por espectrofotometria, enquanto o sólido obtido, após devidamente seco, foi macerado com grau e pistilo para análise de Mg e P no ICP OES.

#### 4.6.8 Avaliação da variável pH na precipitação da estruvita

Uma investigação foi realizada para confirmar se o comportamento obtido na precipitação de estruvita dos tratados com borra em pó eram condizentes com a estruvita preparada a partir de reagentes analíticos ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $5,73 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a  $19,43 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{MgCl}_2$  a  $40,41 \text{ g L}^{-1}$ ). Assim foram realizados quatro experimentos idênticos, em duplicata, apenas com variação do pH, conforme a Tabela 20.

Tabela 20 – Condições experimentais para investigação do pH da estruvita

Ensaio	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (mL)	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (mL)	$\text{MgCl}_2$ (mL)	Tempo (min)	pH
E1	40	30	10	15	9,0
E2	40	30	10	15	9,5
E3	40	30	10	15	10,5
E4	40	30	10	15	12,0

Fonte: próprio autor.

O intuito dessa investigação era evidenciar se o comportamento obtido, diferente da literatura, estava correlacionado a alguma substância presente no chorume. Em todos os experimentos os reagentes foram adicionados concomitantemente, com posterior ajuste do pH, sendo, em seguida, agitada por 15 minutos de reação e a solução resultante foi filtrada à vácuo. O filtrado obtido foi medido e analisado em espectrofotômetro, levando a varredura espectral, após



específica diluição, enquanto o papel de filtro quantitativo foi introduzido à estufa (100 °C) para ser seco e, posteriormente, macerado com grau e pistilo.

#### **4.7 Análise de custo de bancada**

As análises de custos no consumo dos reagentes foram efetuadas através de cotações com empresas químicas. Assim foi possível quantificar o custo dos reagentes produzidos neste trabalho e, posteriormente, do processo de tratamento.

O consumo de energia elétrica dos equipamentos foi obtido através de aparelho medidor de potência e consumo da marca ICEL, modelo ME-2500. Em seguida, as análises de custos no consumo de energia elétrica foram obtidas pela aplicação da tarifa de R\$ 0,43341 por kWh determinada pela ANEEL, conforme Resolução Homologatória nº 1858 publicada em 02 de março de 2015.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização físico-química do chorume de Cachoeira Paulista

Para a caracterização analítica foram determinados alguns parâmetros físico-químicos do chorume *in natura*, proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista, tais como pH, fósforo, nitrogênio amoniacal e orgânico, fenol, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), óleos e graxas, turbidez, cor verdadeira, surfactantes e sólidos totais, fixos e voláteis. Os resultados estão na Tabela 21.

Tabela 21 – Caracterização do chorume do aterro de Cachoeira Paulista.

Parâmetro	Valores médios	CETESB D.E. 8.468/76 Artigo 18	CONAMA 430/11 Artigo 16
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L <sup>-1</sup> )	6201,6	–	–
COT (mg L <sup>-1</sup> )	1377,5	–	–
DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	206,3	60 ou ainda remoção de 80%	Remoção de 60%
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	3596,5	–	–
Fenol (mg L <sup>-1</sup> )	162,6	0,5	0,5
N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1497,2	–	20
N-org (mg L <sup>-1</sup> )	49,50	–	–
Óleos e Graxas (mg L <sup>-1</sup> )	726,0	100	70 <sup>[1]</sup>
P (mg L <sup>-1</sup> )	51,60	–	0,02
pH	8,90	5,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	19047,2	–	–
Sólidos Totais Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	17138,3	–	–
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	1908,8	–	–
Surfactantes (mg L <sup>-1</sup> )	0,52	–	–
Turbidez (NTU)	302,0	–	–

(–) parâmetros não listados; [1] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L<sup>-1</sup>) e óleos minerais (20 mg L<sup>-1</sup>).

Fonte: próprio autor.

Embora cor e turbidez não constem nos parâmetros legislativos para descarte de efluentes, é uma importante referência para os padrões dos corpos hídricos, pela detecção de substâncias dissolvidas (tais como corantes e

elementos metálicos) e coloidais, que prejudicam o ambiente aquático. É possível notar que ambos apresentam concentrações muito elevadas.

Apesar da DQO não constar nos parâmetros de descarte em águas, é um fator de extrema importância, por auxiliar na determinação do grau de recalcitrância de um composto em função da relação com a DBO, indicando a sua biodegradabilidade. Embora os parâmetros da Resolução CONAMA 430/11 definam concentrações limites para compostos orgânicos poluentes, tal especificação não foi realizada devido à limitação analítica instrumental no departamento. No entanto, foi realizada a quantificação de carbono dissolvido proveniente de matéria orgânica pela análise de TOC, o que pode comprovar a efetividade da degradação ou não do processo.

Os valores de nitrogênio orgânico não estão elevados e significantes, porém contém uma quantidade excessiva de nitrogênio amoniacal, com concentração de 1497,2 mg L<sup>-1</sup>. Conforme já mencionado por Giordano et al. (2002), a qual corresponde a uma característica de aterro jovem, tóxica para microrganismos e que pode causar eutrofização, o que dificulta a atuação biológica pós-tratamento químico. A quantidade de fenol de 162,60 mg L<sup>-1</sup> também está elevada para atuação microbiológica. Os valores de DQO de 3596,6 mg L<sup>-1</sup> estão elevados, o que demonstra a recalcitrância desse efluente e comprova mais uma vez, que o chorume do aterro de Cachoeira Paulista, caracteriza-se por uma composição de aterro jovem, ainda não estabilizado.

A presença elevada de óleos e graxas de 726 mg L<sup>-1</sup>, sete vezes ao permitido pela legislação, demonstra o risco desse efluente, se descartado diretamente em corpos hídricos, uma vez que impede a difusão de oxigênio atmosférico, devido a formação de uma camada superficial sobre a água. Ou ainda nas estações de tratamento de esgoto, que dificultam a atuação biológica.

Apesar das análises de sólidos totais, fixo e voláteis não constarem na legislação, são fatores qualitativos importantes para determinar se as substâncias dissolvidas são de origem orgânica ou inorgânica. A alta presença de sólidos totais dissolvidos no chorume, de 19047 mg L<sup>-1</sup>, demonstra que cerca de 90% destes sólidos devem corresponder a carga inorgânica, enquanto apenas 10% para a fração da carga orgânica. A análise de surfactantes também não consta na legislação, mas a pequena concentração obtida de 0,52 mg L<sup>-1</sup> deve ser proveniente do descarte de embalagens de detergentes diretamente no lixo,

apesar de que o dodecilbenzeno utilizado atualmente é linear, dando a ele uma característica biodegradável.

Além disso, também foi realizada a caracterização elementos metálicos presentes no chorume, conforme mostra a Tabela 22.

Tabela 22 – Caracterização dos elementos metálicos no chorume de Cachoeira Paulista.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores médios</b>	<b>CETESB D.E. 8.468/76 Artigo 18</b>	<b>CONAMA 430/11 Artigo 16</b>
Alumínio (mg L <sup>-1</sup> )	0,934	–	–
Arsênio (mg L <sup>-1</sup> )	0,023	0,50	0,50
Bário (mg L <sup>-1</sup> )	0,218	5,00	5,00
Boro (mg L <sup>-1</sup> )	8,769	5,00	5,00
Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,005	0,20	0,20
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	126,20	–	–
Chumbo (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,02	0,50	0,50
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	0,092	1,00	1,00
Cromo total (mg L <sup>-1</sup> )	0,799	5,00	1,10
Estanho (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,05	4,00	4,00
Ferro total (mg L <sup>-1</sup> )	8,142	15,00	15,00
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	132,50	–	–
Manganês (mg L <sup>-1</sup> )	0,383	1,00	1,00
Mercúrio (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,001	0,01	0,01
Níquel (mg L <sup>-1</sup> )	0,346	2,00	2,00
Prata (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,005	0,02	0,10
Selênio (mg L <sup>-1</sup> )	0,026	0,02	0,30
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,567	5,00	5,00

(–) parâmetros não listados

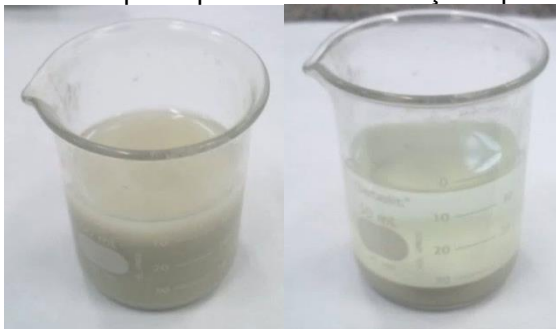
Fonte: próprio autor.

A concentração dos elementos metálicos, inclusive os ditos tóxicos, atende aos estabelecido por ambas legislações, com exceção de boro e selênio. Um fato importante é a não detecção de mercúrio, cádmio, chumbo e estanho, que pode ser resultante da maior conscientização da população para o descarte adequado, tal como a reciclagem, pois o estanho está presente em eletrônicos e latas, enquanto os demais em pilhas e baterias.

## 5.2 Caracterização preliminar do resíduo de borra de fosfato

A caracterização do resíduo de borra de fosfato é necessária para a determinação de espécies metálicas de interesse tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , como agentes catalíticos do processo de ozonização. Ainda é de fundamental importância determinar os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  para a avaliação da extração do nitrogênio amoniacal durante o tratamento do chorume (físico-químico) pelo processo de ozonização. A Figura 22 apresenta o aspecto do resíduo de borra de fosfato.

Figura 22 – Aspecto do resíduo de borra de fosfato e após repouso com decantação rápida.



Fonte: próprio autor.

O resíduo possui coloração amarelo claro pálido, viscoso, pH ácido (em torno de 4), com densidade aparente de  $1,12 \text{ g mL}^{-1}$ , em que, após repouso, decanta rapidamente, onde o sobrenadante passa a ser branco e turvo, e o decantado uma fase sólida densa de coloração amarelo. Por isso, foi adotado o uso do resíduo da borra em massa (porcentuais mássicos), após a homogeneização, para minimizar a propagação de erros sistemáticos. A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos na análise espectrométrica de alguns metais e de fósforo.

Tabela 23 – Caracterização preliminar da borra de fosfato para investigação de fosfato e íons metálicos, através de método colorimétrico UV-Visível e espectrômetro de absorção atômica, respectivamente (n=3)

<b>Espécie</b>	<b>% m/m média</b>
Fe total	$4,470 \pm 0,009$
$\text{Zn}^{2+}$	$0,792 \pm 0,005$
$\text{Mg}^{2+}$	$< 0,005$
Cr total	$< 0,005$
$\text{Cu}^{2+}$	$0,015 \pm 0,003$
P	$5,547 \pm 0,023$

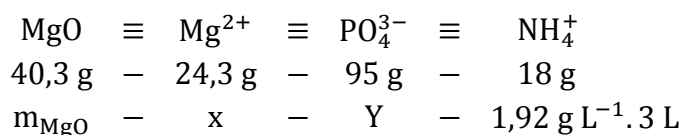
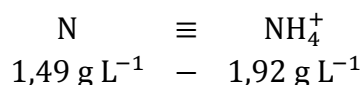
Fonte: próprio autor.

Os resultados mostram uma quantidade significativa de ferro e de  $17 \pm 0,005\%$  de fosfato para o estudo catalítico (considerando-se que todo o fósforo esteja na forma de fosfato, haja visto que ácido fosfórico é utilizado no processo metalúrgico). A seguir foram feitos estudos para tornar o resíduo solúvel para o uso como reagente do processo (catálise homogênea, objetivo do projeto).

A solubilização foi realizada com uma alíquota de 1 mL de borra homogeneizada pelo gotejamento de ácido sulfúrico 98% m/m, sendo observada que a completa dissolução ocorria em uma proporção de 1:1 v/v. Nesta etapa, a solução de borra ácida de fosfato apresenta coloração marrom cinzenta, com muito pouco precipitado (flocos pretos tipo carvão).

### 5.3 Cálculo da quantidade de fosfato e de óxido de magnésio

A remoção do nitrogênio amoniacal, como precipitação química, depende das concentrações das espécies químicas presentes (fosfato e magnésio) e ainda do ajuste de pH ao final da etapa, conforme estudos de Kim et al. (2007). Segundo Zhang, Ding e Ren (2009), a reação de formação da estruvita ocorre em uma proporção molar de 1:1:1, conforme a relação estequiométrica da Equação 1, já descrita. Assim, pode-se calcular a massa de MgO e de fosfato necessária para promover a extração quantitativa do íon amônio presente no chorume.



Para o fosfato:  $y = 30,40 \text{ g PO}_4^{3-}$

Para o magnésio:  $x = 7,77 \text{ g Mg}^{2+}$

Para o óxido de magnésio:

$$m_{\text{MgO}} = x \cdot (40,3/24,3)/\text{pureza}_{\text{MgO}}$$

$$m_{\text{MgO}} = 7,77 \cdot (40,3/24,3)/0,95 = 13,56 \text{ g}$$

#### 5.4 Cálculo da quantidade de borra para o processo catalítico

O preparo do resíduo como reagente, conforme citado anteriormente, promove um aumento do volume do processo, uma vez que necessita de 1 mL de ácido sulfúrico concentrado para cada 1 mL de borra. Desta forma, tem-se a relação da Equação 57.

O processo catalítico deve operar em uma concentração de ferro na faixa de 500 a 2000 mg L<sup>-1</sup>, sendo, assim, necessário considerar o volume a ser introduzido nos 3000 mL de chorume, devido ao efeito de auto diluição, alterando-se as concentrações finais dos reagentes no processo de tratamento por ozonização catalítica. Considerando que não há quantidade significativa de ferro no chorume, pode-se determinar a massa teórica de borra a partir da Equação 58 e 59.

$$V_{\text{reagente}} = V_{\text{ácido}} + V_{\text{borra}} = 2 \cdot V_{\text{borra}} = 2 \cdot \left( \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} \right)_{\text{borra}} \quad (57)$$

$$[\text{Fe}] = \frac{10^6 \cdot 0,0447 \cdot (\text{massa})_{\text{borra}}}{V_{\text{meio reacional}}} = \frac{10^6 \cdot 0,0447 \cdot (\text{massa})_{\text{borra}}}{V_{\text{chorume}} + V_{\text{reagente}}} \quad (58)$$

$$[\text{Fe}] = \frac{10^6 \cdot 0,0447 \cdot (\text{massa})_{\text{borra}}}{3000 + 2 \cdot (\text{massa}/1,12)_{\text{borra}}} \quad (59)$$

A partir da Equação 59 foi possível determinar a quantidade teórica de borra de fosfato adequada no sistema para a presença do ferro catalítico, conforme a Tabela 24.

Tabela 24 – Determinação da massa de borra, massa de borra adotada, a concentração de ferro e da quantidade de fosfato em massa esperada no sistema.

<b>Borra teórica (g)</b>	<b>Borra usada (g)</b>	<b>Fe estimado (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fosfato estimado (g)</b>
33,5584	34	496,53	5,78
88,4960	90	1272,66	15,30
145,2336	146	2001,09	24,82

Fonte: próprio autor.

Pode-se verificar que a quantidade de fosfato a ser introduzida no meio reacional, conforme os dados da Tabela 24, não corresponde ao valor estequiométrico adequado já calculado anteriormente em nenhum nível. Portanto,

o íon fosfato está insuficiente no sistema (inferior a 30,40 g) para promover a extração completa do nitrogênio amoniacal. Por isso, no planejamento exploratório inicial foram adicionados cerca da metade da quantidade de óxido de magnésio estequiométrico (6 g), numa tentativa de economizar tal reagente, para realizar um teste preliminar da precipitação da estruvita.

### 5.5 Avaliação da borra de fosfato no delineamento exploratório fatorial fracionado $2^{3-1}$ com ponto central

Inicialmente, foi proposto o uso dos fatores de pH na faixa de 1,0 a 2,0. No entanto, conforme Christensen (2001) e Wu et al. (2010), o ajuste do pH < 2 promove o início da precipitação dos ácidos húmicos das substâncias fúlvicas e hidrofílicas; portanto não há de fato um sistema homogêneo nesta faixa ácida, o que interfere no tratamento catalítico proposto. Além disso, após testes preliminares, constatou-se que foram necessários 100 mL de ácido sulfúrico 98% m/m para o maior nível (pH=2), enquanto no ponto central e no menor nível (pH=1) seriam necessários 240 e 370 mL de ácido sulfúrico, respectivamente. Tal consumo pode ter sido influenciado pela alta concentração amoniacal que forma tampão no meio reacional, onde o equilíbrio favorece a formação alcalina, que somente é deslocado com muito excesso de ácido. Desta forma, o alto consumo ácido, além de provocar alta diluição ao processo, o consumo de reagente inviabiliza o projeto nesta condição reacional de trabalho. Portanto, os fatores de pH foram alterados entre 2,0 a 3,0. Assim, para a nova proposta delineatória para os valores de pH reacional, o processo consumirá teoricamente 100 mL (pH=2,0), 40 mL (pH=2,5) e 20 mL (pH=3,0) de ácido sulfúrico concentrado, respectivamente. A Tabela 25 apresentam as novas faixas de trabalho.

Tabela 25 – Parâmetros e respectivos níveis da matriz experimental, com as novas faixas de trabalho para pH.

<b>Nível</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>A – pH do meio reacional</b>	2,0	2,5	3,0
<b>B – Borra de fosfato (g L<sup>-1</sup>)</b>	34	90	146
<b>C – Tempo (min)</b>	30	60	90

Fonte: próprio autor.



A borra de fosfato usada nesta etapa compreendeu uma nova amostragem de borra na Empresa metalúrgica (bombona de 5 L) e não houve uma nova caracterização analítica, já que o funcionário da empresa informou de que o resíduo era formado com características homogêneas, ou seja, sem muita variação. Os resultados do planejamento exploratório encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados da matriz fatorial fracionada em termos de redução percentual nos parâmetros de COT, DQO, N-NH<sub>3</sub>, N-org e fenol.

Ensaio	Fatores			Redução (%)				
	A	B	C	COT	DQO	N-NH <sub>3</sub>	N-org	Fenol
1	1	1	1	12,39	13,67	42,87	2,27	32,03
2	0	0	0	14,85	15,94	39,03	3,18	35,40
3	1	-1	-1	14,37	13,36	5,24	0,85	32,94
4	-1	1	-1	11,31	10,63	45,12	86,98	72,81
5	-1	-1	1	12,02	11,32	33,10	76,81	70,32
6	1	1	1	11,29	12,84	44,30	3,07	33,27
7	0	0	0	15,65	14,89	37,52	2,54	33,12
8	-1	1	-1	13,11	14,10	6,75	1,54	34,12
9	-1	-1	1	12,45	11,62	43,99	85,66	72,66
10	1	-1	-1	11,11	10,46	34,01	78,37	68,07

A – pH do meio reacional; B – concentração de borra de fosfato; C – tempo de reação.  
Fonte: próprio autor.

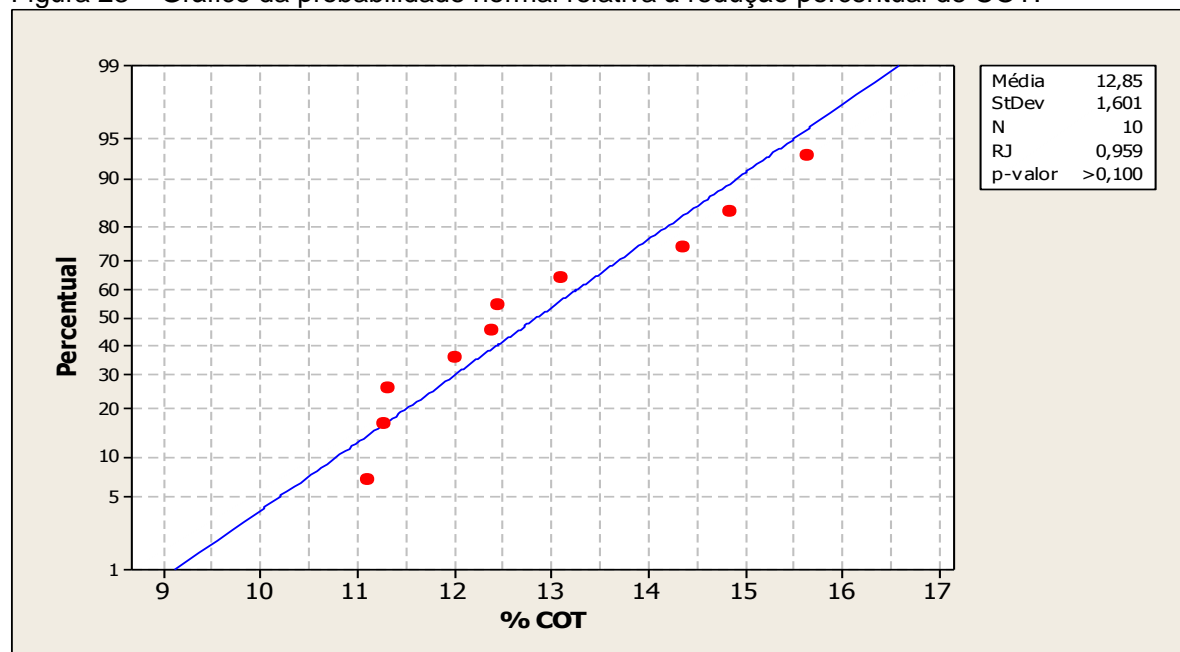
Apenas pelos resultados obtidos a partir da Tabela 26 não é possível avaliar o melhor experimento, por isso foram geradas análises estatísticas pelo programa Minitab 16. Mas de uma forma geral, não houve muita variação nos resultados de DQO e TOC, comprovando a difícil degradação oxidativa dos compostos presentes no chorume (principalmente ácidos fúlvico e húmico). Por outro lado significativos valores de redução foram obtidos nas concentrações de nitrogênio amoniacal (45%) e orgânico (87%) e de fenol (73%).

Em função de um número elevado nos fatores respostas para o planejamento proposto de ozonização do chorume, primeiramente será apresentado a análise estatística de cada um dos fatores e posteriormente a discussão técnica dos resultados.

### 5.5.1 Probabilidade normal do delineamento exploratório

Primeiramente construiu-se o gráfico de probabilidade de redução percentual de cada variável de saída para verificar a normalidade dos dados experimentais do planejamento. Isto deve ser feito, pois o princípio fundamental da análise estatística baseia-se em uma distribuição normal. Os gráficos de distribuição normal apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal ou não do processo em estudo. Quando não existem desvios acentuados de normalidade os pontos devem estar distribuídos de forma satisfatória ou próxima ao longo da reta de distribuição normal. As respostas numéricas foram obtidas pelo método de Ryan-Joiner (RJ), no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor  $> 0,05$ <sup>4</sup>. As reduções percentuais de COT no planejamento experimental apresentam-se em uma distribuição normal, pois possuem p-valor  $> 0,05$  e os pontos estão alinhados à reta, conforme a Figura 23.

Figura 23 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de COT.



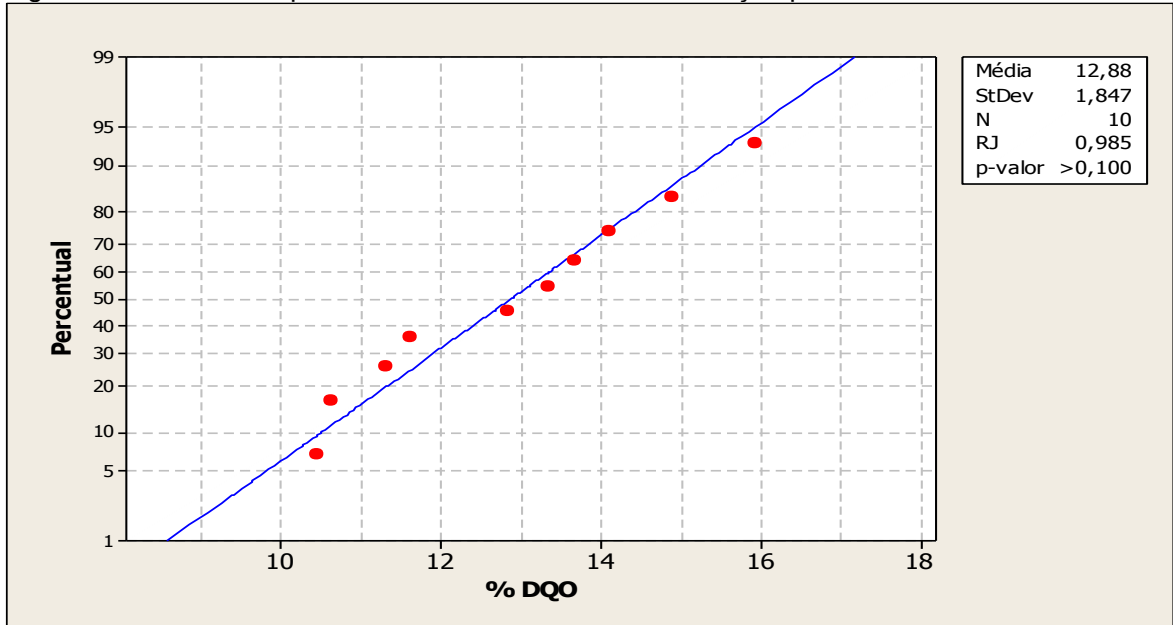
Fonte: próprio autor.

A redução percentual de DQO normalmente está associada à redução de COT, pois ambas representam a matéria orgânica, isto pode ser comprovado,

<sup>4</sup> **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, ter um comportamento normal). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (não ter comportamento normal). Rejeita-se a nula com p-valor  $< 0,05$ , caso contrário ela não pode ser descartada.

pele gráfico de probabilidade normal, com p-valor > 0,05. Portanto, os pontos estão igualmente distribuídos em uma reta, conforme a Figura 24.

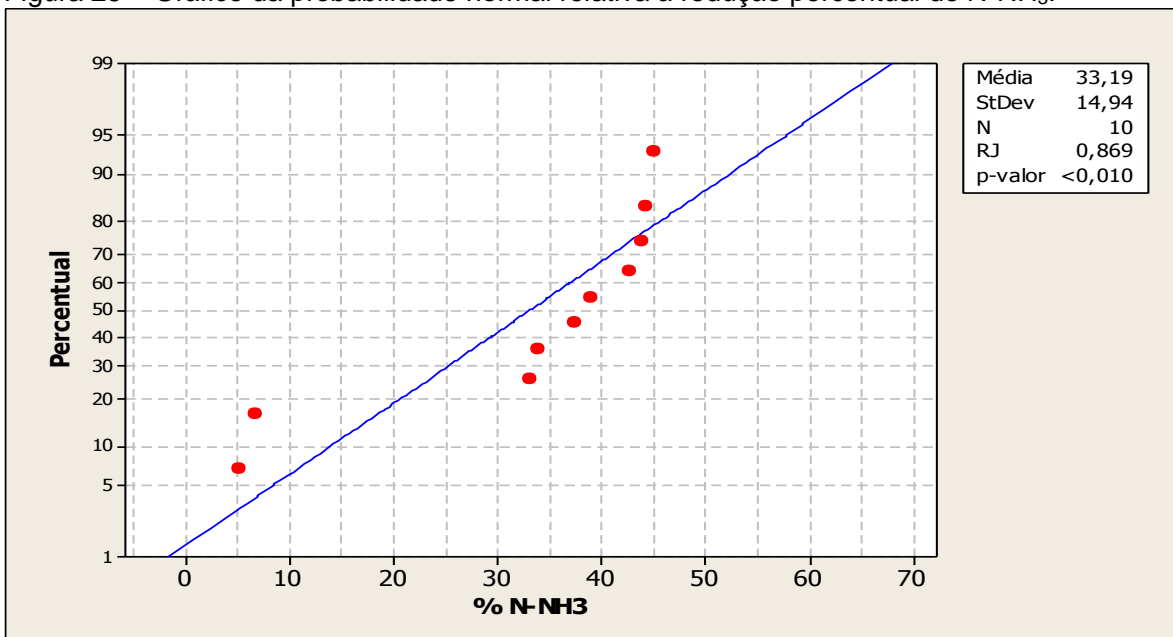
Figura 24 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de DQO.



Fonte: próprio autor.

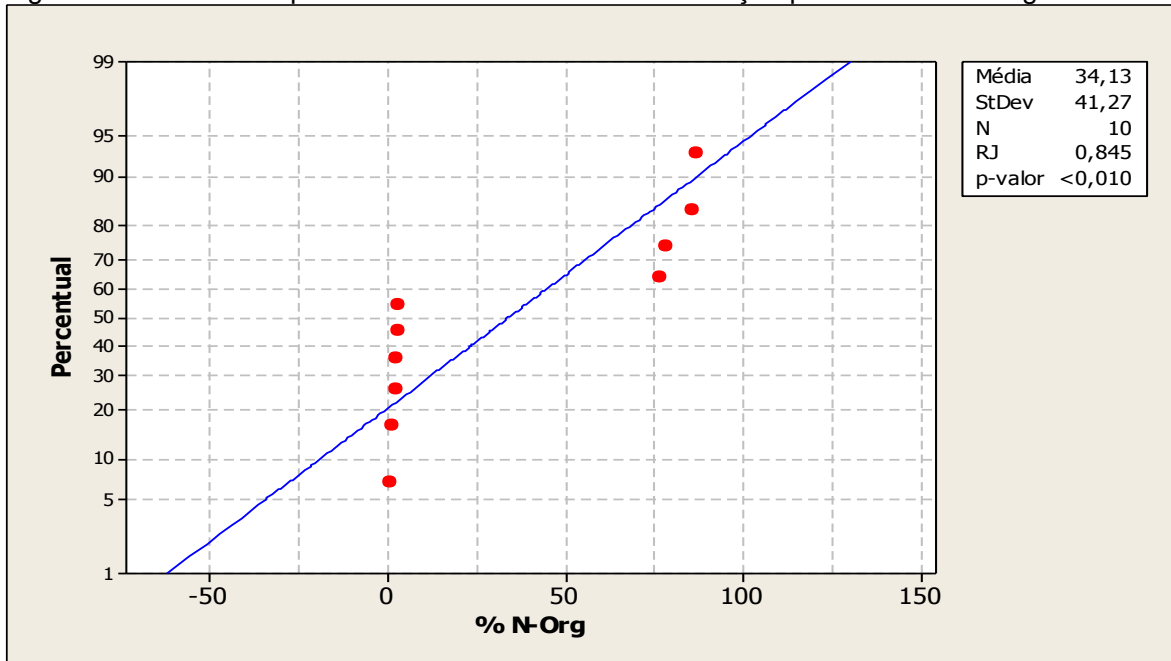
Todavia, quando os pontos estão desalinhados em relação à reta normal, temos uma suposição de não normalidade, evidenciada principalmente por um p-valor < 0,05, conforme Figura 25, 26 e 27 para N-NH<sub>3</sub>, N-org e fenol, respectivamente.

Figura 25 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de N-NH<sub>3</sub>.



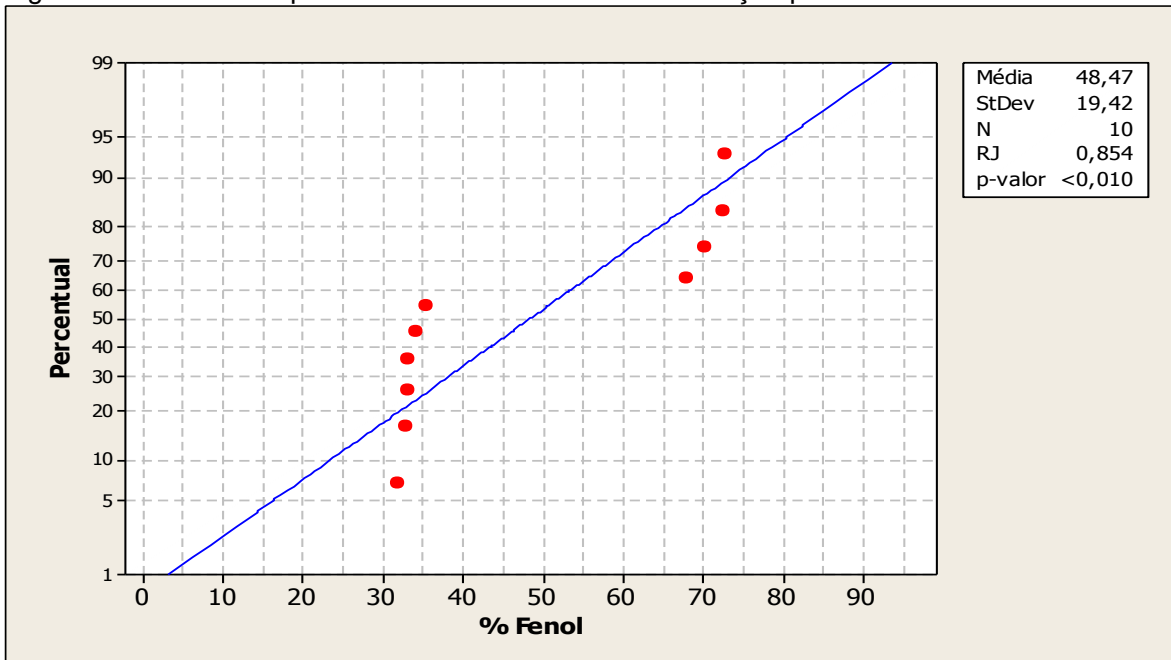
Fonte: próprio autor.

Figura 26 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de N-org.



Fonte: próprio autor.

Figura 27 – Gráfico da probabilidade normal relativa à redução percentual de fenol.



Fonte: próprio autor.

Para uma análise estatística ter significância entre as variáveis e seus respectivos níveis, é necessário um conjunto amostral de dados e de uma variação dos resultados elevados. Caso contrário, à análise estatística pode ocorrer geração de dados inconsistentes, incompletos e anômalos, que não podem ser conclusivos. É necessário aliar-se de um conjunto de dados confiáveis (com o domínio da

incerteza analítica), uma abrangência significativa na variação da variável resposta, uma análise dos efeitos individuais e combinadas das variáveis, ao nível de confiança estudada, representativa ao rearranjo ortogonal em estudo e domínio da aleatoriedade do processo avaliado, para que se possa viabilizar a análise e representar uma confiabilidade nos resultados.

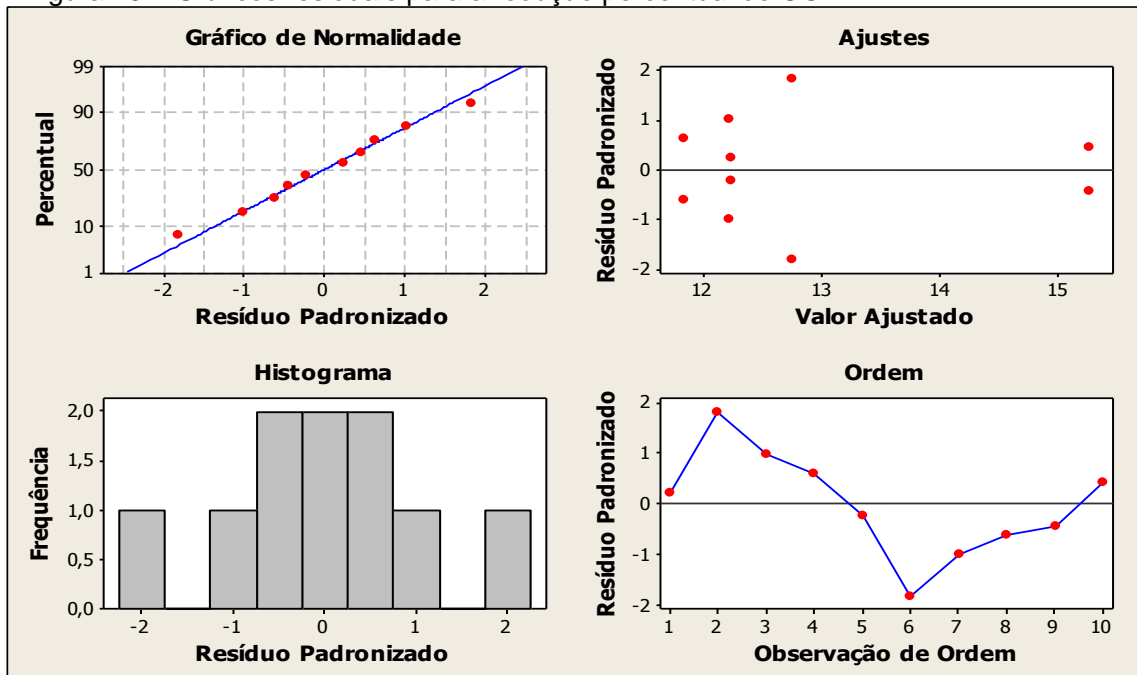
Desta forma, os resultados de N-NH<sub>3</sub>, fenol e N-org não estão ajustados devido a erros aleatórios, característicos por apresentarem elevada oscilação da média. Tais parâmetros não devem possuir influência do POA realizado, com exceção do fenol, mas podem ter ocorrido pelo excesso de ácido no meio reacional e pelo ajuste físico químico ao final do processo oxidativo.

### **5.5.2 Gráficos residuais do delineamento exploratório**

O gráfico de resíduos contra os valores ajustados detecta as variâncias inconstantes, termos de maiores ordens faltantes ou ainda pontos anômalos, pois deve apresentar valores dispersos aleatoriamente em torno de zero, igualmente distribuídos. Portanto, a não ocorrência deste fato pode sugerir que ocorreu influência de algum parâmetro externo que não foi estudado. A probabilidade normal dos resíduos verifica a normalidade do conjunto de dados, referente ao modelo estatístico ajustado em relação aos valores de dados experimentais. O histograma residual verifica a presença de picos múltiplos, o que indica pontos atípicos ou a não-normalidade dos dados. O gráfico de resíduos contra ordem representa a verificação dos resíduos ao longo do tempo, pois este não deve apresentar um padrão aparente (MINITAB, c2010).

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT e de DQO, conforme a Figura 28 e 29, apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta.

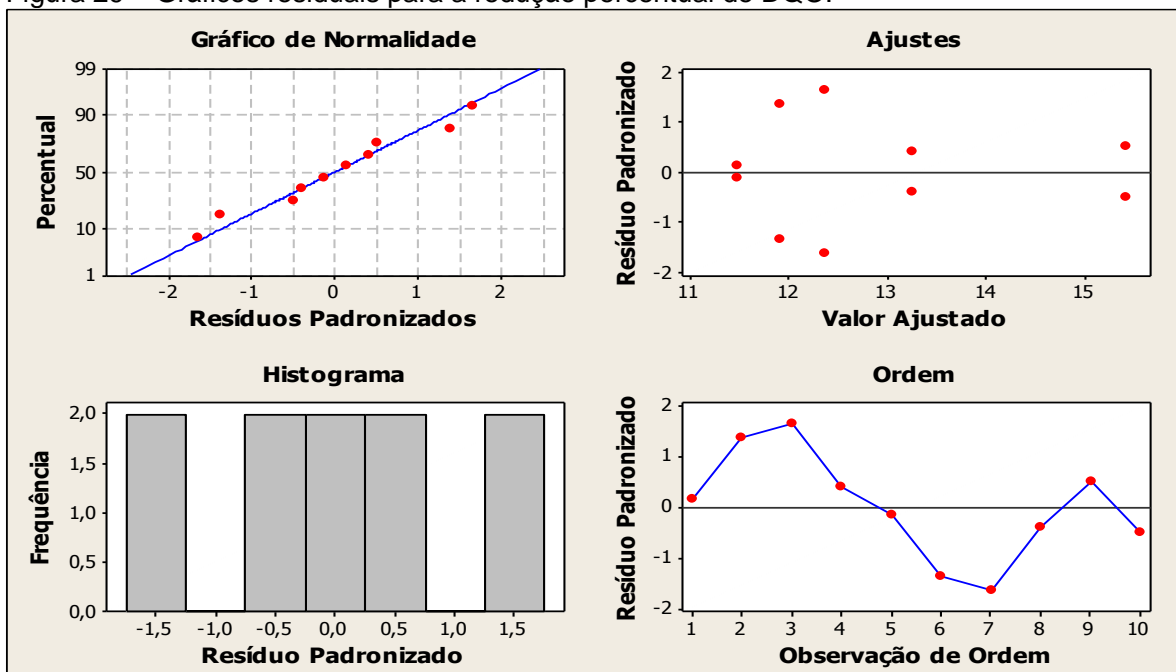
Figura 28 – Gráficos residuais para a redução percentual de COT.



Fonte: próprio autor.

Entretanto os histogramas não possuem uma representação normal bem adequada, principalmente na DQO, isto ocorre por causa dos diversos possíveis interferentes intrínsecos a este método analítico. Também é possível notar que não há suposição de variâncias iguais nos ajustes de ambas às análises e nem um padrão definido na ordem.

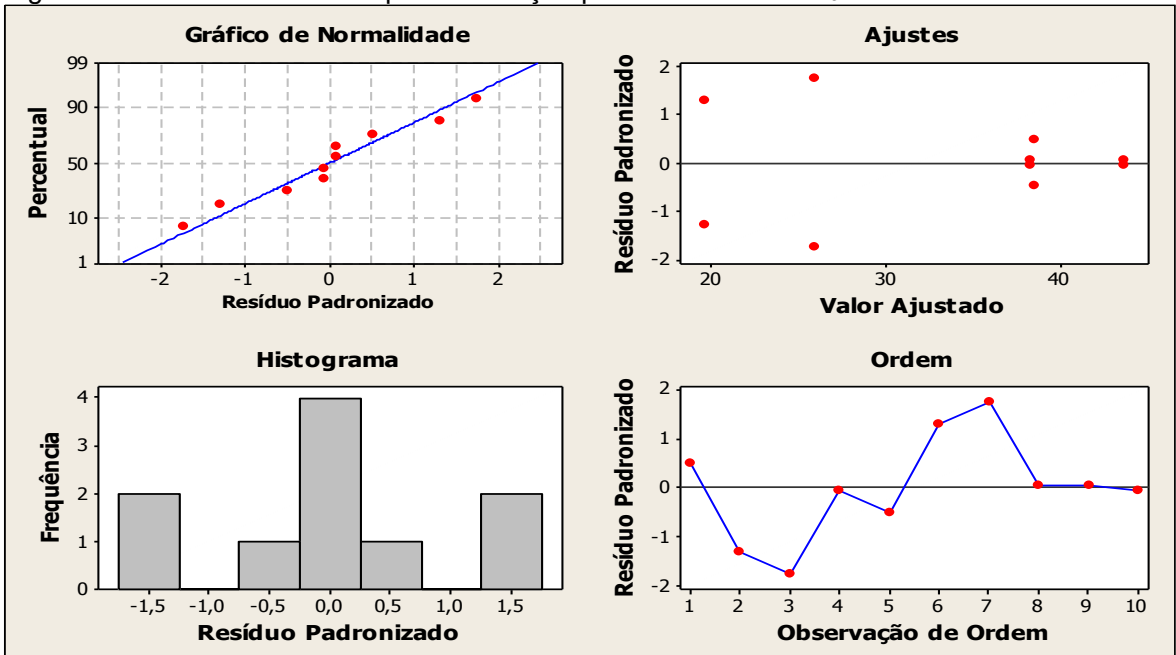
Figura 29 – Gráficos residuais para a redução percentual de DQO.



Fonte: próprio autor.

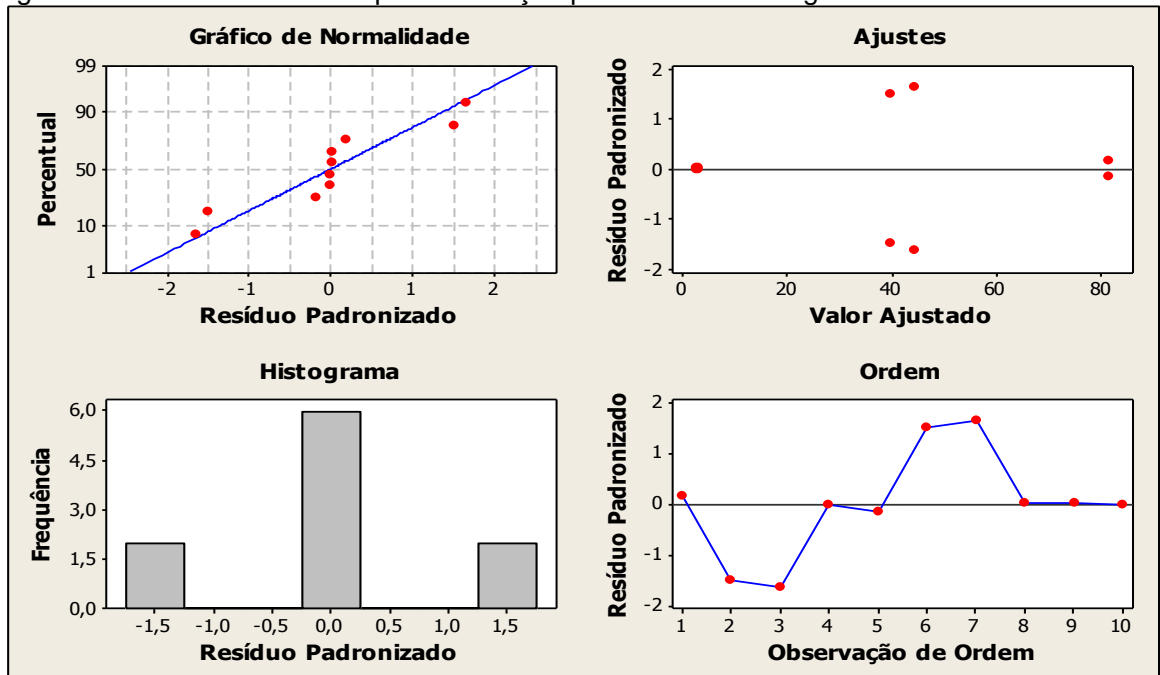
Apesar do gráfico residual de N-NH<sub>3</sub> ter probabilidade normal de resíduos, conforme a Figura 30, o histograma demonstra uma não normalidade. As variâncias e a ordem também não detectaram possíveis erros. As Figuras 31 e 32 contêm os gráficos para N-org e Fenol.

Figura 30 – Gráficos residuais para a redução percentual de N-NH<sub>3</sub>.



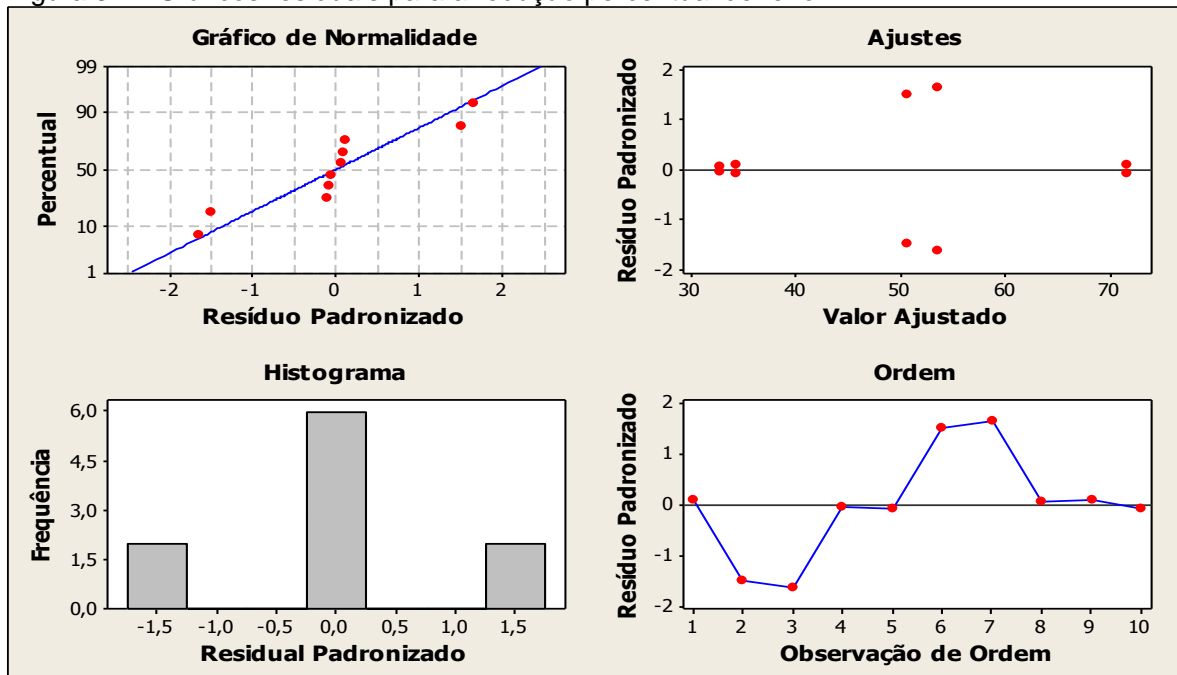
Fonte: próprio autor.

Figura 31 – Gráficos residuais para a redução percentual de N-org.



Fonte: próprio autor.

Figura 32 – Gráficos residuais para a redução percentual de fenol.



Fonte: próprio autor.

As variáveis resposta de N-org e fenol já demonstravam um comportamento de não-normalidade, evidenciado agora pelo gráfico de normalidade dos resíduos, da Figura 31 e 32, cujos desvios estão desalinhados da reta no valor zero. Além disso, o histograma de resíduos, em ambos, não apresentou uma distribuição normal justamente devido ao fato de não normalidade dos pontos, o que provocou a não existência de picos (resíduos) pela falta de desvios. Provocado por erros aleatórios que podem ser influenciados pela quantidade de ácido do processo e pelo processo físico químico final.

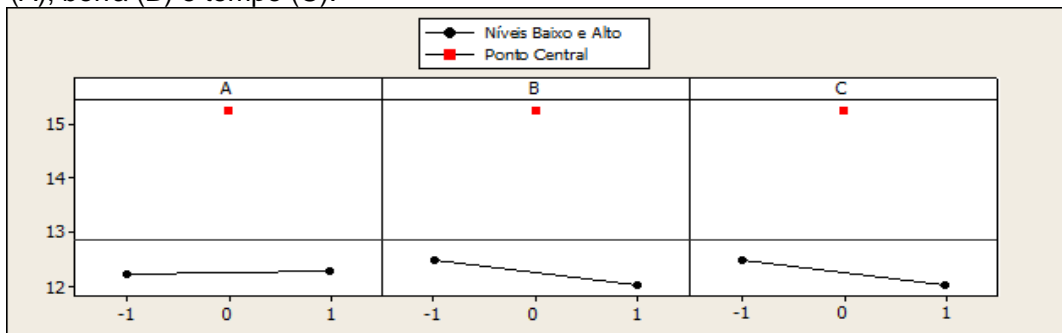
### 5.5.3 Efeitos do delineamento exploratório

Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C), foram mais influentes no processo catalítico. Para as variáveis de resposta para redução de COT e DQO, em ambas pode-se observar que o ponto central foi mais efetivo em todos os fatores. Como os valores percentuais apresentaram pouca diferença entre os diversos experimentos do



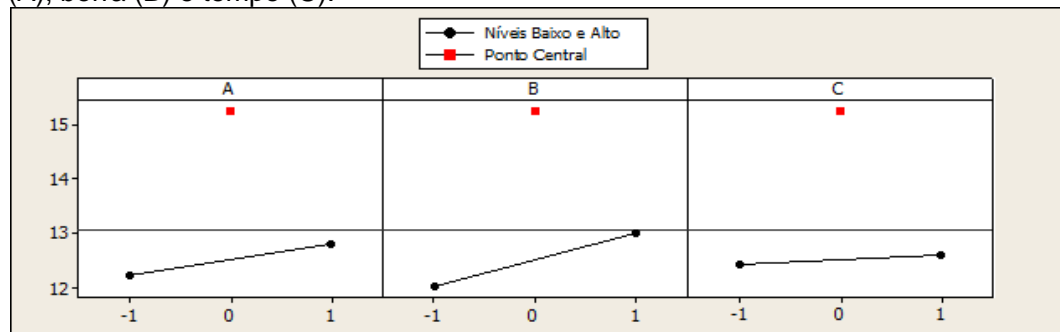
planejamento, não houve uma significativa influência individual de cada fator na reação catalítica no tratamento do chorume, dificultando uma melhor avaliação. Entretanto, é possível verificar para a variável resposta COT e DQO, um antagonismo, mas com pequena variação na variável resposta, no fator concentração de borra, conforme mostram as Figuras 33 e 34.

Figura 33 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C).



Fonte: próprio autor.

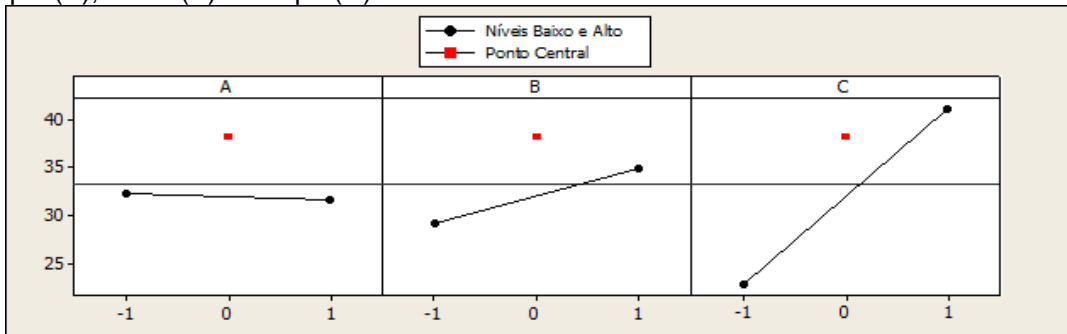
Figura 34 – Gráfico de efeito para a variável resposta de DQO para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C).



Fonte: próprio autor.

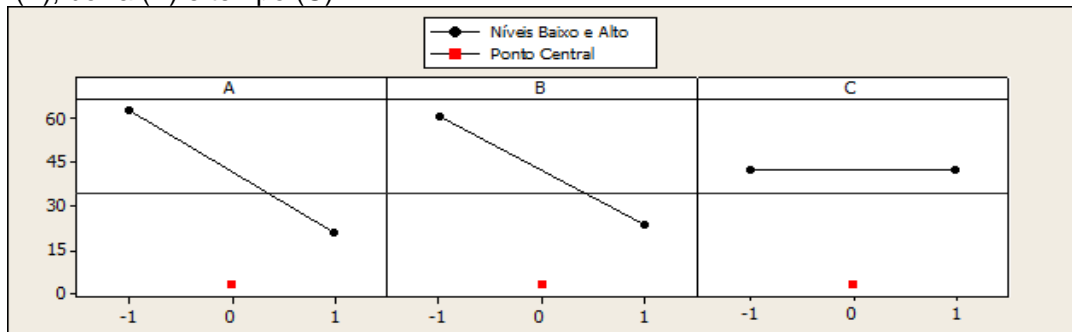
Em relação ao N-NH<sub>3</sub>, a melhor condição é encontrada com os fatores A e B ajustados no ponto central, enquanto o fator C no nível alto, conforme Figura 35. Já para uma análise do N-org e do fenol, as melhores condições de operações foram obtidas em baixos níveis de A e B, conforme a Figura 36 e 37, sendo o tempo a variável de menor importância.

Figura 35 – Gráfico de efeito para a variável resposta de N-NH<sub>3</sub> para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C).



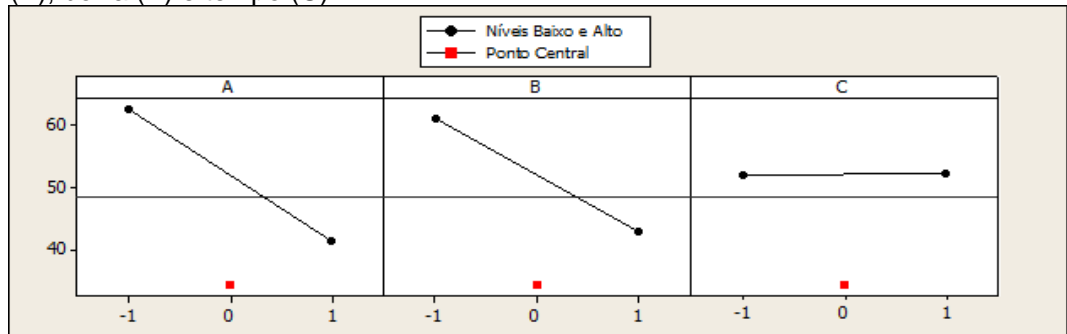
Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Gráfico de efeito para a variável resposta de N-org para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C).



Fonte: próprio autor.

Figura 37 – Gráfico de efeito para a variável resposta de fenol para os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C).



Fonte: próprio autor.

#### 5.5.4 Ajuste fatorial do delineamento exploratório

O efeito de um fator é considerado significativo somente caso apresente um p-valor < 0,05<sup>5</sup> (MINITAB, c2010). Assim apenas as variáveis respostas para COT e

<sup>5</sup> **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, não ter significância). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (ter significância). Rejeita-se a nula com p-valor < 0,05, caso contrário ela não pode ser descartada.

DQO apresentaram significância no ponto central, conforme as Tabelas 27 e 28. As demais variáveis não foram significantes, conforme as Tabelas 29, 30 e 31.

Tabela 27 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT.

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	t	p
Constante		12,2566	0,4456	27,51	0,000
A (pH)	0,0682	0,0341	0,4456	0,08	0,942
B (borra)	-0,4616	-0,2308	0,4456	-0,52	0,627
C (tempo)	-0,4413	-0,2207	0,4456	-0,50	0,641
Ponto Central		2,9903	0,9963	3,00	<b>0,030</b>

Fonte: próprio autor.

Tabela 28 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta DQO.

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	t	p
Constante		12,2495	0,5278	23,21	0,000
A (pH)	0,6667	0,3333	0,5278	0,63	0,555
B (borra)	1,1227	0,5613	0,5278	1,06	0,336
C (tempo)	0,2251	0,1125	0,5278	0,21	0,840
Ponto Central		3,1684	1,1801	2,68	<b>0,044</b>

Fonte: próprio autor.

Tabela 29 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta N-NH<sub>3</sub>.

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	t	p
Constante		31,9225	5,503	5,80	0,002
A (pH)	-0,6312	-0,3156	5,503	-0,06	0,956
B (borra)	5,6740	2,8370	5,503	0,52	0,628
C (tempo)	18,2865	9,1432	5,503	1,66	0,158
Ponto Central		6,3524	12,306	0,52	0,628

Fonte: próprio autor.

Tabela 30 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta N-org.

Termo	Efeito	Coeficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	t	p
Constante		41,94	12,94	3,24	0,023
A (pH)	-41,61	-20,80	12,94	-1,61	0,169
B (borra)	-36,96	-18,48	12,94	-1,43	0,213
C (tempo)	0,02	0,01	12,94	0,00	0,999
Ponto Central		-39,08	28,93	-1,35	0,235

Fonte: próprio autor.

Tabela 31 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta fenol.

<b>Termo</b>	<b>Efeito</b>	<b>Coeficiente Estimado</b>	<b>Desvio do Coeficiente Estimado</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
Constante		52,03	5,856	8,88	0,000
A (pH)	-20,90	-10,45	5,856	-1,78	0,134
B (borra)	-17,94	-8,97	5,856	-1,53	0,186
C (tempo)	0,08	0,04	5,856	0,01	0,995
Ponto Central		-17,77	13,094	-1,36	0,233

Fonte: próprio autor.

O ajuste fatorial compreende no modelo matemático estatístico capaz de prever os resultados ainda não experimentados, a partir de um conjunto de dados preliminares, através da determinação dos efeitos e dos coeficientes de cada fator. Modelo ajustado será significativo se ambos os coeficientes, de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Entretanto, para todas as variáveis respostas deste planejamento não houve significância do ajuste. Os modelos mais próximos de significância foram COT e DQO com 65%, conforme Tabela 32.

Tabela 32 – Ajuste do modelo fatorial para as diversas variáveis respostas.

<b>Modelo</b>	<b>COT</b>	<b>DQO</b>	<b>N-NH<sub>3</sub></b>	<b>N-org</b>	<b>Fenol</b>
Estimativa do desvio padrão do erro	1,26	1,49	15,56	36,59	16,56
Coeficiente de determinação (%)	65,58	65,58	39,73	56,34	59,59
Coeficiente de determinação ajustado (%)	38,05	38,05	0,00	21,41	27,26

Fonte: próprio autor.

### 5.5.5 Análise de variância (ANOVA) do delineamento exploratório

A análise de variância consiste em conjunto de modelos estatísticos, tais como os mínimos quadrados, para avaliação da variância amostral total, em partes que podem ser atribuídas a diferentes fatores ou ao erro experimental. Um fator é considerado significativo quando apresentar p-valor ou nível de significância abaixo de 0,05<sup>6</sup>. Portanto, é possível verificar, de que apenas o ponto central é significativo em relação à redução de COT e de DQO, conforme Tabela 33 e 34.

<sup>6</sup> **Conceito estatístico:** a hipótese nula é aquela em que não há diferenças no conjunto amostral (neste caso, não ter significância). A hipótese alternativa, portanto, seria o complemento desta (ter significância). Rejeita-se a nula com p-valor < 0,05, caso contrário ela não pode ser descartada.

Tabela 33 – Análise de variância para a variável resposta de COT.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
Efeitos principais	3	0,8250	0,8250	0,2750	0,17	0,910
A (pH)	1	0,0093	0,0093	0,0093	0,01	0,942
B (borra)	1	0,4261	0,4261	0,4261	0,27	0,627
C (tempo)	1	0,3896	0,3896	0,3896	0,25	0,641
Curvatura	1	14,3075	14,3075	14,3075	9,01	<b>0,030</b>
Erro residual	5	7,9417	7,9417	1,5883		
Erro puro	5	7,9417	7,9417	1,5883		
Total	9	23,0742				

Fonte: próprio autor.

Tabela 34 – Análise de variância para a variável resposta de DQO.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
Efeitos principais	3	3,5109	3,5109	1,1703	0,53	0,684
A (pH)	1	0,8889	0,8889	0,8889	0,40	0,555
B (borra)	1	2,5207	2,5207	2,5207	1,13	0,336
C (tempo)	1	0,1013	0,1013	0,1013	0,05	0,840
Curvatura	1	16,0622	16,0622	16,0622	7,21	<b>0,044</b>
Erro residual	5	11,1417	11,1417	2,2283		
Erro puro	5	11,1417	11,1417	2,2283		
Total	9	30,7148				

Fonte: próprio autor.

Aos demais parâmetros de resposta, N-NH<sub>3</sub>, N-org e fenol, tanto para os fatores e quanto para os pontos centrais não houve níveis de significância, pois apresentam elevados resultados no p-valor, conforme as Tabelas 35, 36 e 37.

Tabela 35 – Análise de variância para a variável resposta de N-NH<sub>3</sub>.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
Efeitos principais	3	733,97	733,97	244,658	1,01	0,461
A (pH)	1	0,80	0,80	0,796	0,00	0,956
B (borra)	1	64,39	64,39	64,387	0,27	0,628
C (tempo)	1	668,79	668,79	668,790	2,76	0,158
Curvatura	1	64,57	64,57	64,565	0,27	0,628
Erro residual	5	1211,44	1211,44	242,287		
Erro puro	5	1211,44	1211,44	242,287		
Total	9	2009,98				

Fonte: próprio autor.

Tabela 36 – Análise de variância para a variável resposta de N-org.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
Efeitos principais	3	6194,2	6194,2	2064,73	1,54	0,313
A (pH)	1	3462,6	3462,6	3462,56	2,59	0,169
B (borra)	1	2731,6	2731,6	2731,62	2,04	0,213
C (tempo)	1	0,0	0,0	0,00	0,00	0,999
Curvatura	1	2444,0	2444,0	2444,00	1,83	0,235
Erro residual	5	6694,2	6694,2	1338,85		
Erro puro	5	6694,2	6694,2	1338,85		
Total	9	15332,4				

Fonte: próprio autor.

Tabela 37 – Análise de variância para a variável resposta de fenol.

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
Efeitos principais	3	1517,70	1517,70	505,900	1,84	0,256
A (pH)	1	873,81	873,81	873,805	3,19	0,134
B (borra)	1	643,88	643,88	643,882	2,35	0,186
C (tempo)	1	0,01	0,01	0,013	0,00	0,995
Curvatura	1	505,04	505,04	505,040	1,84	0,233
Erro residual	5	1371,65	1371,65	274,331		
Erro puro	5	1371,65	1371,65	274,331		
Total	9	3394,39				

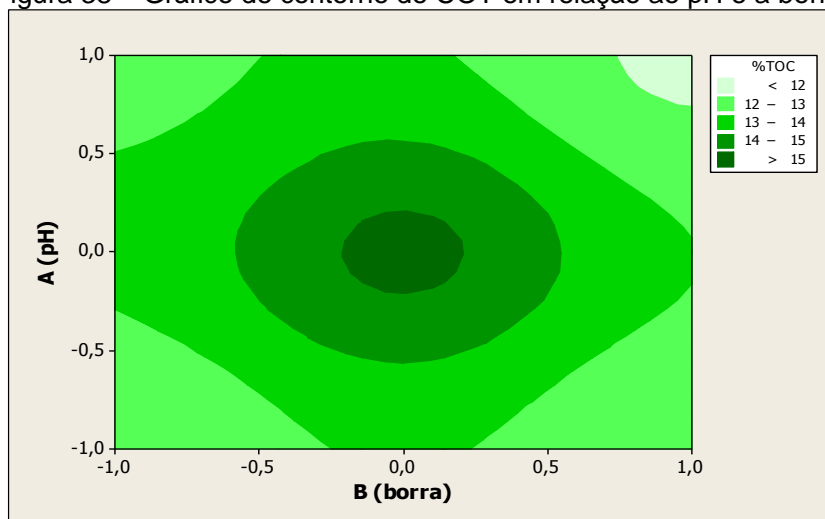
Fonte: próprio autor.

### 5.5.6 Superfície de contorno do delineamento exploratório

Os gráficos de superfície de contorno possibilitam a visualização da abrangência experimental, pois as regiões que apresentam maiores percentuais são aquelas de melhores resultados, de forma que essas regiões são chamadas de pontos de máximo. Os pontos de máximo dos gráficos abaixo não necessariamente são absolutos, ou seja, podem tratar-se de máximos localizados (BRUNS et al., 2003).

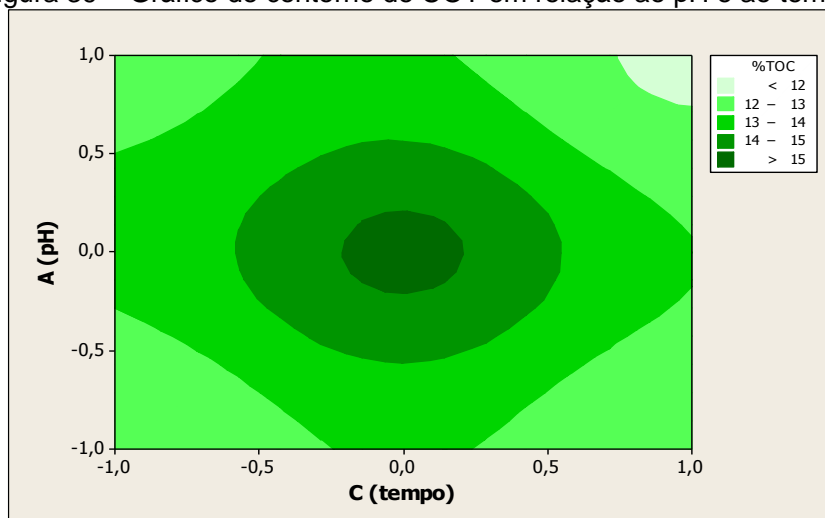
Os gráficos de contorno proporcionam uma rápida visualização comportamental dos limites experimentais e podem ser utilizados para um melhor ajuste na definição de novos níveis experimentais. Tais gráficos de contorno foram elaborados apenas para as variáveis de resposta de COT e de DQO, uma vez que apenas estas foram significantes. Os gráficos estão presentes nas Figuras de 38 a 43.

Figura 38 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e a borra.



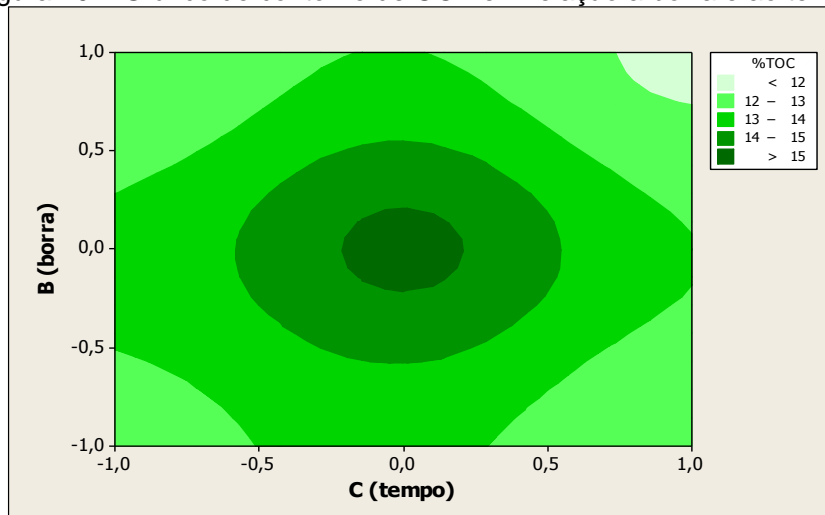
Fonte: próprio autor.

Figura 39 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo.



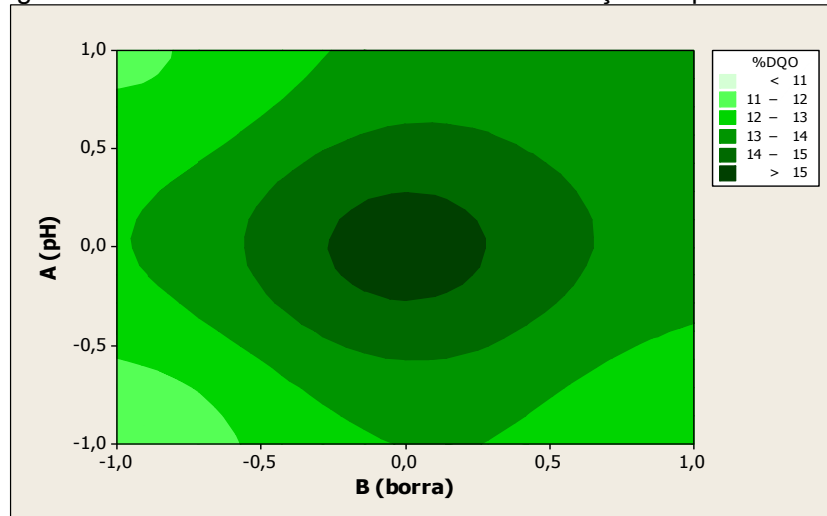
Fonte: próprio autor.

Figura 40 – Gráfico de contorno de COT em relação a borra e ao tempo.



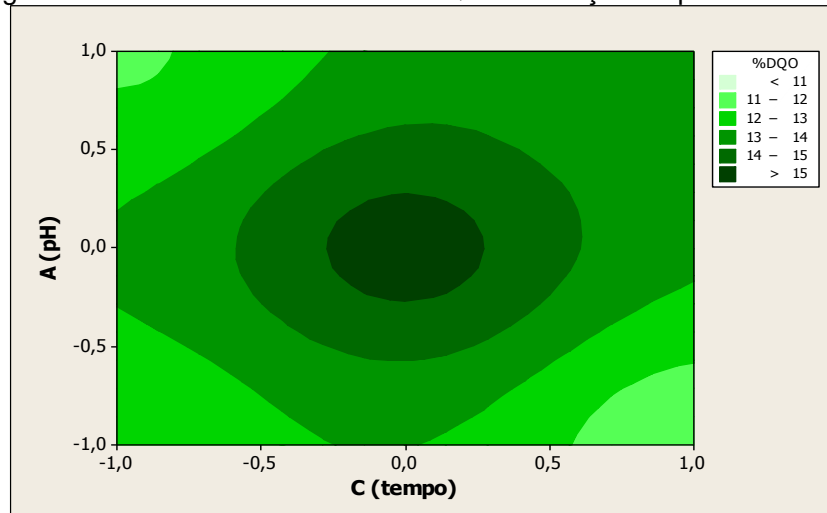
Fonte: próprio autor.

Figura 41 – Gráfico de contorno de DQO em relação ao pH e a borra.



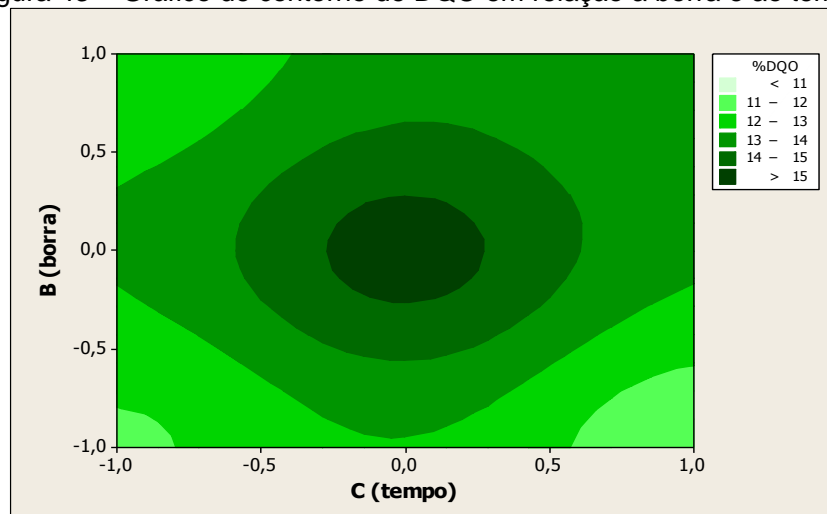
Fonte: próprio autor.

Figura 42 – Gráfico de contorno de DQO em relação ao pH e ao tempo.



Fonte: próprio autor.

Figura 43 – Gráfico de contorno de DQO em relação a borra e ao tempo.



Fonte: próprio autor.



Os resultados obtidos confirmam as análises anteriores de efeitos, pela melhor condição nos pontos centrais, e das análises de variância, cujos níveis de significância foram obtidos para a região central. Os três gráficos de contorno para cada variável resposta, apresentam uma otimização no ponto central, o que representa um bom resultado preliminar, em apenas um planejamento exploratório inicial.

### **5.5.7 Interpretação do delineamento exploratório $2^{3-1}$ com ponto central**

O presente estudo, embora exploratório, obteve bons resultados, devido a presença de pontos otimizados nas reduções de COT e DQO. À remoção de nitrogênio amoniacal para alguns experimentos de até 45%, evidencia parcialmente a precipitação química da estruvita, uma vez que a quantidade adicionada do óxido de magnésio (6 g) correspondeu à cerca de metade da proporção molar estequiométrica adequada (13,56 g) para a extração quantitativa do N-NH<sub>3</sub>, conforme relatado por estudo citado anteriormente (ZHANG; DING; REN, 2009).

Entretanto, alguns experimentos apresentaram remoção elevada de nitrogênio orgânico. Estes experimentos apresentam uma característica em comum, cuja operação do sistema ocorreu em pH 2, já que foram adicionados 100 mL de ácido sulfúrico para ajuste. O meio muito ácido pode ter favorecido uma digestão ácida do nitrogênio orgânico, tal como no procedimento de determinação analítica de nitrogênio total de Kjeldahl, com a adição de sulfato ácido de cobre-potássio. O qual converte o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, que possivelmente foi removido com o ajuste do pH 9,5 pela estruvita.

No tipo de planejamento adotado (fatorial fracionado com ponto central) pode haver confundimento, portanto, isto significa que não é possível determinar o efeito individual de um ou mais fatores. Uma vez que os fatores de pH (A), borra (B) e tempo (C) estão confundidos com as interações BC, AC e AB, respectivamente. Além disso, o ponto central encontra-se confundido com a interação ABC.

Embora esteja presente em elevadas concentrações, o ferro pode ter sua atuação catalítica inibida pelo excesso de íons fosfato. Tal íon provoca o sequestro de radicais hidroxila do meio aquoso, conforme Wang et al. (2004), o que pode ter contribuído para a baixa degradação obtida (em torno de 11 a 15%)

Um possível erro intrínseco ao estudo pode ser pela estocagem da borra, que sofre decantação após longo período de tempo, com sólido denso e de difícil homogeneização. Como foi coletada em uma bombona de 5 L, a mesma era agitada constantemente por um bom período, para garantir uma pesagem homogênea e/ou com erros minimizados.

Com a possibilidade do uso da técnica de espectrometria por emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), optou-se pela mudança da metodologia analítica para o controle reacional e dos reagentes de processo. Dessa forma, uma avaliação mais precisa pôde ser realizada. Este aparelho apresenta uma sensibilidade muito maior que o espectrômetro de absorção atômica (EAA), por isso foi sugerido uma nova caracterização da borra de fosfato.

A caracterização química da borra de fosfato foi realizada em um ICP OES, através de um método analítico com 22 elementos (Al, B, Ba, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sr, Ti e Zn), com pré-amostragem com pesagem de 3 gotas do resíduo, previamente bem homogeneizado, e posto para digestão com 3 mL de água régia sob aquecimento. Encontram-se na Tabela 38 apenas os valores cuja detecção foi obtida na análise da borra.

Tabela 38 – Caracterização do resíduo de borra de fosfato por ICP OES.

<b>Elemento</b>	<b>% m/m</b>	<b>Elemento</b>	<b>% m/m</b>
Ba	0,02	Na	0,10
Cr	< 0,01	Ni	0,09
Cu	0,01	P	8,60
Fe	9,78	Sr	0,03
K	0,03	Ti	0,01
Mn	0,34	Zn	2,81

Fonte: próprio autor.

Em uma nova avaliação das proporções mássicas da borra é possível notar uma quantidade praticamente duplicada dos elementos de fósforo e ferro, em relação à primeira borra coletada (Amostragem 1). Se a afirmativa da homogeneidade da amostra de borra do técnico da Empresa Metalúrgica estiver

errada, isto significa que o planejamento exploratório pode ter sido operado em um regime com grande excesso de catalisador de ferro (o dobro do esperado, com faixa de 1000 a 4300 mg L<sup>-1</sup>), o qual ainda continha concentrações significativas de zinco (cerca de 300 a 1200 mg L<sup>-1</sup>) e ainda um pouco de manganês (em torno de 30 a 150 mg L<sup>-1</sup>).

A presença mássica do fosfato corresponde a 26,36% da borra, enquanto a primeira composição representava 17%. Além disso, a concentração do íon fosfato no meio aquoso foi suficiente apenas no maior nível de borra utilizado (146 g), pois representavam uma quantidade acima de 30,40 g (proporção estequiométrica quantitativa para estruvita). A Tabela 39 contém os valores teoricamente presentes no sistema do planejamento exploratório.

Tabela 39 – Cálculo estimado da concentração de ferro, zinco e manganês e da massa de fosfato no planejamento exploratório preliminar.

<b>Quantidade estimada no sistema</b>				
<b>Borra usada (g)</b>	<b>Fe (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fosfato (g)</b>
34	1086,22	312,09	37,76	8,96
90	2783,54	799,76	96,77	23,73
146	4375,89	1257,28	152,13	38,50

Fonte: próprio autor.

Os dados da Tabela 39 mostram as elevadas concentrações presentes no sistema reacional, pela presença excessiva dos íons de ferro, zinco, manganês e fosfato. Tal fato pode contribuir favoravelmente, ao potencializar o efeito catalítico, ou contra, pois pode ocorrer uma competição radicalar preferencial. Além disso, a presença elevada da concentração de fosfato pode afetar consideravelmente o efeito catalítico, uma vez que é um agente sequestrante de radical hidroxila, conforme estudos de Wang et al. (2004).

Embora o íon metálico manganês represente um forte agente oxidante em baixíssimas concentrações, talvez não provoque influência no sistema, uma vez que o efeito catalítico é inibido em concentrações de DQO acima de 1000 mg L<sup>-1</sup> (MA; GRAHAM, 1999). Além disso, o ferro é um agente oxidante muito mais forte em relação ao zinco, conforme estudos de Ni e Chen (2001).

### 5.5.8 Investigação da interferência do íon fosfato

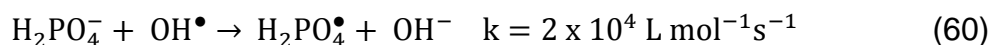
Uma avaliação do potencial catalítico das espécies metálicas e da interferência do fosfato foi realizada, a partir de reagentes dos respectivos sais de sulfato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{ZnSO}_4$  /  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), para que  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  estivessem com a mesma concentração do ponto central, com exceção do fosfato, conforme mostra a Tabela 40. Esta investigação obteve um experimento com uma redução de 57,5% de DQO (de 3596 para 1528  $\text{mg L}^{-1}$ ).

Tabela 40 – Avaliação da atuação catalítica do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e da interferência do  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Reagente utilizado	$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{Zn}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução DQO (%)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2783,54				49,26
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{ZnSO}_4$	2783,54	799,76			53,98
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{ZnSO}_4$ / $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2783,54	799,76	96,77		57,50
Borra de fosfato	2783,54	799,76	96,77	23730,00	15,41

Fonte: próprio autor.

O que demonstrou efetivamente a influência negativa do íon fosfato no processo catalítico em cerca de 40%, o qual possivelmente se deve ao fato de agir como um agente sequestrante de radical hidroxila. Hu et al. (2003) estudaram que o fosfato em pH 2,4 apresenta espécie predominante de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , que reage com radicais hidroxila, para formação de um radical menos reativo, sendo portanto agente sequestrante, conforme a Equação 60, com constante cinética de acordo com Buxton et al. (1988).



Este estudo ainda possibilitou determinar o potencial catalítico de cada espécie, de acordo com a Tabela 40, da qual nota-se que a atuação catalítica do zinco apesar de corresponder a um incremento de 4,72% é menos eficiente do que o manganês, pois com uma concentração de aproximadamente 8 vezes menor que o zinco obteve incremento de 3,52% na degradação do chorume.

Ao normalizar os dados da Tabela 40 podemos efetuar um comparativo entre as espécies catalíticas em função da degradação conjunta, o qual revela que

a atuação do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  referente à degradação total (57,5%) são de 85,67% (49,26%), 8,21% (4,72%) e 6,12% (3,52%), respectivamente. Entretanto, ao se comparar a atuação catalítica (%) pela massa (g) empregada de catalisador pode-se determinar qual espécie é mais eficiente e nota-se que o íon de manganês apresenta uma concentração 8 vezes menor que o zinco e 28 vezes inferior ao ferro. Portanto, pode-se afirmar que o poder catalítico segue a ordem:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ , exatamente como já estudado e verificado por Ni e Chen (2001).

## 5.6 Desenvolvimento de metodologia para extração do íon fosfato dos íons metálicos

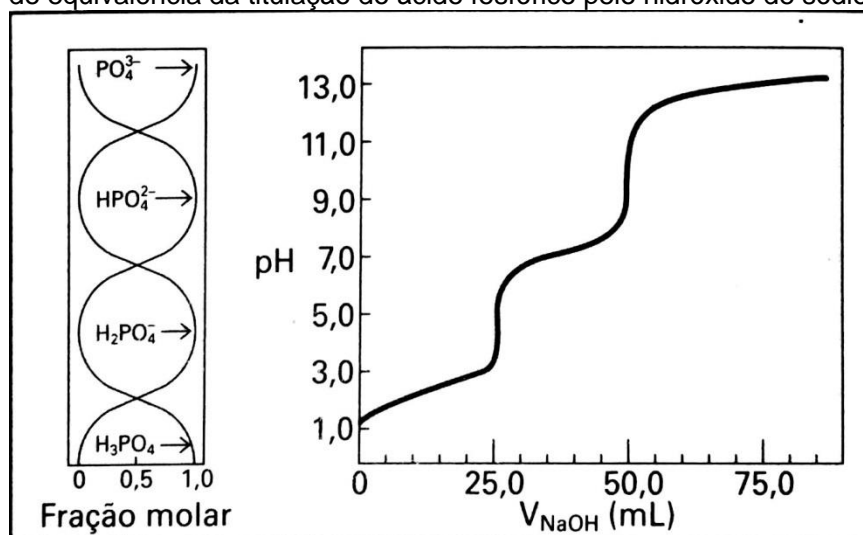
Após a comprovação de que o fosfato possui uma significativa interferência no processo de ozonização, tornou-se necessário desenvolver um método para obtenção das espécies metálicas da borra, com uma menor presença do íon fosfato, para não prejudicar o processo catalítico.

A tradicional técnica de separação de metais consiste na precipitação química, influenciada pela baixa solubilidade de um composto (normalmente hidróxido metálico), em um determinado pH alcalino. Porém, antes de tudo é importante conhecer o comportamento químico da espécie de interesse a ser precipitada. Segundo Bacca (2001), o fosfato apresenta diferentes graus de oxidação em função do pH:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , conforme a Figura 44.

É possível observar na Figura 44 que a espécie fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) apresenta predominância por volta do pH 13, enquanto que o hidrogenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) em pH 9, o dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) em pH 4,5 e na forma de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) em pH 1. Tais características possivelmente afetam o processo reacional, uma vez que a borra de fosfato normalmente apresenta pH na faixa de 4 a 5, com o dihidrogenofosfato como forma predominante, responsável pelo sequestro do radical hidroxila do processo oxidativo, conforme já mencionado na Equação 60 e verificado por Hu et al. (2003). Por isso, ao analisar este comportamento dos diferentes íons de fosfato em função do pH, pode-se afirmar que talvez a separação dos metais através da técnica de precipitação química alcalina seja plausível. Pois os hidróxidos metálicos formados com baixa solubilidade tenderão

a precipitar, enquanto que a solubilidade do fosfato tenderá a aumentar pela desprotonação deste ânion.

Figura 44 – Desprotonação do fosfato em função do pH e os pontos de equivalência da titulação do ácido fosfórico pelo hidróxido de sódio.



Fonte: BACCAN et al. (2001).

A primeira etapa para a avaliação proposta para o processo de extração do fosfato (por precipitação química alcalina) a ser realizada foi a digestão ácida da borra de fosfato com HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que, após resfriamento, o produto solubilizado foi transferido para balões volumétricos de 250,0 mL. Em seguida, retiradas alíquotas de 20,0 mL para adição de NaOH e obtenção do perfil de solubilidade do fosfato em função do pH. Entretanto, a proporção de borra e ácido clorídrico do ensaio 5 foi inviável, sem que houvesse a total solubilização durante a digestão. A Tabela 41 apresenta os resultados obtidos pela quantificação por ICP OES.

Tabela 41 – Solubilidade do fosfato na precipitação química de 10 g da borra digerida em ácido.

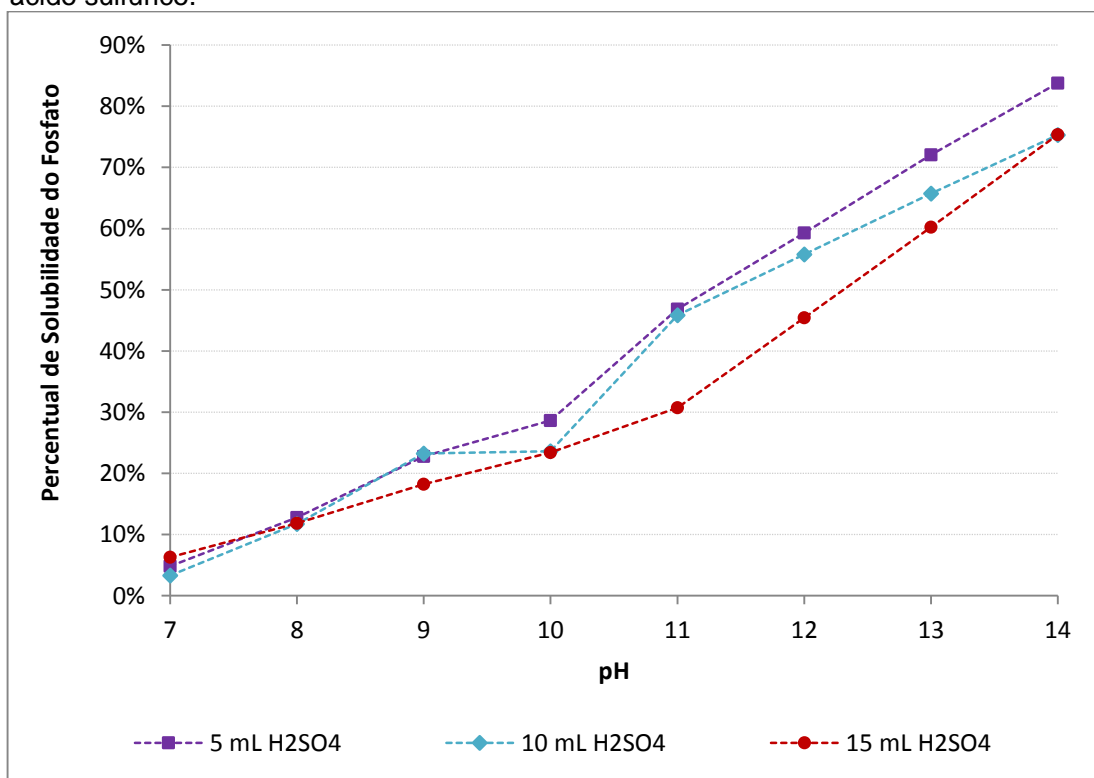
Ensaio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	HCl (mL)	% Fosfato no filtrado do pH da alíquota do BV 250 mL							
			7	8	9	10	11	12	13	14
1	5		4,85	12,79	22,78	28,62	46,85	59,27	72,08	83,75
2	10		3,32	11,74	23,26	23,59	45,86	55,78	65,74	75,32
3	15		6,29	11,84	18,21	23,40	30,71	45,41	60,25	75,34
4		5	–	–	–	–	–	–	–	–
5		10	6,78	11,40	23,26	25,95	32,92	45,44	61,88	80,72
6		15	7,76	18,86	30,05	36,73	51,57	61,57	71,84	80,81

BV – balão volumétrico.

Fonte: próprio autor.

Os dados da Tabela 41 revelam que realmente a solubilidade do fosfato aumenta com o pH; por isso tentar uma separação dos metais (Fe, Zn e Mn) em pH 7, 8 ou 9 não é suficiente, visto que de 70 a 95% de fosfato continua no precipitado. O aumento da solubilidade do fosfato nos pH 12, 13 e 14 pode ser explicada pela desprotonação do  $\text{HPO}_4^{2-}$ , uma vez que a espécie  $\text{PO}_4^{3-}$  é muito mais iônica e, assim, tende a manter-se dissociada e solúvel. Embora, esta espécie é predominante em pH 13 e 14, uma pequena parcela de 20 a 40% ainda pode ser precipitada devido a formação de complexos metálicos. A Figura 45 apresenta o perfil do percentual de fósforo presente no filtrado na faixa de pH de 7 a 14.

Figura 45 – Perfil de solubilidade do fosfato no filtrado na faixa de pH de 7 a 14 com ácido sulfúrico.

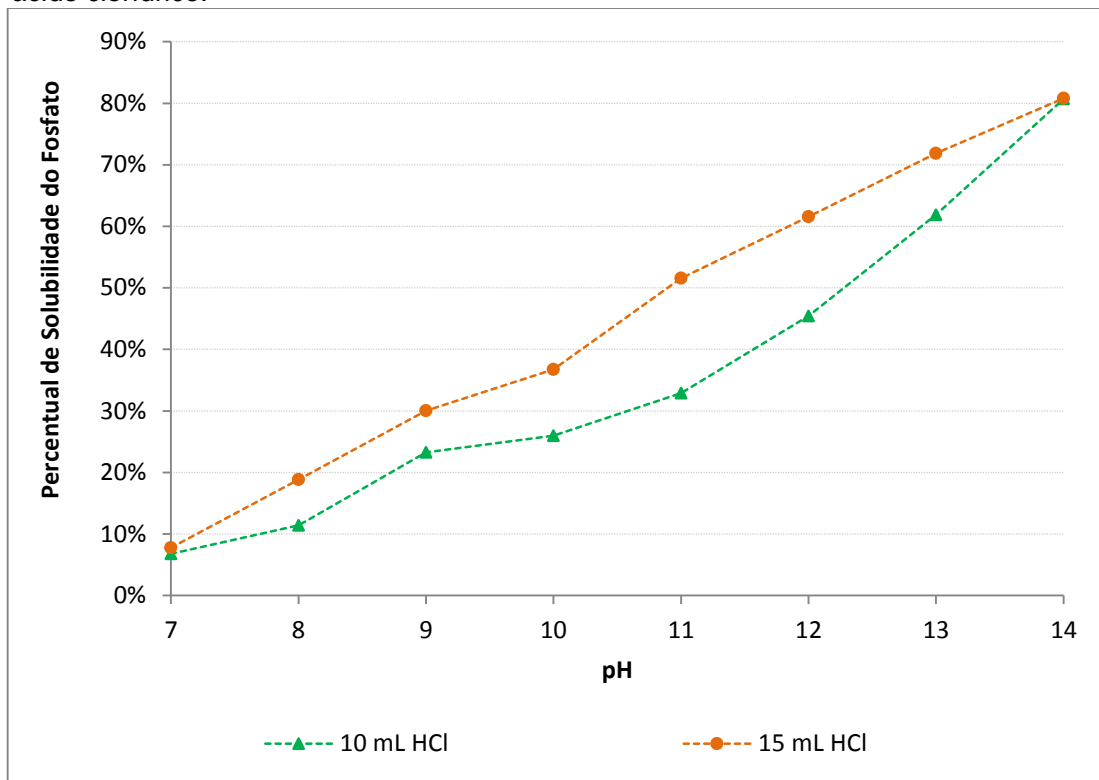


Fonte: próprio autor.

De acordo com a Figura 45, observou-se que não houve diferença significativa entre 5 e 10 mL de ácido sulfúrico para cada 10 g de borra, mas o aumento para 15 mL promove decréscimo de solubilidade, evidenciado a partir do pH 11. Entretanto, para o ácido clorídrico com 10 mL o perfil tende a ser maior do

que com 5 mL para a faixa de pH de 10 a 13, mas que tende a se igualar no pH 14, conforme a Figura 46.

Figura 46 – Perfil de solubilidade do fosfato no filtrado na faixa de pH de 7 a 14 com ácido clorídrico.



Fonte: próprio autor.

Neste experimento, ocorreu a completa precipitação dos íons metálicos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  possivelmente na forma de hidróxidos pouco solúveis, entretanto, para o  $\text{Zn}^{2+}$  houve um comportamento diferenciado no pH 14, o qual apresentou solubilidade de até 39% com 10 mL de HCl. Além disso, revelou que o aumento do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  favoreceu a solubilidade do zinco no pH 14, comportamento oposto ao HCl, que com maiores quantias diminuiu a solubilidade.

Segundo Vogel (1981), este comportamento do zinco pode ser explicado porque ele possui um caráter anfótero, tal como outros hidróxidos ou óxidos metálicos (alumínio, chumbo, berílio, cobre, estanho e cromo), o que favorece a formação de complexos alcalinos. O hidróxido de zinco é evidenciado pela formação de precipitados brancos, porém devido ao excesso de NaOH para obtenção do pH elevado (12, 13 e 14), houve a dissolução do zinco precipitado para a formação de um zincato, conforme mostra a Equação 61. A Tabela 42



mostra a quantificação do zinco na análise por ICP OES, após as extrações em diferentes pHs.



Tabela 42 – Solubilidade do zinco na precipitação química de 10 g da borra digerida em ácido.

Ensaio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	HCl (mL)	% Zinco no filtrado do pH da alíquota do BV 250,0 mL							
			7	8	9	10	11	12	13	14
1	5		0,29	0,27	0,55	0,57	3,01	0,98	0,87	15,18
2	10		0,32	0,34	0,53	0,32	2,04	1,12	0,95	20,74
3	15		0,41	0,32	0,55	1,10	1,10	1,05	1,14	23,40
4		5	–	–	–	–	–	–	–	–
5		10	0,24	0,32	0,60	1,16	2,50	1,16	0,75	39,15
6		15	0,29	0,32	0,76	0,76	4,50	1,48	1,29	30,78

BV – balão volumétrico.

Fonte: próprio autor.

Praticamente, até o pH 13, o comportamento de atingir prioritariamente o produto de solubilidade do Zn(OH)<sub>2</sub> são similares, comparando-se as concentrações e os tipos de ácidos. Diferentemente, em pH 14 a reação desloca o equilíbrio para a não formação do produto pouco solúvel, ou seja, o zinco não atinge o produto de solubilidade na forma de hidróxido, sendo essa cinética mais favorecida em meio clorídrico. A solubilização de zinco é maior em meio clorídrico, provavelmente porque o respectivo sal (ZnCl<sub>2</sub>) é aproximadamente 8 vezes maior em relação ao ZnSO<sub>4</sub> (considerando-se como heptaidratado, pois, sem hidratação, a ordem de solubilidade é maior).

Um segundo teste foi realizado para checar se o comportamento reacional de extração obtido com a digestão da borra de fosfato seria possível também em situações mais concentradas, tal como 200 e 400 g L<sup>-1</sup>, ambas em balão volumétrico de 50,0 mL, utilizando-se alíquotas de 20,0 mL ajustadas com NaOH para pH 12 e 14. O procedimento de extração similar foi realizado em duplicata, sendo os resultados mostrados na Tabela 43.

Tabela 43 – Avaliação de solubilidade do ferro, fosfato e zinco em pH 12 e 14 em um processo de 2,5 e 5,0 vezes mais concentrado que a primeira avaliação de extração.

Ensaio	Massa (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	HCl (mL)	pH da alíquota de 20 mL do BV 50,0 mL					
				12			14		
				% Fe	% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	% Zn	% Fe	% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	% Zn
A	10,0640		10	3,88	43,94	9,35			
B	10,0780		10				0,00	39,48	0,38
C	20,6150		20	4,87	43,00	11,05			
D	20,2660		20				0,00	21,22	0,45
E	10,0640	5		10,66	60,81	22,97			
F	10,0780	5					0,00	82,73	0,90
G	20,7072	10		8,23	63,60	26,86			
H	20,6696	10					0,00	80,58	3,22

BV – balão volumétrico.

Fonte: próprio autor.

Os resultados demonstram que quando a borra é digerida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o comportamento do fosfato tanto em pH 12 quanto pH 14 foi o mesmo observado no primeiro teste, com cerca de 60% e 80% de solubilidade, respectivamente. Entretanto, quando a digestão é realizada com HCl, apenas em pH 12 o comportamento foi mantido por volta de 44% de solubilidade. Já no pH 14 para a concentração de 200 g L<sup>-1</sup> obteve-se cerca de 40%, que representa metade da solubilidade esperada, e para 400 g L<sup>-1</sup> apenas 21%, que representa 4 vezes menos do que o previsto. Isso pode ter ocorrido devido ao meio fortemente concentrado e iônico, que possivelmente favoreceu a formação de complexos de fosfato com os íons metálicos, promovendo a precipitação e diminuição da solubilidade do fosfato.

O ferro foi totalmente precipitado em pH 14, enquanto que em pH 12 houve uma solubilização média de 4,4 % em HCl e de 9,4 % em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diferentemente do previsto, em um meio mais concentrado não houve significativa solubilidade do zinco em pH 14, mas em pH 12 surgiu uma parcela média de 10 % em HCl e 25% em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

As duas avaliações realizadas puderam comprovar a melhor eficiência da extração do fosfato dos elementos metálicos de interesse com a técnica de precipitação alcalina, conforme era a proposta inicial. Entretanto, apesar do pH 13 e 14 apresentarem uma maior eficiência na separação, comprovada pelos resultados de solubilidade, isso não foi possível em uma solução mais

concentrada para o HCl. Desta forma, o pH adotado para esta metodologia de extração fosfato dos metais de transição ser realizada em pH 12.

Além disso, as quantidades estabelecidas de ácido, na etapa de digestão, para efeito desse estudo, foram fixadas em 5 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de ácido clorídrico para cada 10 g de borra. Apesar do ácido clorídrico nesta quantidade apresentar um rendimento na extração um pouco inferior, esta opção foi adotada para garantir uma melhor avaliação do custo-benefício para o emprego de ambos os ácidos. Entretanto, não foi realizado um planejamento de experimentos para otimizar qual seria o melhor ácido, a concentração, entre outras variáveis como tempo e temperatura de reação.

### 5.7 Caracterização dos reagentes preparado de borra de fosfato a partir da aplicação da metodologia extrativa

A metodologia desenvolvida, conforme já descrita anteriormente, compreendeu o emprego de 5 mL de ácido sulfúrico e de 10 mL de ácido clorídrico, ambos concentrados, para cada 10 g de borra de fosfato para a etapa de digestão. Já para a etapa de precipitação alcalina foi estabelecido o pH 12 como padrão. A aplicação ocorreu em uma concentração de  $260 \text{ g L}^{-1}$  de borra de fosfato para produção de dois produtos: borra em pó e solução alcalina de fosfato. A Figura 47 contém o aspecto de ambos os produtos, em pó e em solução.

Figura 47 – Aspectos da borra em pó com digestão: a) ácido sulfúrico e b) ácido clorídrico. Aspectos da solução alcalina em pH 12 de fosfato, após digestão: c) ácido sulfúrico e d) ácido clorídrico.



Fonte: próprio autor.

Observa-se que os produtos obtidos a partir do ácido clorídrico possuem uma coloração marrom mais escura e intensa tanto para o pó quanto para a solução, enquanto que para o ácido sulfúrico um pó marrom claro e uma solução marrom. A caracterização da borra em pó e da solução alcalina (pH 12) tanto para os ácidos sulfúrico e clorídrico está na Tabela 44.

Tabela 44 – Caracterização da borra em pó e da solução alcalina de fosfato, com digestão a partir de ácido sulfúrico e de ácido clorídrico.

Elemento	Digestão com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Digestão com HCl	
	Borra em pó (% m/m)	Solução alcalina de fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	Borra em pó (% m/m)	Solução alcalina de fosfato (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Fe</b>	23,82	3360,4	21,05	3140,8
<b>Mn</b>	0,66	58,0	0,47	20,0
<b>P</b>	4,41	9960,0	5,21	8004,0
<b>Zn</b>	2,62	446,0	1,92	344,4

Fonte: próprio autor.

É possível notar na Tabela 44, como a proporção mássica de fósforo na borra em pó, que corresponde a 13,51% e 15,97% de fosfato produzido pela digestão com ácido sulfúrico e clorídrico, respectivamente, está muito inferior aos metais, quando comparada em relação a borra de fosfato natural, conforme a Tabela 45.

Tabela 45 – Comparativo da composição mássica entre a borra de fosfato e a borra em pó, com preparo a partir de ácido sulfúrico e de ácido clorídrico.

Espécie (% m/m)	Borra de fosfato	Borra em pó produzido com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Borra em pó produzido com HCl
<b>Fe</b>	9,78	23,82	21,05
<b>Mn</b>	0,34	0,66	0,47
<b>P</b>	8,60	4,41	5,21
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	26,36	13,51	15,97
<b>Zn</b>	2,62	2,62	1,92

Fonte: próprio autor.

Através da aplicação dessa metodologia foi possível extrair uma fração considerável do fósforo (ou seja, fosfato) da borra de fosfato para a borra em pó, que permaneceu solúvel na solução alcalina de fosfato, após a etapa de precipitação, conforme mostra o percentual de cada ácido na Tabela 46.

Tabela 46 – Extração percentual de cada espécie presente na massa total de borra de fosfato (usada para a etapa de digestão) para a borra em pó.

<b>Espécie (%)</b>	<b>Borra em pó produzido com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Borra em pó produzido com HCl</b>
<b>Fe</b>	99,25	94,26
<b>Mn</b>	99,92	78,60
<b>P</b>	34,11	43,34
<b>Zn</b>	93,79	74,05

Fonte: próprio autor.

Os dados da Tabela 46 indicam que a borra em pó contém cerca de 66% (com ácido sulfúrico) e 57% (com ácido clorídrico) menos fosfato do que no resíduo borra de fosfato natural. Isso significa uma considerável redução da possível interferência do fosfato como agente sequestrante dos radicais hidroxila sobre o processo de oxidação.

## **5.8 Borra em pó no planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> com ponto central**

### **5.8.1 Condições experimentais (níveis)**

As Tabelas 47 e 48 apresentam a quantidade de borra em pó utilizada em cada nível do POA realizado, com as respectivas concentrações das espécies metálicas catalíticas de interesse (ferro, zinco e manganês), além do fosfato remanescente. Estas quantidades de borra foram determinadas em função da concentração de ferro, por isso é a única espécie com concentrações idênticas tanto na clorídrica quanto sulfúrica. A partir de agora, o processo será avaliado em função da concentração de borra em pó.

Se compararmos o nível baixo (1000 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>) do POA com uso direto do rejeito industrial de borra de fosfato (delineamento) com o nível alto (1000 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>) dos POA com a borra em pó, nota-se que a concentração de fosfato presente no sistema foi reduzida de 2986,67 mg L<sup>-1</sup> para 567,17 mg L<sup>-1</sup> (borra

sulfúrico) e 758,67 mg L<sup>-1</sup> (borra clorídrico), o que representa uma concentração de 5,3 e 3,9 vezes menor de fosfato no meio reacional, respectivamente.

Tabela 47 – Quantidade de borra em pó (sulfúrico) usada e as respectivas concentrações da borra e das espécies catalíticas (Fe, Mn e Zn) e do fosfato remanescente introduzidos no sistema.

Nível	Borra em pó H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Borra H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
-1	6,2972	2,10	500,0	13,85	55,00	283,58
0	9,4458	3,15	750,0	20,78	82,49	425,38
1	12,5945	4,20	1000,0	27,71	109,99	567,17

Fonte: próprio autor.

Tabela 48 – Quantidade de borra em pó (clorídrico) usada e as respectivas concentrações da borra e das espécies catalíticas (Fe, Mn e Zn) e do fosfato remanescente introduzidos no sistema.

Nível	Borra em pó HCl (g)	Borra HCl (g L <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
-1	7,1259	2,38	500,0	11,16	45,61	379,34
0	10,6888	3,56	750,0	16,75	68,41	569,00
1	14,2518	4,75	1000,0	22,33	91,21	758,67

Fonte: próprio autor.

Apesar das concentrações de borra empregadas ser relativamente próximas (mesma ordem de grandeza), é possível notar que a borra em pó (sulfúrico) possui uma concentração um pouco maior de manganês (de 2,7 a 5,4 mg L<sup>-1</sup>) e zinco (de 9,4 a 18,9 mg L<sup>-1</sup>), e um pouco menor de fosfato (de 95,8 a 191,5 mg L<sup>-1</sup>), em relação a borra em pó (clorídrica).

### 5.8.2 Borra em pó (ácido sulfúrico)

Os resultados do planejamento utilizando a borra em pó produzida a partir do ácido sulfúrico encontra-se na Tabela 49. Sendo que o Fator A é concentração de borra em pó (g L<sup>-1</sup>), Fator B é o pH do meio reacional e Fator C é o tempo de reação (min).

Tabela 49 – Matriz experimental exploratória fatorial completa 2<sup>3</sup>, em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea a partir da borra em pó (ácido sulfúrico).

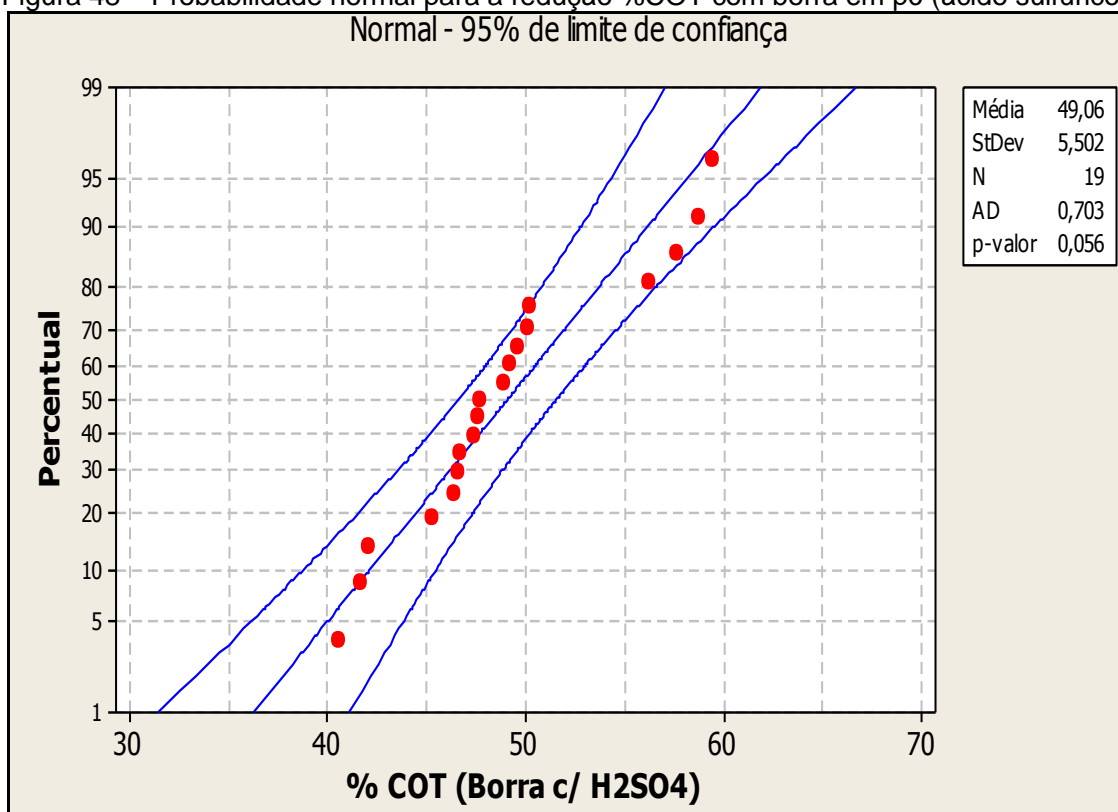
<b>Ensaio</b>	<b>Fator A</b>	<b>Fator B</b>	<b>Fator C</b>	<b>Redução % COT</b>
1Sa	1	1	1	59,46
2Sa	-1	1	-1	46,71
3Sa	-1	1	1	57,68
4Sa	1	-1	1	49,23
2Sb	-1	1	-1	45,32
5Sa	-1	-1	1	47,69
6Sa	-1	-1	-1	47,37
7Sa	1	-1	-1	49,63
6Sb	-1	-1	-1	46,59
5Sb	-1	-1	1	46,39
8Sa	0	0	0	41,70
4Sb	1	-1	1	50,20
9Sa	1	1	-1	48,90
8Sb	0	0	0	40,56
8Sc	0	0	0	42,10
3Sb	-1	1	1	56,26
9Sb	1	1	-1	47,49
7Sb	1	-1	-1	50,11
1Sb	1	1	1	58,72

A – concentração de borra em pó; B – pH do meio reacional; C – tempo.  
 Fonte: próprio autor.

Apenas pelos resultados da Tabela 49 já é possível verificar um aumento significativo na degradação orgânica do chorume, resultante da redução da interferência possivelmente provocada pelo fosfato (redução % anterior máxima de COT 14,85 mg L<sup>-1</sup> e DQO 15,95 mg L<sup>-1</sup>). Primeiramente será apresentado a análise estatística de cada um dos fatores e posteriormente a discussão técnica dos resultados.

As respostas numéricas foram obtidas pelo método de Anderson-Darling (AD), no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor > 0,05. As reduções percentuais de COT no planejamento experimental apresentam-se em uma distribuição normal, pois possuem p-valor > 0,05, por isso os pontos apresentam-se alinhados à reta, dentro dos intervalos de confiança de 95%, conforme mostra a Figura 48.

Figura 48 – Probabilidade normal para a redução %COT com borra em pó (ácido sulfúrico).



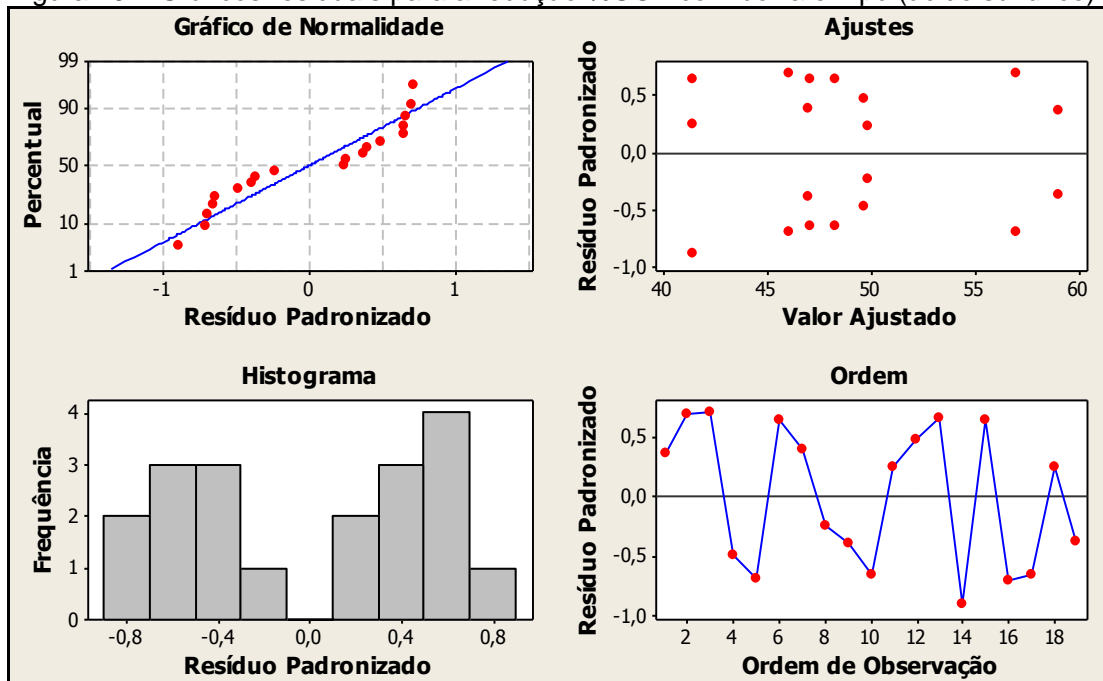
Fonte: próprio autor.

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT, conforme a Figura 49, apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta. Entretanto o histograma não apresentou uma distribuição normal adequada, pois a região central foi inferior as regiões laterais. Além disso, é possível observar de que não houve suposição de variâncias iguais nos ajustes e nem a presença de um padrão definido na ordem de observação dos ensaios, ou seja, a realização dos experimentos foram aleatórios.

Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo) foram mais influentes no processo por ozonização catalítico do chorume, utilizando-se a borra em pó sulfúrica. De acordo com a Figura 50, todas as variáveis foram significantes para o POA com a melhor configuração para o nível alto em todos os fatores.

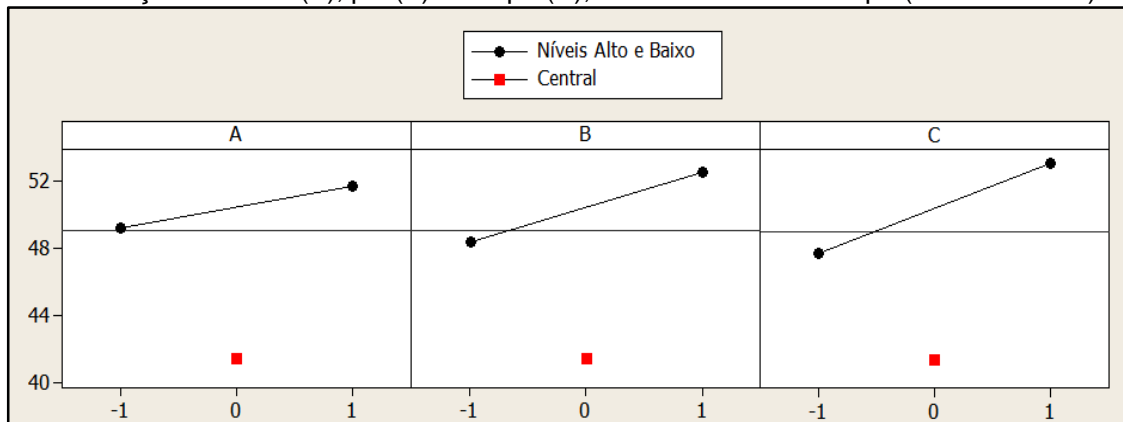


Figura 49 – Gráficos residuais para a redução %COT com borra em pó (ácido sulfúrico).



Fonte: próprio autor.

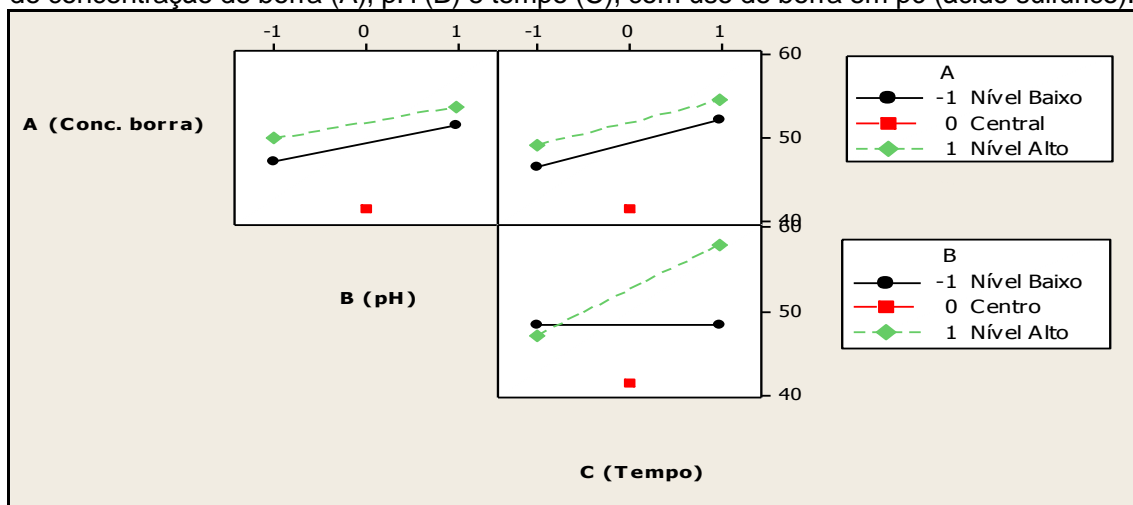
Figura 50 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido sulfúrico).



Fonte: próprio autor.

Os gráficos de interação de efeitos determinam a presença de sinergia para um determinado processo. Há interação somente quando as retas apresentarem ou tendem a ter uma intersecção, caso contrário há formação de retas paralelas, o que corresponde a falta de interação, conforme a Figura 51. Portanto, a única interação presente foi de B (pH) e C (tempo), com melhor ajuste sinérgico para o nível alto em ambos os fatores.

Figura 51 – Gráfico de interações dos efeitos para variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido sulfúrico).



Fonte: próprio autor.

O efeito de um fator é considerado significativo somente caso apresente um p-valor  $< 0,05$ . Portanto, todos os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo), a interação BC e o ponto central foram significantes em relação à redução percentual de COT, conforme mostra a Tabela 50.

Tabela 50 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT com uso de borra em pó (ácido sulfúrico).

Termo	Efeito	Coefficiente Estimado	Desvio do Coeficiente Estimado	t	p
Constante		50,491	0,1955	258,21	0,000
A (conc. borra)	2,479	1,239	0,1955	6,34	<b>0,000</b>
B (pH)	4,179	2,089	0,1955	10,68	<b>0,000</b>
C (tempo)	5,426	2,713	0,1955	13,87	<b>0,000</b>
A*B	-0,304	-0,152	0,1955	-0,78	0,455
A*C	-0,081	0,041	0,1955	-0,21	0,840
B*C	5,474	2,737	0,1955	14,00	<b>0,000</b>
A*B*C	0,026	0,013	0,1955	0,07	0,948
Ponto Central		-9,037	0,4921	-18,36	<b>0,000</b>

Fonte: próprio autor.

O ajuste fatorial compreende no modelo matemático estatístico ajustado capaz de prever os resultados ainda não experimentados, a partir de um conjunto de dados preliminares, através da determinação dos efeitos e dos coeficientes de cada fator. O modelo ajustado será significativo se ambos os coeficientes, de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Este modelo foi significativo pois apresentou 98,88% e 97,98% para ambos coeficientes, conforme

mostra Tabela 51. A Equação 62 apresenta o modelo matemático, em que A, B e C são os níveis dos fatores empregados.

Tabela 51 – Ajuste do modelo fatorial para a variável resposta de redução % COT.

Modelo	Redução % COT
Estimativa do desvio padrão do erro	0,78
Coefficiente de determinação (%)	98,88
Coefficiente de determinação ajustado (%)	97,98

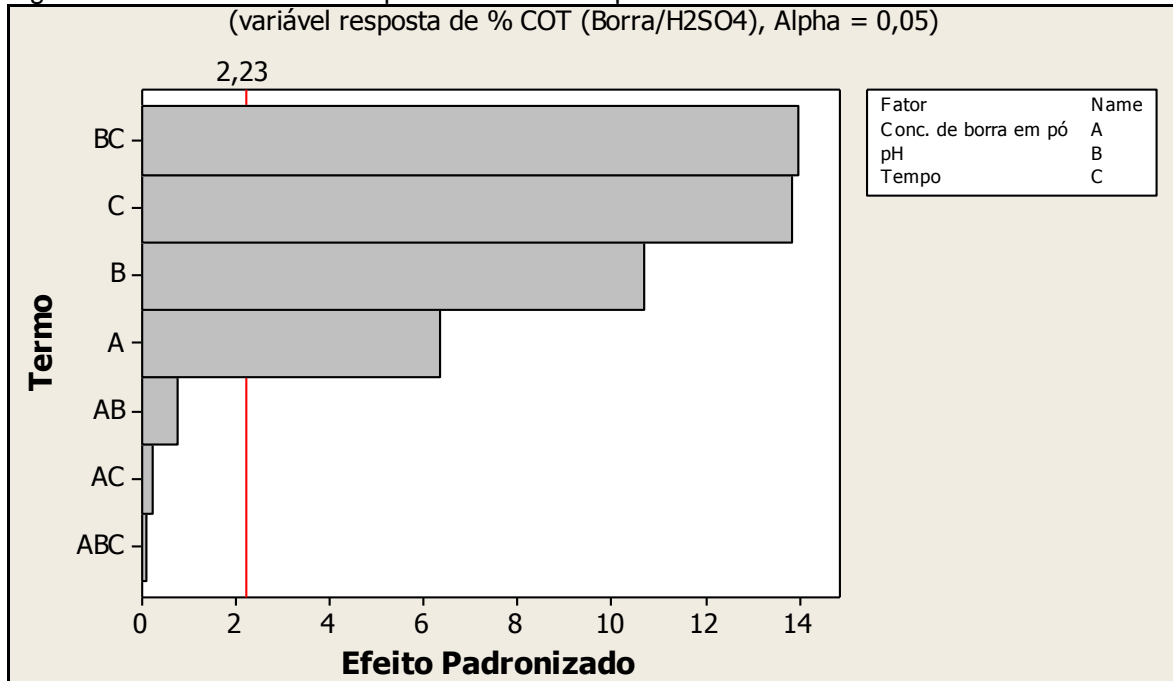
Fonte: próprio autor.

$$\hat{Y} = 50,491 + 1,239A + 2,089B + 2,713C - 0,152AB - 0,041AC + 2,737BC + 0,013ABC \quad (62)$$

Em que:  $\hat{Y}$  – % Redução de COT obtido pelo modelo matemático;  
 A – nível do fator A (concentração de borra em pó);  
 B – nível do fator B (pH);  
 C – nível do fator C (tempo).

A análise de Pareto determina quais termos (fatores e interações) foram significantes no processo quando apresentarem valores acima da linha de referência, com 95% de confiança. Portanto, todos os fatores e apenas a interação BC foram significantes ao processo oxidativo, conforme a Figura 52.

Figura 52 – Análise de Pareto para a variável resposta de % COT.



A análise de variância considera um fator significativo se p-valor ou nível de significância abaixo de 0,05. Portanto, todos os fatores, a interação BC (pH e tempo) e a curvatura foram significantes em relação à redução de COT, conforme Tabela 52.

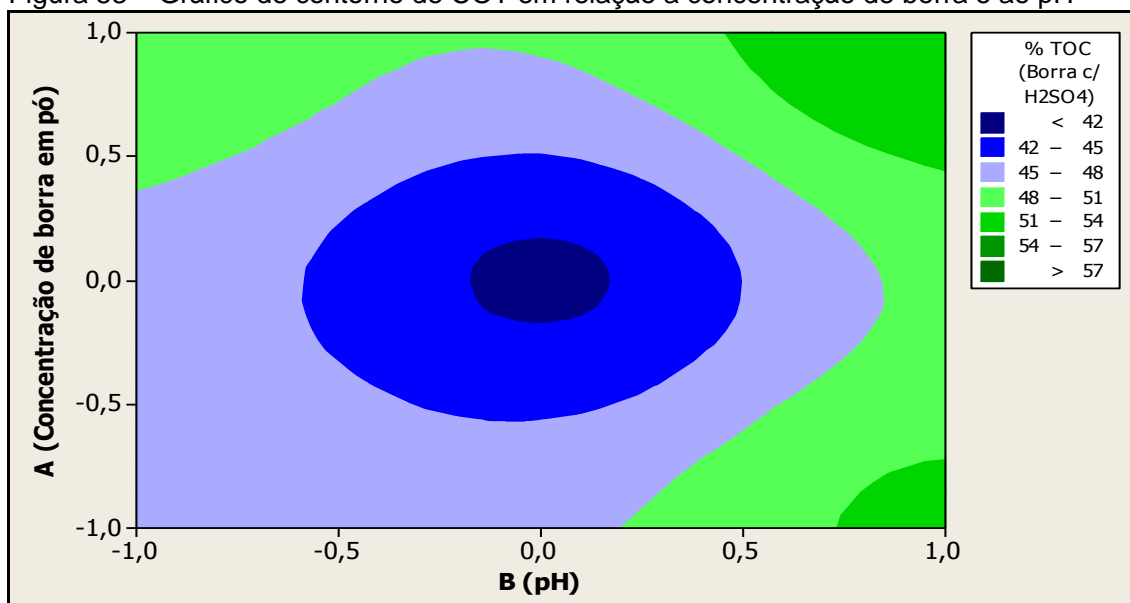
Tabela 52 – Análise de variância para a variável resposta de COT com borra em pó (ácido sulfúrico).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
A (conc. borra)	1	24,577	24,577	24,577	40,17	<b>0,000</b>
B (pH)	1	69,848	69,848	69,848	114,17	<b>0,000</b>
C (tempo)	1	117,777	117,777	117,777	192,51	<b>0,000</b>
A*B	1	0,369	0,369	0,369	0,60	0,455
A*C	1	0,026	0,026	0,026	0,04	0,840
B*C	1	119,848	119,848	119,848	195,89	<b>0,000</b>
A*B*C	1	0,003	0,003	0,003	0,00	0,948
Curvatura	1	206,331	206,331	206,331	337,25	<b>0,000</b>
Erro residual	10	6,118	6,118	0,612		
Erro puro	10	6,118	6,118	0,612		
Total	18	544,896				

Fonte: próprio autor.

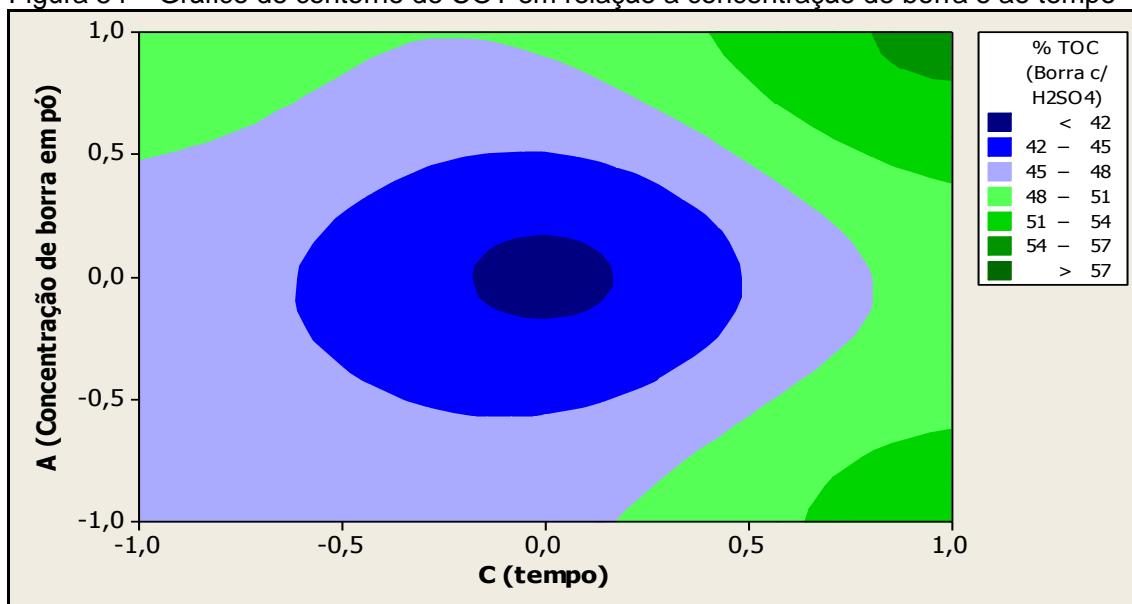
Os gráficos de contorno proporcionam uma rápida visualização para um melhor ajuste na definição dos níveis experimentais. Os resultados obtidos confirmam a análise anterior de efeitos principais, correspondente ao ajuste em nível alto para todos os fatores, conforme as Figuras 53, 54 e 55.

Figura 53 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao pH



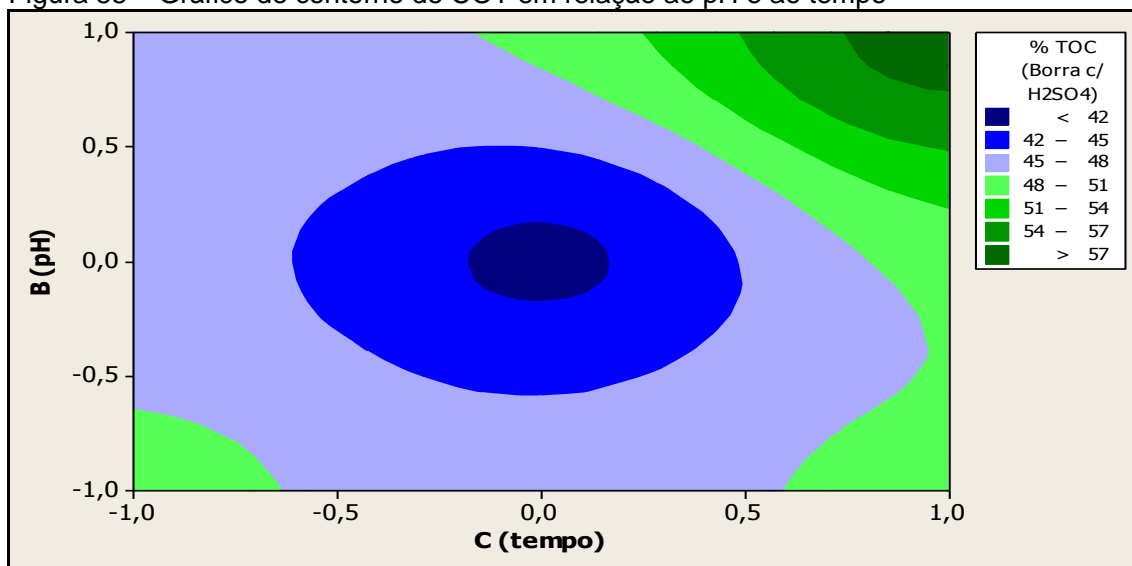
Fonte: próprio autor.

Figura 54 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao tempo



Fonte: próprio autor.

Figura 55 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo



Fonte: próprio autor.

Resumidamente, o melhor ajuste experimental para o processo oxidativo proposto corresponde ao experimento 1S, com todos os fatores em nível alto (ou seja, 4,2 g L<sup>-1</sup> de borra sulfúrica em pH 4 por 90 minutos), obtendo-se uma redução média de 59,09% de COT.

### 5.8.3 Borra em pó (ácido clorídrico)

Os resultados do planejamento utilizando a borra em pó produzida a partir do ácido sulfúrico encontra-se na Tabela 53. Sendo que o Fator A é concentração de borra em pó ( $\text{g L}^{-1}$ ), Fator B é o pH do meio reacional e Fator C é o tempo de reação (min).

Tabela 53 – Matriz experimental exploratória fatorial completa  $2^3$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, no estudo de tratamento de chorume por ozonização catalítica homogênea a partir da borra em pó (ácido clorídrico).

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Redução % COT
1Ca	1	1	1	66,75
2Ca	-1	1	-1	55,84
3Ca	-1	1	1	59,59
4Ca	1	-1	1	48,37
2Cb	-1	1	-1	56,36
5Ca	-1	-1	1	51,75
6Ca	-1	-1	-1	48,66
7Ca	1	-1	-1	52,30
6Cb	-1	-1	-1	46,95
5Cb	-1	-1	1	52,87
8Ca	0	0	0	58,99
4Cb	1	-1	1	49,65
9Ca	1	1	-1	64,60
8Cb	0	0	0	57,26
8Cc	0	0	0	59,10
3Cb	-1	1	1	60,64
9Cb	1	1	-1	65,10
7Cb	1	-1	-1	51,23
1Cb	1	1	1	64,29

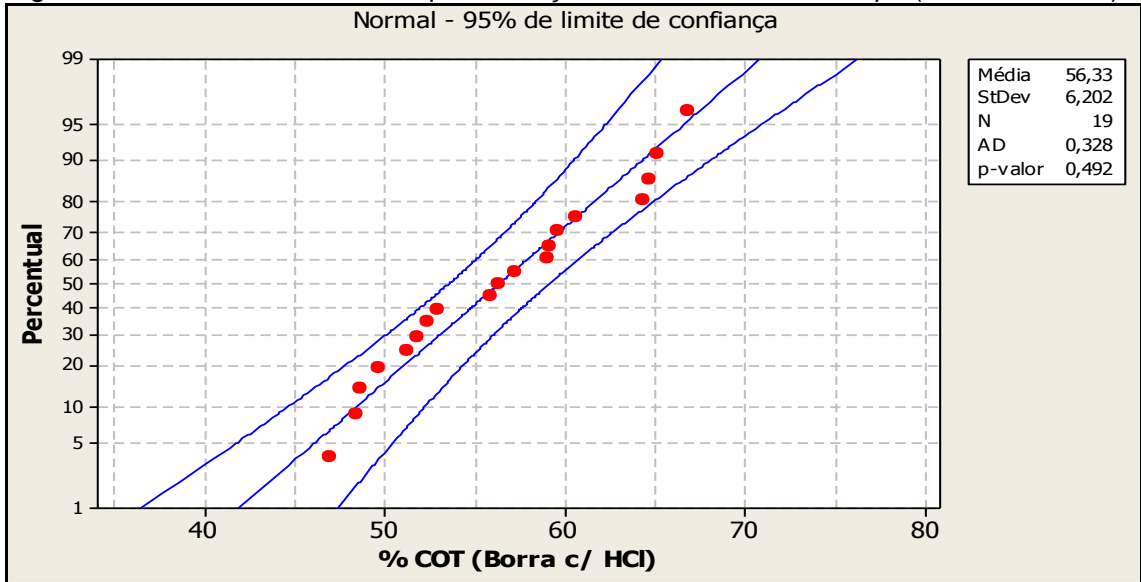
A – concentração de borra em pó; B – pH do meio reacional; C – tempo.  
Fonte: próprio autor.

Os dados da Tabela 53 revelam aumento significativo na degradação do chorume, resultante da redução da interferência pelo fosfato. Primeiramente será feita a análise estatística dos fatores e depois a discussão técnica dos resultados.

As respostas numéricas foram obtidas pelo método de Anderson-Darling (AD), no qual os dados seguem uma distribuição normal quando o p-valor  $> 0,05$ . As reduções percentuais de COT no planejamento experimental apresentam-se em

uma distribuição normal, pois possuem p-valor > 0,05 e os pontos estão alinhados à reta, dentro dos limites de confiança de 95%, conforme a Figura 56.

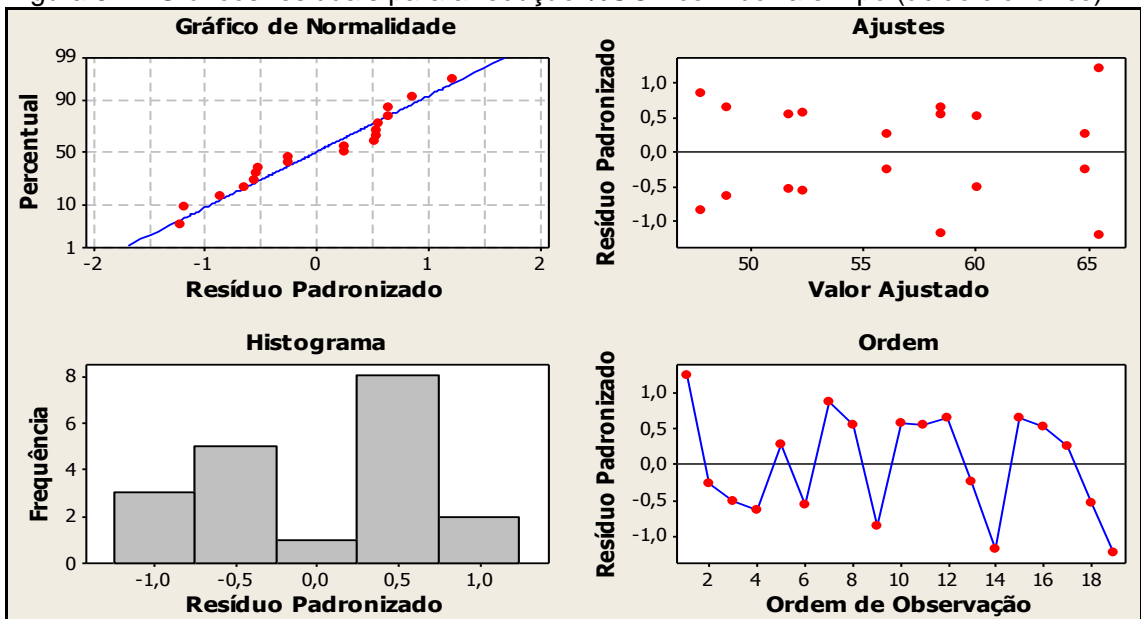
Figura 56 – Probabilidade normal para redução %COT com borra em pó (ácido clorídrico)



Fonte: próprio autor.

Os gráficos residuais relativos à redução percentual de COT, da Figura 57, apresentam uma probabilidade normal dos resíduos bem distribuídos na reta. Já o histograma não apresentou uma distribuição normal adequada, pois a região central foi inferior as regiões laterais. Além disso, não há suposição de variâncias iguais nos ajustes e nem um padrão definido na ordem.

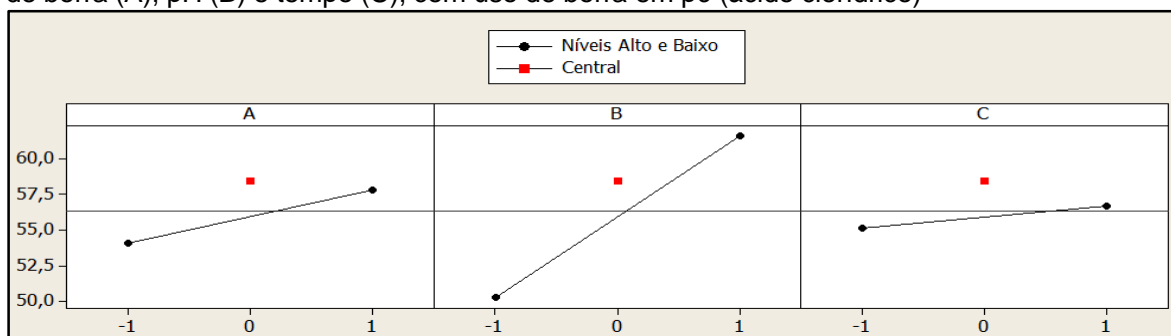
Figura 57 – Gráficos residuais para a redução %COT com borra em pó (ácido clorídrico)



Fonte: próprio autor.

Os gráficos de efeitos determinam visualmente, quais dentre os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo) foram mais influentes no processo por ozonização catalítico do chorume, utilizando-se a borra em pó sulfúrica. De acordo com a Figura 58, todos foram significantes com a melhor configuração para nível alto em todos os fatores.

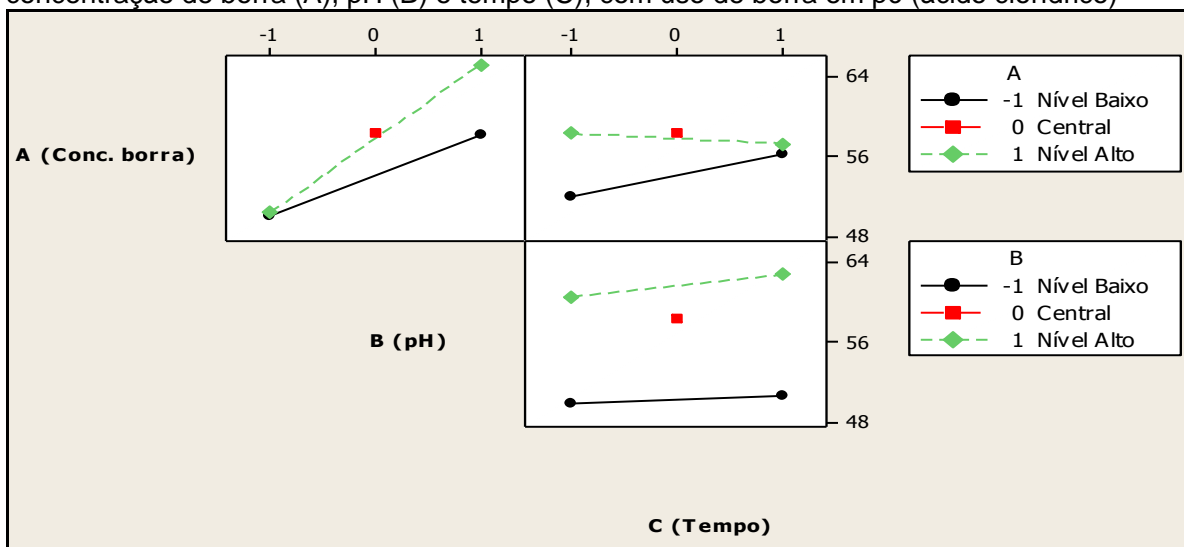
Figura 58 – Gráfico de efeito para a variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido clorídrico)



Fonte: próprio autor.

Os gráficos de interação de efeitos determinam a presença de sinergia para o processo. Há interação quando as retas apresentarem intersecção, caso contrário há formação de retas paralelas, conforme a Figura 59. Portanto, houve interações entre A (concentração de borra) e B (pH) e entre A (concentração de borra) e C (tempo), ambos com melhor ajuste sinérgico para nível alto.

Figura 59 – Gráfico de interações dos efeitos variável resposta de COT para os fatores de concentração de borra (A), pH (B) e tempo (C), com uso de borra em pó (ácido clorídrico)



Fonte: próprio autor.



O efeito de um fator é considerado significativo somente caso apresente um p-valor < 0,05. Portanto, todos os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo), as interações AB e AC, bem como o ponto central foram significantes em relação à redução, conforme a Tabela 54.

Tabela 54 – Efeitos e coeficientes estimado para a variável resposta COT, com uso de com borra em pó (ácido clorídrico).

<b>Termo</b>	<b>Efeito</b>	<b>Coefficiente Estimado</b>	<b>Desvio do Coeficiente Estimado</b>	<b>t</b>	<b>p</b>
Constante		55,934	0,2430	230,18	<b>0,000</b>
A (conc. borra)	3,704	1,852	0,2430	7,62	<b>0,000</b>
B (pH)	11,424	5,712	0,2430	23,51	<b>0,000</b>
C (tempo)	1,609	0,804	0,2430	3,31	<b>0,008</b>
A*B	3,374	1,687	0,2430	6,94	<b>0,000</b>
A*C	-2,651	-1,326	0,2430	-5,46	<b>0,000</b>
B*C	0,734	0,367	0,2430	1,51	0,162
A*B*C	0,979	0,489	0,2430	2,01	0,072
Ponto Central		2,516	0,6116	4,11	<b>0,002</b>

Fonte: próprio autor.

O ajuste fatorial consiste no modelo matemático estatístico ajustado capaz de prever os resultados ainda não experimentados, a partir de um conjunto de dados preliminares, através da determinação dos efeitos e dos coeficientes de cada fator. O modelo ajustado será significativo se ambos os coeficientes, de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Este modelo foi significativo pois apresenta 98,64% e 97,54% para ambos os coeficientes, conforme Tabela 55. A Equação 63 apresenta o modelo matemático, em que A, B e C são os níveis dos fatores empregados.

Tabela 55 – Ajuste do modelo fatorial para a variável resposta de redução % COT.

<b>Modelo</b>	<b>Redução % COT</b>
Estimativa do desvio padrão do erro	0,97
Coefficiente de determinação (%)	98,64
Coefficiente de determinação ajustado (%)	97,54

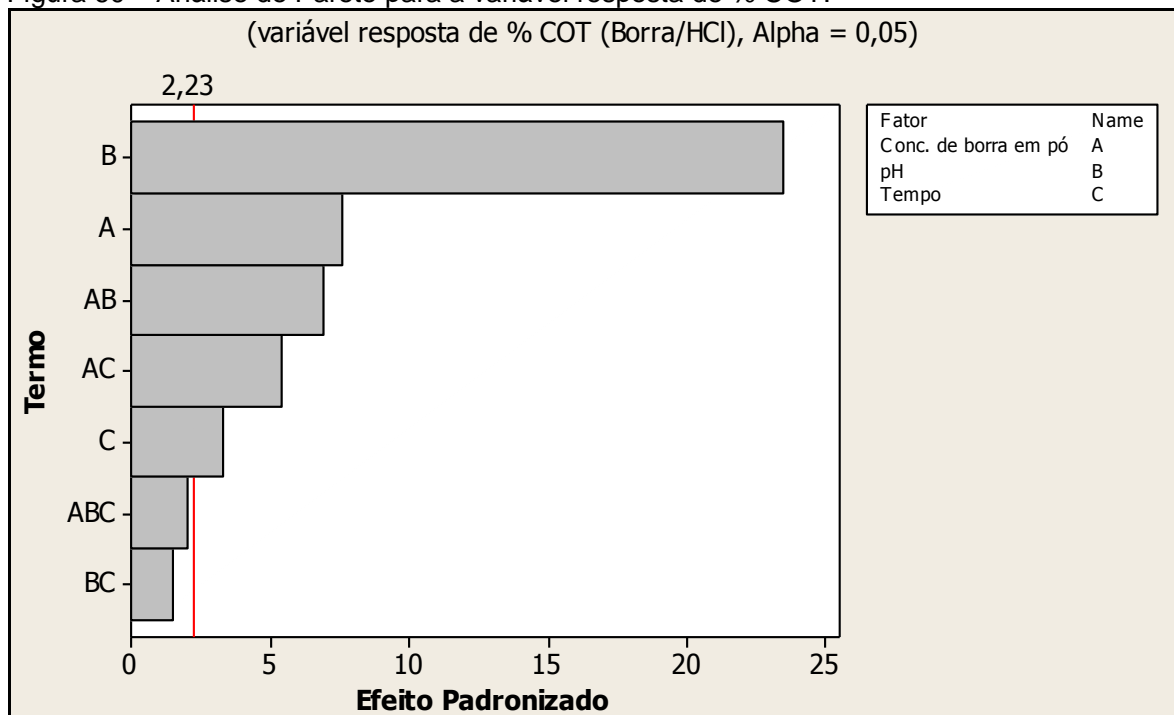
Fonte: próprio autor.

$$\hat{Y} = 55,934 + 1,852A + 5,712B + 0,804C + 1,687AB - 1,326AC + 0,367BC + 0,489ABC \quad (63)$$

Em que:  $\hat{Y}$  – % Redução de COT obtido pelo modelo matemático;  
 A – nível do fator A (concentração de borra em pó);  
 B – nível do fator B (pH);  
 C – nível do fator C (tempo).

A análise de Pareto determina quais termos (fatores e interações) foram significantes no processo quando apresentarem valores acima da linha de referência, com 95% de confiança. Portanto, todos os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo) e as interações AB e AC foram significantes ao processo oxidativo, conforme a Figura 60.

Figura 60 – Análise de Pareto para a variável resposta de % COT.



Fonte: próprio autor.

A análise de variância considera um fator significativo se p-valor ou nível de significância abaixo de 0,05. Portanto, todos os fatores A (concentração de borra), B (pH) e C (tempo) e as interações AB e AC, bem como a curvatura foram significantes em relação à redução de COT, conforme Tabela 56.

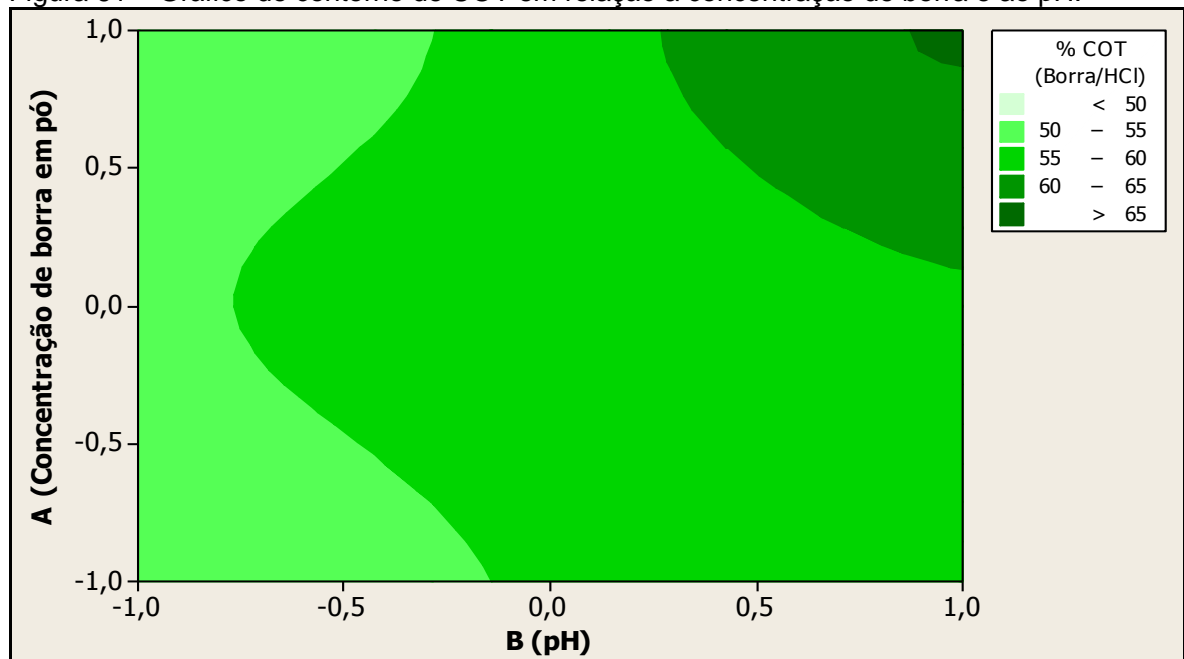
Tabela 56 – Análise de variância para a variável resposta de COT, com uso de borra em pó (ácido clorídrico).

Fonte	Grau de Liberdade (GL)	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Soma dos Quadrados Ajustada	Quadrados Médios (SSQ/GL)	F	p
A (conc. borra)	1	54,871	54,871	54,871	58,07	<b>0,000</b>
B (pH)	1	522,008	522,008	522,008	552,49	<b>0,000</b>
C (tempo)	1	10,352	10,352	10,352	10,96	<b>0,008</b>
A*B	1	45,529	45,529	45,529	48,19	<b>0,000</b>
A*C	1	28,117	28,117	28,117	29,76	<b>0,000</b>
B*C	1	2,154	2,154	2,154	2,28	0,162
A*B*C	1	3,832	3,832	3,832	4,06	0,072
Curvatura	1	15,987	15,987	15,987	16,92	<b>0,002</b>
Erro residual	10	9,448	9,448	0,945		
Erro puro	10	9,448	9,448	0,945		
Total	18	692,298				

Fonte: próprio autor.

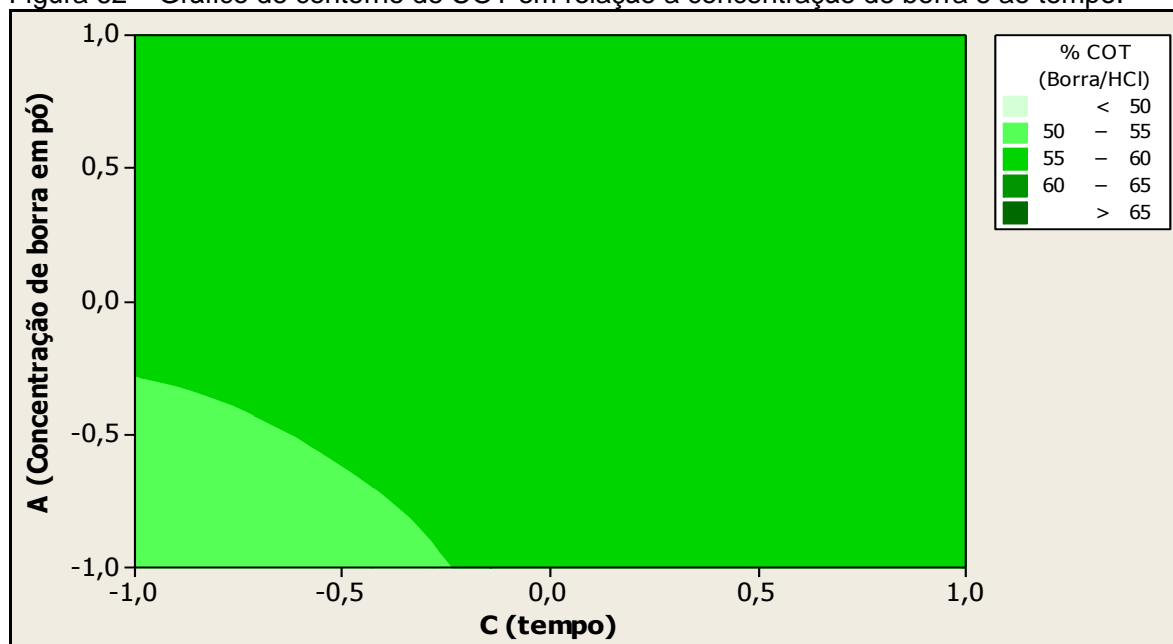
Os gráficos de contorno proporcionam uma rápida visualização para um melhor ajuste na definição dos níveis experimentais. Os resultados obtidos confirmam a análise anterior de efeitos principais, correspondente ao ajuste em nível alto para todos os fatores, conforme as Figuras de 61 a 63.

Figura 61 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao pH.



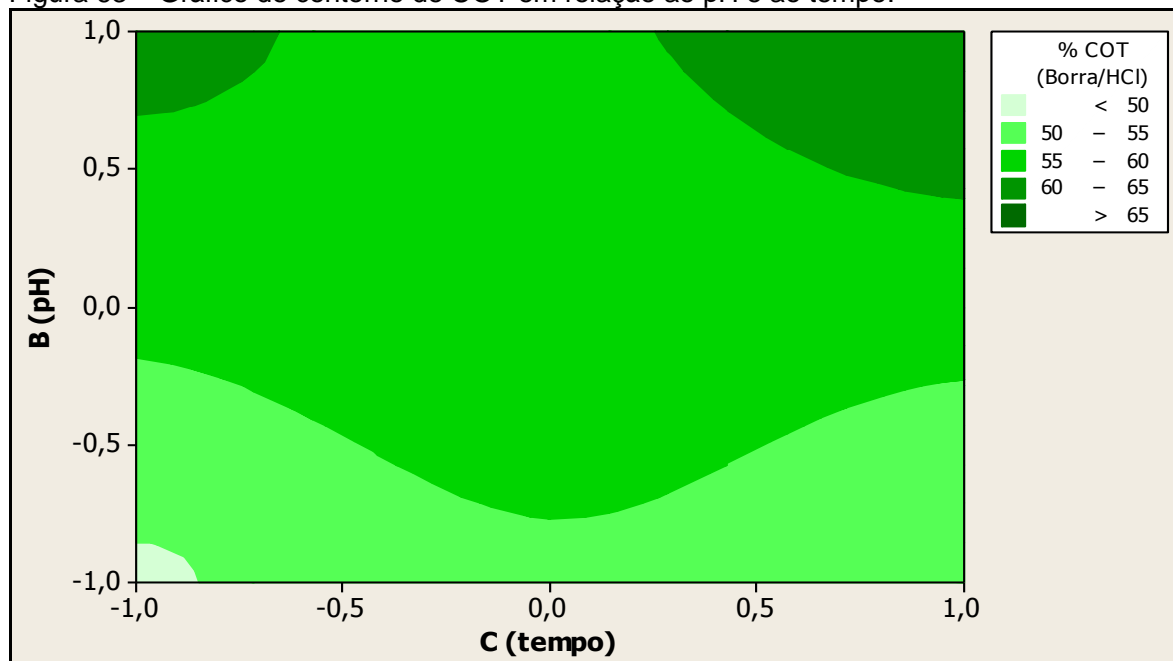
Fonte: próprio autor.

Figura 62 – Gráfico de contorno de COT em relação a concentração de borra e ao tempo.



Fonte: próprio autor.

Figura 63 – Gráfico de contorno de COT em relação ao pH e ao tempo.



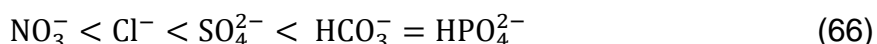
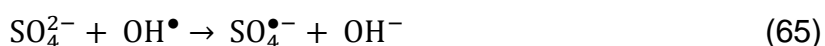
Fonte: próprio autor.

Isso significa que o melhor ajuste experimental para o processo oxidativo corresponde ao experimento 1C com todos os fatores em nível alto (ou seja, com  $4,75 \text{ g L}^{-1}$  de borra clorídrica em pH 4 por 90 minutos) com uma redução média de 65,52% de COT.

#### 5.8.4 Interpretação, comparativo e caracterização da borra em pó no planejamento 2<sup>3</sup> com ponto central

De uma forma geral, tanto com a borra sulfúrica como a borra clorídrica foi possível observar a redução da interferência do fosfato no meio reacional, através da aplicação da metodologia de pré-preparo do resíduo de borra de fosfato.

Sabe-se que a borra em pó (sulfúrico) possui uma concentração um pouco menor de fosfato e maior de manganês e zinco, em relação a borra em pó (clorídrica). Por isso, esperava-se que as reações da borra em pó (sulfúrico) obtivessem maiores degradações do que a borra em pó (clorídrica). Porém o comportamento foi justamente o oposto, mesmo a borra em pó (clorídrica) com um pouco menos de espécies catalíticas (Mn<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) e um pouco mais de fosfato, obteve maiores degradações. Isso pode ser explicado porque o sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) atua também como um agente sequestrante de radical hidroxila, maior ainda do que o cloreto (Cl<sup>-</sup>), conforme estudos experimentais comprovados por Wang et al. (2004), que estão descritos pelas Equações 64, 65 e 66.



Salienta-se, também, que o íon cloreto atua como um interferente em diversas análises, principalmente na DQO.

Os dois experimentos obtiveram uma maior degradação com todos os fatores em nível alto, o que corresponde aos ensaios (em duplicatas) 1S e 1C. De acordo com a análise estatística e pela condição de contorno, não houve a obtenção de pontos otimizados, mas que a tendência seria aumentar a concentração de ferro. A caracterização dos ensaios 1S e 1C estão dispostos na Tabela 57. Todos os parâmetros foram determinados após ajuste desses ensaios para pH 9, com exceção para a determinação de COT, pois o sódio causa interferência. Para esta análise em específico foi realizada filtração imediata após a reação oxidativa, sem o ajuste do pH 9.

Tabela 57 – Caracterização do chorume do aterro de Cachoeira Paulista e dos tratados dos processos oxidativos avançados utilizando borra em pó (experimentos 1S e 1C).

Parâmetro	Chorume In natura (média)	POA 1S (média)	Red. (%)	POA 1C (média)	Red. (%)	Legislação
Cor verd. (mg Pt-Co L <sup>-1</sup> )	6201,67	1669,41	73,08	1187,74	80,85	–
COT (mg L <sup>-1</sup> )	1377,50	563,54	59,09	474,96	65,52	–
DBO <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	206,35	176,00	12,00	170,00	15,00	60 <sup>[a]</sup> redução de 60% <sup>[a]</sup> ou 80% <sup>[b]</sup>
DQO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	3596,5	2754,42*	23,41*	2952,27*	17,91*	–
Fenol (mg L <sup>-1</sup> )	162,60	62,00	61,87	41,00	74,78	0,5
N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	1497,20	1126,10	24,79	1183,00	20,99	20 <sup>[b]</sup>
N-org (mg L <sup>-1</sup> )	49,50	24,60	50,30	25,30	48,89	–
Óleos e Graxas (mg L <sup>-1</sup> )	726,00	130,00	82,09	117,00	83,88	100 <sup>[a]</sup> 70 <sup>[b],[c]</sup>
P (mg L <sup>-1</sup> )	51,60	4,74	90,81	10,51	79,63	0,02 <sup>[b]</sup>
pH	8,90	9,0	/	9,0	/	5,0 – 9,0
ST (mg L <sup>-1</sup> )	19047,22	19275,56*	x	21503,33*	x	–
STF (mg L <sup>-1</sup> )	17138,33	13386,11*	x	15488,89*	x	–
STV (mg L <sup>-1</sup> )	1908,89	5889,44*	x	6014,44*	x	–
Surfactantes (mg L <sup>-1</sup> )	0,52	1,26*	x	1,02*	x	–
Turbidez (NTU)	302,00	12,24	95,95	8,92	97,05	–

1S – melhor POA usando borra em pó sulfúrica; 1C – melhor POA usando borra em pó clorídica; (–) parâmetros não listados; (x) não avaliado; (/) não necessário; [a] somente Cetesb D.E. 8468/76 Artigo 18; [b] somente Conama 430/11 Artigo 16; [c] soma de óleos vegetais e gordura animal (50 mg L<sup>-1</sup>) e óleos minerais (20 mg L<sup>-1</sup>); (\*) análise com possível interferência.  
Fonte: próprio autor.

Os dados da Tabela 57 demonstram a eficiência do processo catalítico com emprego da borra em pó. A turbidez obteve uma alta redução em ambos experimentos, enquanto a cor verdadeira, ainda que esteja elevada, apresentou redução de 73% (1S) e 80% (1C), parâmetros que não constam na legislação de efluentes, mas são importantes para o ambiente aquático. Além disso, obteve uma eficiente redução de 82% (1S) e 83,9% (1C) dos óleos e graxas, apesar de ainda não atender aos requisitos da legislação estadual nem federal.

Ambos os reagentes proporcionam um aumento de fósforo no efluente bruto devido ao fosfato remanescente da borra em pó. Entretanto, o fósforo também apresentou considerável redução de 90% (1S) e 79% (1C), que pode estar atrelada a sua precipitação na forma de sal complexo, na etapa de separação dos catalisadores (principalmente Fe), após ajuste do pH 9. Os fenóis foram parcialmente oxidados, com uma redução de 61,8% (1S) e 74,8% (1C). Embora fósforo e fenol ainda não atendam aos padrões de descarte da legislação federal e estadual.

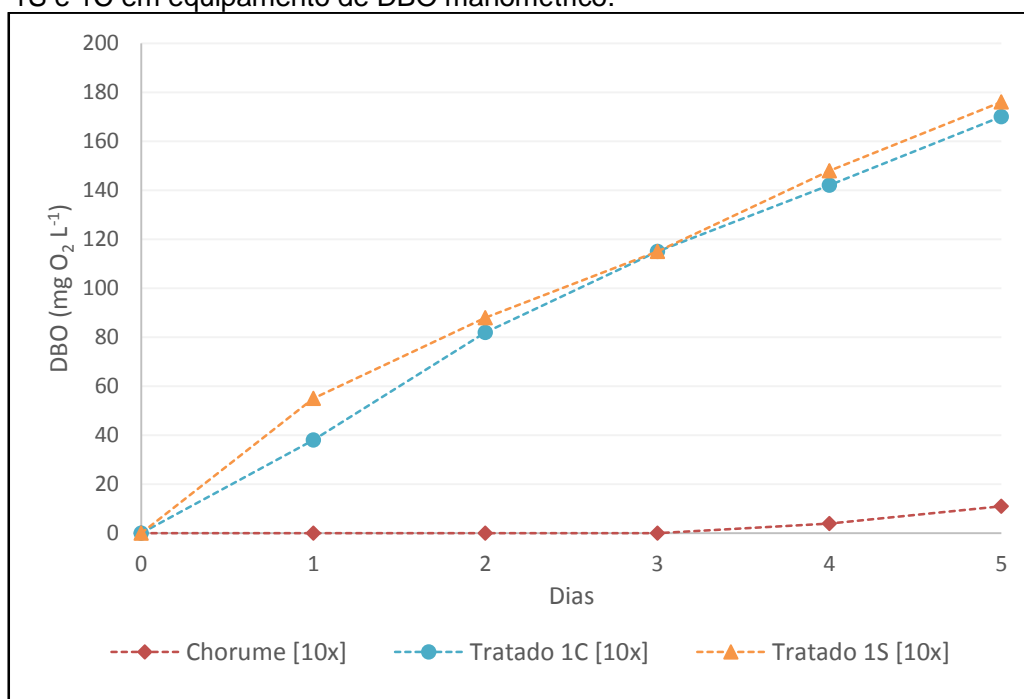
A eficiência do tratamento foi comprovada pela degradação do COT em 59,09% (1S) e em 65,52% (1C), ambos apresentam a mesma concentração de catalisadores no meio reacional, tal diferença de 6% na degradação está correlacionada com a propriedade do sulfato ser mais sequestrante de radical hidroxila do que o cloreto. Entretanto, em um primeiro momento, a análise de DQO, com 23,7% (1S) e 19,7% (1C) não corresponde a uma degradação condizente com o COT obtido. Isso deve-se pela presença elevada de sódio na composição de ambas as borras em pó. O sódio possivelmente causa interferência na análise de DQO, porém a quantia usada para o ajuste do pH 9 não é significativa para essa interferência. Entretanto, faz-se necessário o ajuste do pH 9 na amostra para a remoção do ferro que é um interferente na análise de DQO.

Além disso, apesar da degradação de COT ter sido muito próxima, o experimento 1C obteve menor redução de DQO do que o 1S, e essa diferença de 4% (equivalente a cerca de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) possivelmente está atrelada ao cloreto atuar como interferente nesta análise. Normalmente, a relação entre DQO/COT é proporcional, portanto esperava-se um resultado de redução de DQO na mesma ordem de grandeza do COT (ou seja, cerca de 60 a 66%). Por isso, a desvantagem em utilizar a borra em pó no tratamento é a inviabilidade de analisar a DQO, pois o valor obtido não será correspondente somente ao carbono (carga orgânica), mas também a outras diferentes espécies presentes ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ).

Com relação a  $\text{DBO}_5$  levando em conta dos dados da Tabela 57, não parece uma mudança muito positiva, com uma redução de 12% (1S) e 15% (1C). Mas este parâmetro não deve ser avaliado isolado, mas sim pela relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , a qual podemos avaliar o nível de biodegradabilidade do efluente. Se analisarmos essa relação pelas DQO obtidas com as interferências inorgânicas ( $\text{Na}$  e  $\text{Cl}^-$ ), temos que a  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  tanto para os tratados quanto para os brutos foram iguais a 0,06, o que segundo Malato et al. (2000) significa não biodegradável, pois é menor que 0,2. Entretanto, se considerarmos a relação  $\text{DQO}/\text{COT}$ , teríamos uma DQO equivalente a  $1471,34 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (1S) e  $1240,07 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (1C), o que corresponderia a uma relação de  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0,12 (1S) e 0,14 (1C), que continua não biodegradável, porém com uma relação mais próxima de possibilidade de biodegradação.

Pensando nesta biodegradabilidade, foi realizado um teste em equipamento de DBO manométrico, com registro diário automático da DBO em um período de 5 dias. Para isso, foram introduzidos no sistema de incubação o chorume e os experimentos tratados (1S e 1C), todos com a mesma diluição de 10 vezes. O resultado desse teste qualitativo está na Figura 64.

Figura 64 – Teste de biodegradabilidade com o chorume in natura e os tratados 1S e 1C em equipamento de DBO manométrico.

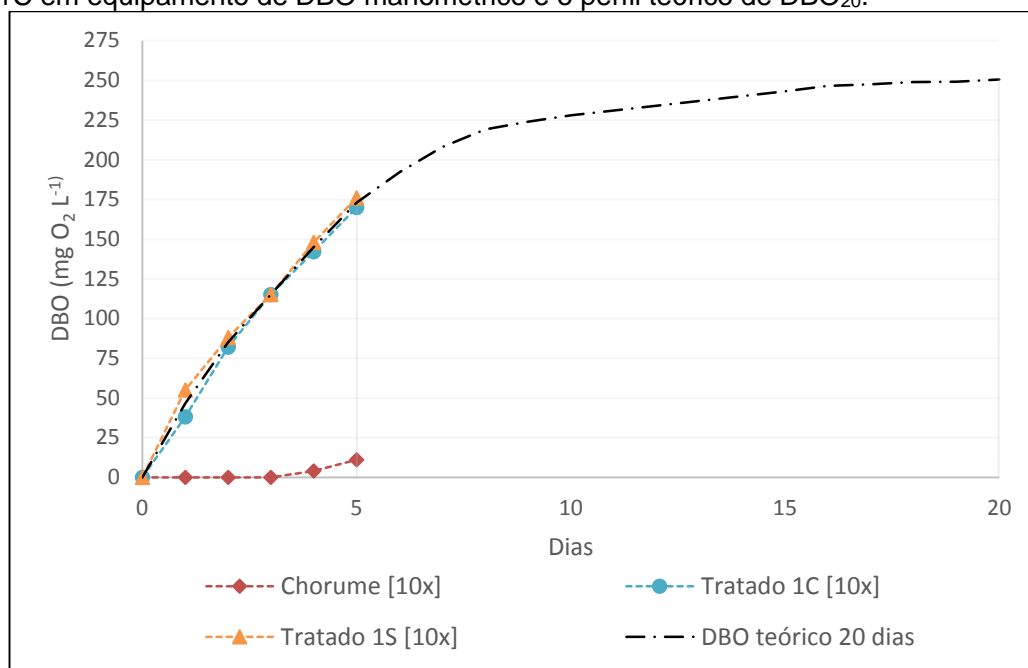


Fonte: próprio autor.

Através do gráfico da Figura 64, é possível observar claramente a toxicidade do chorume bruto, que apresentou um resultado final de 11 mg O₂ L⁻¹, enquanto os tratados apresentaram 176 mg O₂ L⁻¹ (1S) e 170 mg O₂ L⁻¹ (1C), o que significa ser 17x mais biodegradável. Tal teste é a comprovação de que os valores de DQO obtido de 1S e 1C realmente não estão corretas, e que a relação de DBO₅/DQO realmente deve estar maior do que 0,2. O parâmetro de DBO₅ equivale em média de 0,6 a 0,8 do valor real da DBO₂₀ e que adota-se como valor de referência padrão DBO₂₀/DBO₅ = 1,46 (VON SPERLING, 1996; DEZOTTI, 2008). Considerando tal relação, a Figura 65 apresenta o mesmo gráfico anterior, só que em 20 dias, o qual comprova que a DBO₅ está na faixa linear da DBO teórica, e que não possui uma variação tão acentuada com a DBO₂₀.



Figura 65 – Teste de biodegradabilidade com o chorume in natura e os tratados 1S e 1C em equipamento de DBO manométrico e o perfil teórico de DBO<sub>20</sub>.



Fonte: próprio autor.

A série de sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV) foi outra análise prejudicada pela presença de sódio, fosfato e cloreto (1C) ou sulfato (1S) na composição da borra em pó. Essa caracterização demonstrou que os tratados apresentam maiores concentrações (sólidos totais) do que o próprio efluente bruto (chorume). Um comparativo entre bruto e tratado não é possível para os sólidos fixos (fração mineral), pois a concentração pode não ser de fato apenas ao efluente tratado, mas influenciada por essas espécies minerais ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ ) no efluente para descarte. Pode-se notar que apesar de uma degradação cerca de 60% na carga orgânica do chorume, em ambos, houve aumento significativo nos sólidos voláteis (fração orgânica) em relação ao bruto, o que impossibilita uma melhor análise.

O terceiro e último parâmetro prejudicado foi a análise de surfactantes, que devido a presença de sulfatos e cloretos na borra em pó, que atuam como interferentes positivos, o que ocasionou aos produtos tratados apresentarem valores de  $1,26 \text{ mg L}^{-1}$  (1S) e  $1,02 \text{ mg L}^{-1}$  (1C), superior aos  $0,52 \text{ mg L}^{-1}$  do chorume bruto.

Além disso, também foi realizada a caracterização elementar (incluindo os elementos tóxicos) presentes no chorume, conforme mostra a Tabela 58. Foram quantificados apenas os elementos detectados inicialmente à caracterização do

chorume bruto, o que, de certa forma, não constam os elementos cádmio (Cd), chumbo (Pb), estanho (Sn) e mercúrio (Hg).

Tabela 58 – Caracterização dos metais do chorume do aterro de Cachoeira Paulista e dos tratados dos processos oxidativos avançados utilizando borra em pó (experimentos 1S e 1C).

Parâmetro	Chorume (média)	POA 1S (média)	Red. (%)	POA 1C (média)	Red. (%)	Legislação
Alumínio (mg L <sup>-1</sup> )	0,934	< 0,03	100,00	< 0,03	100,00	–
Arsênio (mg L <sup>-1</sup> )	0,023	< 0,005	100,00	< 0,005	100,00	0,50
Bário (mg L <sup>-1</sup> )	0,218	< 0,05	100,00	< 0,05	100,00	5,00
Boro (mg L <sup>-1</sup> )	8,769	4,988	43,12	4,990	43,09	5,00
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	126,2	< 0,01	100,00	< 0,01	100,00	–
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	0,092	0,153*	x	0,130*	x	1,00
Cromo total (mg L <sup>-1</sup> )	0,799	<0,05	100,00	< 0,05	100,00	5,00 <sup>[a]</sup> / 1,10 <sup>[b]</sup>
Ferro (mg L <sup>-1</sup> )	8,142	1,155	85,81	0,221	97,28	15,00
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	132,5	58,375	55,94	18,438	86,08	–
Manganês (mg L <sup>-1</sup> )	0,383	1,351*	x	< 0,005	100,00	1,00
Níquel (mg L <sup>-1</sup> )	0,346	1,701*	x	2,688*	x	2,00
Prata (mg L <sup>-1</sup> )	< 0,005	< 0,005*	100,00	< 0,005	100,00	0,02 <sup>[a]</sup> / 0,10 <sup>[b]</sup>
Selênio (mg L <sup>-1</sup> )	0,026	< 0,01	75,96	< 0,01	95,19	0,02 <sup>[a]</sup> / 0,30 <sup>[b]</sup>
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,567	0,930*	x	4,246*	x	5,00

1S – melhor POA usando borra em pó sulfúrica; 1C – melhor POA usando borra em pó clorídrica; (–) parâmetros não listados; (x) não avaliado; [a] somente Cetesb D.E. 8468/76 Artigo 18; [b] somente Conama 430/11 Artigo 16; ( \* ) incremento devido a concentrações muito baixas presentes no resíduo de borra de fosfato e, conseqüentemente, na borra em pó.

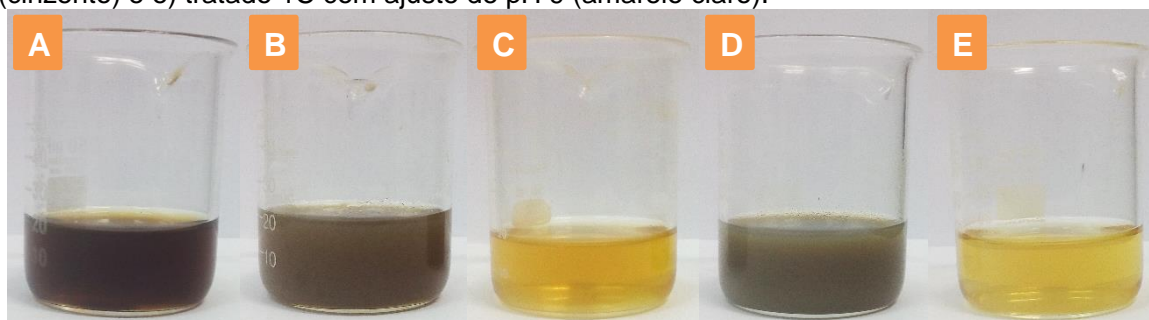
Fonte: próprio autor.

De acordo com a Tabela 58, a grande parte dos metais foram removidos do efluente por precipitação após ajuste do pH 9, com 100% de remoção para Ag, Al, As, Ba, Ca e Cr. Em seguida, temos o Fe com 86% (1S) e 97% (1C) de remoção, o Se com 76% (1S) e 95% (1C) de remoção, ambos metais com valores que atendam aos padrões da legislação. O boro obteve uma considerável remoção de 43% para ambos experimentos, tornando o chorume tratado também dentro dos parâmetros da legislação. Os elementos Cu, Mn, Ni e Zn obtiveram aumento das concentrações do chorume bruto. Isso, possivelmente, ocorreu devido a concentrações baixas (abaixo do produto de solubilidade do meio) destes elementos presentes no rejeito industrial de borra de fosfato, que continuaram presentes na borra em pó (tanto sulfúrica quanto clorídrica). Apesar do pequeno incremento, o Zn e o Cu atendem aos padrões da legislação, enquanto que o Ni atende apenas para o 1S. Já para o Mn houve completa precipitação para o 1C e

o incremento do 1S não atende aos parâmetros da legislação. Salienta-se que o equilíbrio sulfúrico e clorídrico, em função do produto de solubilidade de cada cátion, pode estar sendo favorecido à não formação do produto pouco solúvel, em função da elevada concentração dos íons sulfato e cloreto na borra.

Nos dois experimentos, a borra em pó foi solubilizada com ácido sulfúrico do ajuste do pH reacional. Após a completa introdução do reagente ao reator, foi possível notar que as reações realizadas com borra em pó digerida com ácido clorídrico, adquiriram uma coloração cinzenta. Enquanto que, para a borra em pó digerida com ácido sulfúrico, uma coloração marrom. As reações foram intensas com alta formação de espuma durante 20 minutos, mas não houve perda de ozônio do sistema, checado com papel indicador amido periodicamente. A Figura 66 apresenta o aspecto do chorume *in natura*, dos chorumes tratados antes e após ajuste do pH 9.

Figura 66 – Aspecto comparativo dos efluentes: a) chorume bruto (marrom escuro intenso); b) tratado 1S (marrom claro); c) tratado 1S com ajuste de pH 9 (amarelado); d) tratado 1C (cinzento) e e) tratado 1C com ajuste de pH 9 (amarelo claro).



Fonte: próprio autor.

A grande vantagem do uso da borra em pó, está em reaproveitar o rejeito industrial de borra de fosfato, ao minimizar as interferências do íon fosfato sobre o radical hidroxila, para aumentar consideravelmente a degradação do chorume, tornando-o mais biodegradável. A borra em pó proveniente do preparo com ácido clorídrico apresenta uma eficiência um pouco melhor do que com ácido sulfúrico, evidenciado em todos os experimentos realizados. Isto, significa que é melhor optar pela borra em pó digerido com o ácido clorídrico. Entretanto, ambos apresentam a desvantagem de impossibilitar execução de análises, tais como (ST, STF, STV, DQO e surfactantes), devido a interferência provocada

pela elevada presença de sódio e ainda da composição de fosfato, sulfatos e cloretos.

### 5.8.5 Dosagem do ozonizador

A aferição do ozonizador foi realizada com uma solução de 0,025 eq L<sup>-1</sup> tiosulfato de sódio padronizada e a massa de ozônio obtida conforme a Equação 55. Os dados da aferição e a vazão de ozônio introduzida ao reator estão na Tabela 59.

Tabela 59 – Aferição do ozonizador, na potência máxima, utilizando bomba de compressão de ar como fonte de oxigênio.

Potência (W)	Fator de correção (f) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alíquota	Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)	Massa de O <sub>3</sub> (mg)	Tempo (min)	Vazão de O <sub>3</sub> (mg min <sup>-1</sup> )	Vazão média de O <sub>3</sub> (mg min <sup>-1</sup> )
86	1,26518	2000/100	8,00	40,49	15	2,699	2,716
86	1,26518	2000/100	8,10	40,49	15	2,733	

Fonte: próprio autor.

Durante o procedimento, pode-se verificar que a solução do kitassato não apresentou mudanças significativas, sendo que uma alíquota de 100 mL consumiu apenas 1 gota da solução de tiosulfato de sódio. Portanto, não houve saturação da solução de iodo presente na proveta.

### 5.8.6 Eficiência do processo de ozonização

A eficiência de um processo de ozonização pode ser avaliada através da relação mássica entre o ozônio e o carbono oxidado (O<sub>3</sub>/C<sub>oxid.</sub>). Quanto menor a relação melhor o processo de ozonização. A Tabela 60 apresenta o comparativo de COT, redução percentual de COT e as relações mássica de O<sub>3</sub>/C<sub>oxid.</sub> de ambos planejamentos com borra em pó.

Tabela 60 – Comparativo entre os planejamentos com borra em pó (sulfúrico e clorídrico) de COT, redução percentual de COT e relação mássica de ozônio por carbono oxidado.

Fator			Ensaio	COT (mg L <sup>-1</sup> )	Red. (%)	$\frac{O_3(mg)}{C_{oxid.}(mg)}$	Ensaio			
A	B	C					COT (mg L <sup>-1</sup> )	Red. (%)	$\frac{O_3(mg)}{C_{oxid.}(mg)}$	
1	1	1	1S	563,54	59,09	0,08	1C	474,96	65,52	0,07
-1	1	-1	2S	743,64	46,02	0,03	2C	604,72	56,10	0,03
-1	1	1	3S	592,74	56,97	0,08	3C	549,42	60,12	0,08
1	-1	1	4S	692,68	49,72	0,10	4C	702,39	49,01	0,10
-1	-1	1	5S	729,52	47,04	0,10	5C	656,93	52,31	0,09
-1	-1	-1	6S	730,35	46,98	0,03	6C	718,99	47,81	0,03
1	-1	-1	7S	690,54	49,87	0,03	7C	664,44	51,77	0,03
0	0	0	8S	806,48	41,45	0,05	8C	572,35	58,45	0,04
1	1	-1	9S	713,61	48,20	0,03	9C	484,19	64,85	0,02

A – concentração de borra em pó; B – pH do meio reacional; C – tempo de reação.  
Fonte: próprio autor.

Nota-se que a relação  $O_3/C_{oxid.}$  de todos os experimentos variou de 0,02 a 0,10. Isto significa que os ensaios 2C, 2S, 6C, 6S, 7C, 7S, 9C e 9S foram os mais eficientes, pois degradaram aproximadamente 46% com menor quantidade de ozônio, com destaque de  $O_3/C_{oxid.}$ , para o 9S (menor custo). Entretanto, os experimentos de maiores percentuais de redução 59,09% (1S) e 65,52% (1C) apresentaram 0,08 e 0,07 de  $O_3/C_{oxid.}$ , respectivamente, mas ainda teoricamente com custo baixo, importante para um processo em escala industrial.

## 5.9 Avaliação na Precipitação da estruvita após a ozonização catalítica do chorume

Após otimizar o processo de ozonização catalítica de chorume, utilizando-se a borra tratada como agente catalítico, a segunda parte do processo é utilizar a parte solúvel da borra tratada, justamente para eliminar a amônia, que está em alta concentração e intrínseca em chorume, além das suas características de elevada toxicidade para os corpos hídricos e estações aeróbias de tratamento.

Foram realizados experimentos delineatórios, em função das diversas variáveis do processo, justamente para poder definir intervalos de níveis que viabilizassem a formação da estruvita em quantidade estequiométrica à

concentração da amônia contida no chorume, após o respectivo tratamento por ozonização catalítica.

### 5.9.1 Planejamento experimental com as variáveis tempo e agitação

Os experimentos para avaliação do tempo (A) e da velocidade de agitação (B), conforme recomendado pela literatura (ZHANG; DING; REN, 2009), em pH 9,5 para favorecer a formação da estruvita, está na Tabela 61.

Tabela 61 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$ , em duplicata, com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita, sendo os fatores A (tempo) e B (velocidade de agitação).

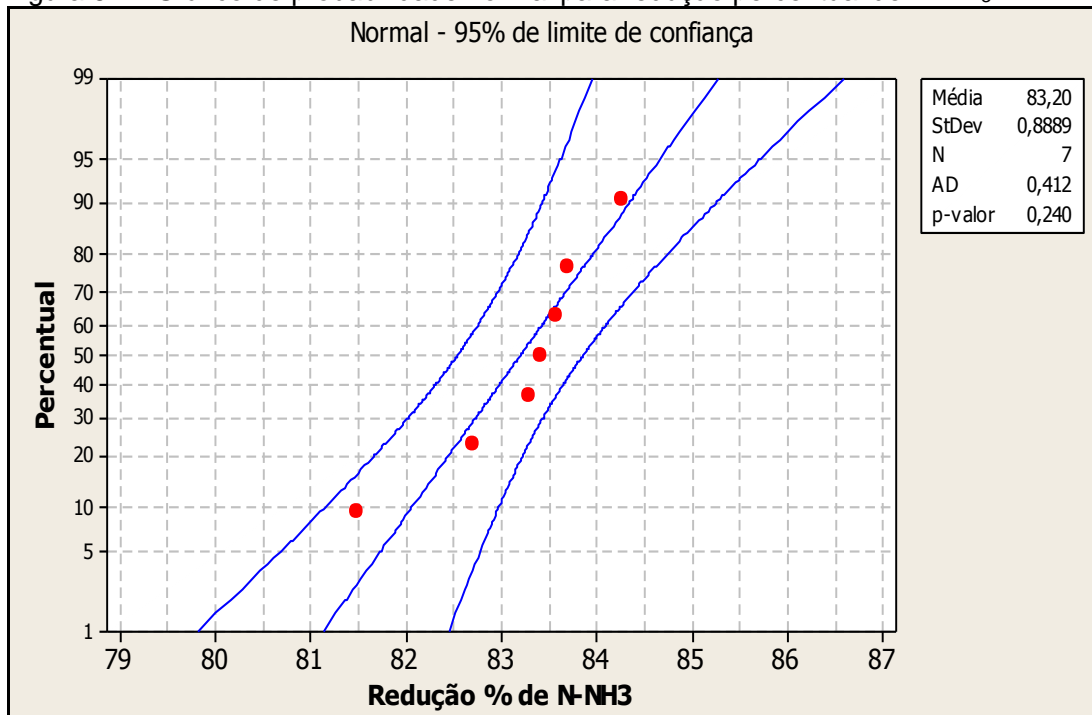
Ensaio	Fator A	Fator B	Red. N-NH <sub>3</sub> média (%)
1	1	1	82,69
2	-1	1	83,68
3	1	-1	84,25
4	-1	-1	81,48
5a	0	0	83,57
6b	0	0	83,29
7c	0	0	83,41

Fonte: próprio autor.

Os valores obtidos foram muito próximos, e, desta forma, foi utilizado ferramentas estatísticas gráficas para melhor interpretação. Primeiramente, através do gráfico de probabilidade normal, constatou-se que o experimento apresentou uma distribuição normal com p valor > 0,05, uma vez que os pontos apresentam-se distribuídos em torno da reta, conforme mostra a Figura 67.

Segundo a análise de Pareto apenas a interação AB foi significativa, pois apresentou valor superior a linha de referência (vermelha), de acordo com a Figura 68. O gráfico de interações comprova que há sinergismo entre os dois fatores, com um melhor ajuste de A para nível baixo e de B para nível alto, conforme a Figura 69.

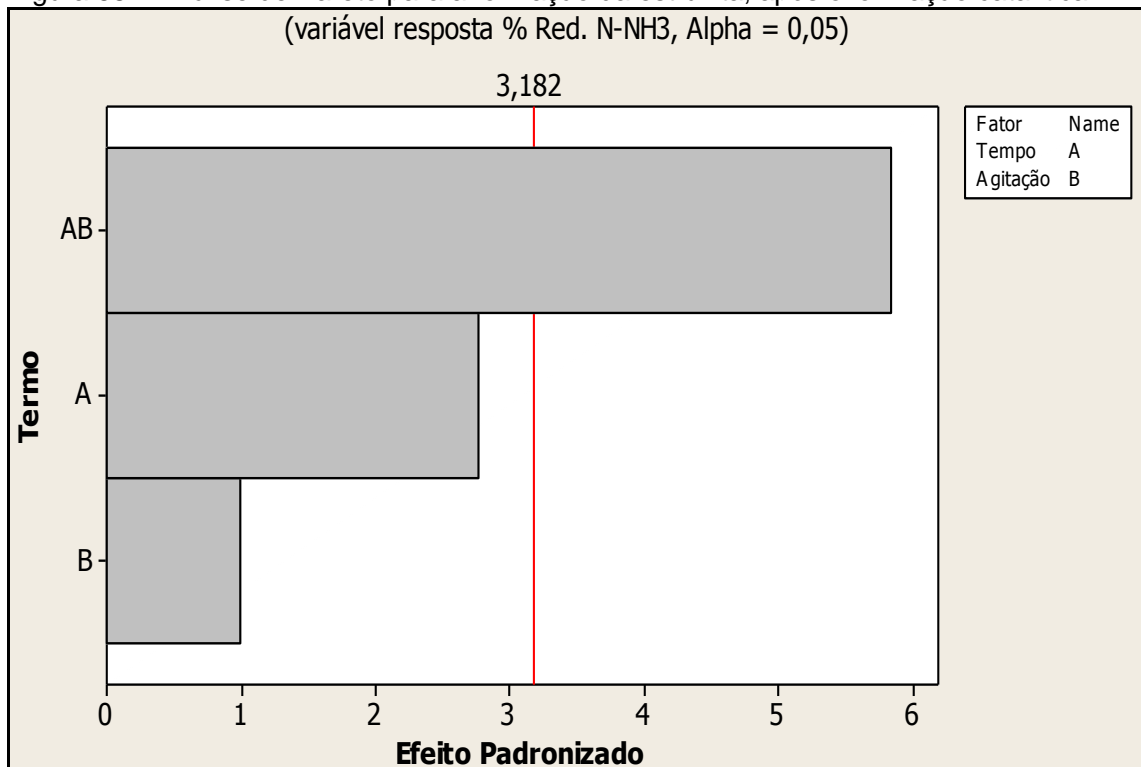
Figura 67 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>.



Fonte: próprio autor.

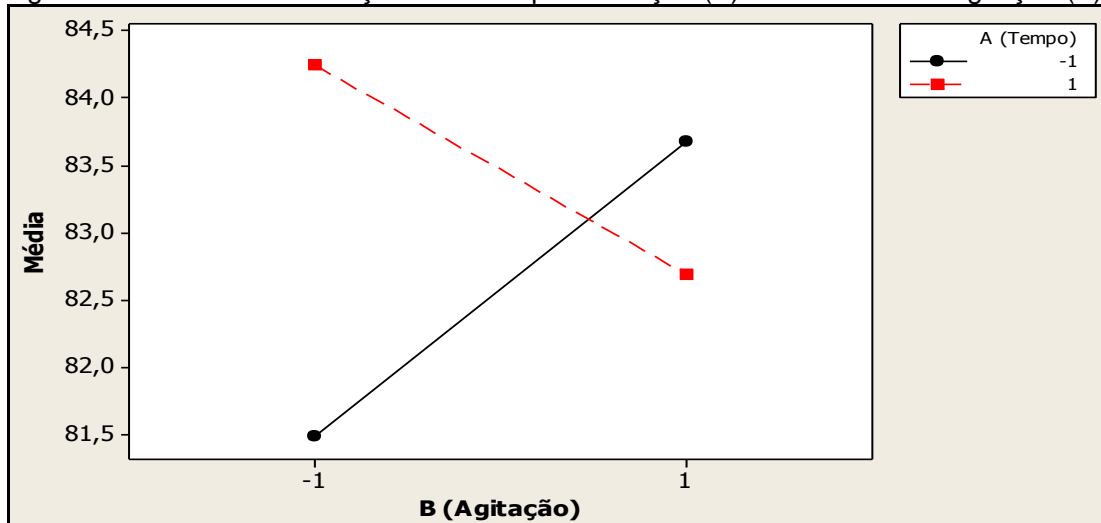
Figura 68 – Análise de Pareto para a formação da estruvita, após ozonização catalítica.

(variável resposta % Red. N-NH<sub>3</sub>, Alpha = 0,05)



Fonte: próprio autor.

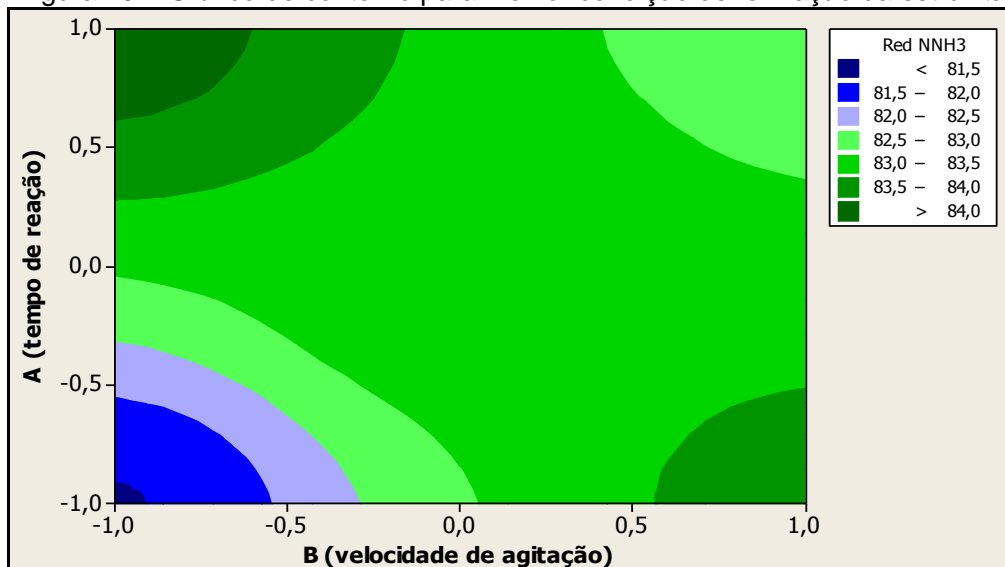
Figura 69 – Gráfico de interação entre tempo de reação (A) e velocidade de agitação (B).



Fonte: próprio autor.

O gráfico de contorno possibilita uma melhor visualização dos parâmetros avaliados, conforme mostra a Figura 70. O que facilmente podemos intuir é que a formação da estruvita é favorecida quanto maior o tempo de reação aliada com uma menor agitação. Isso quimicamente parece ter significado, pois a estruvita é um sal misto e hidratado, formado por 2 cátions e 1 ânion, e o tempo da efetivação reacional deve ser longo, o que intrinsecamente aponta uma constante cinética baixa. Aliado a isso, a agitação deve ser lenta para garantir o choque efetivo de suas espécies iônicas, pois uma maior energia (agitação rápida) pode favorecer a formação de grãos heterogêneos; a não formação dos grãos ou ainda a formação de compostos diferentes da espécie de interesse (estruvita).

Figura 70 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita



Fonte: próprio autor.



## 5.9.2 Planejamento experimental com as variáveis pH e quantidade de extrato, após a ozonização catalítica

### 5.9.2.1 Condições experimentais

Por apresentarem efeito de auto-diluição, do efluente tratado, todas as reduções percentuais foram obtidas através do comparativo entre a massa inicial de N-NH<sub>3</sub> no tratado com a massa de N-NH<sub>3</sub> no filtrado. De acordo com Kim et al. (2007), a reação de formação da estruvita é favorecida se o pH da reação for ajustado somente após a mistura de todos os reagentes. Por isso, para garantir que a reação não estivesse básica antes do momento adequado, foi introduzido algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado, para que a solução alcalina adquirisse pH 5 (levemente ácido). Isso alterou o aspecto da solução alcalina completamente, tornando-a mais densa e floculada, de coloração marrom (sulfúrico) e de amarelo pálido (clorídrico), semelhantes ao da borra industrial, possivelmente pela formação de produtos pouco solúveis da espécie H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> com os metais remanescentes, como mostrado na Figura 71.

Figura 71 – Aspecto da solução alcalina de fosfato produzida com: a) ácido sulfúrico; b) ácido sulfúrico ajustado pH para 5; c) ácido clorídrico e d) ácido clorídrico ajustado pH para 5.



Fonte: próprio autor.

Após avaliação do planejamento anterior (Tabela 61), foi estabelecido 300 rpm como a velocidade de agitação ideal para os experimentos. Pelos resultados observou-se que quanto menor melhor seria o processo de formação da estruvita. Porém, devido a presença e formação de muitos precipitados, o processo seria prejudicado sob baixa agitação provida de um agitador magnético, se menor que 300 rpm. Os experimentos foram realizados conforme a Tabela 62.

Tabela 62 – Experimentos para investigação de formação da estruvita nos efluentes tratados

Ensaio	Efluente (mL)	Solução Alcalina de Fosfato		MgCl <sub>2</sub> (mL)
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	HCl (mL)	
Tratado 1S	40	13,4		2,0
Tratado 1C	40		16,60	2,0
Tratado 1S com ajuste de pH 9	40	10,7		1,6
Tratado 1C com ajuste de pH 9	40		13,3	1,6

Fonte: próprio autor.

De acordo com os dados da Tabela 57 de caracterização dos efluentes tratados 1S e 1C, após a ozonização catalítica e do condicionamento do pH a 9 com solução de NaOH houve remoção de aproximadamente 20 a 25% de nitrogênio amoniacal, através de co-precipitação em função do condicionamento reacional e complexidade da amostra. Em função dessa redução amoniacal inicial pelo processo POA, os experimentos seguintes, planejamento fatorial 2<sup>2</sup> e com ponto central em triplicata, foram usados menor volume de solução alcalina de fosfato, buscando obter uma proporção estequiométrica.

### 5.9.2.2 Avaliação dos planejamentos de experimentos

#### 5.9.2.2.1 Chorume tratado (1S) com a solução alcalina de fosfato (sulfúrica)

A Tabela 63 apresenta os valores obtidos para o chorume tratado 1S sem ajuste de pH 9, correspondente aos ensaios ES.

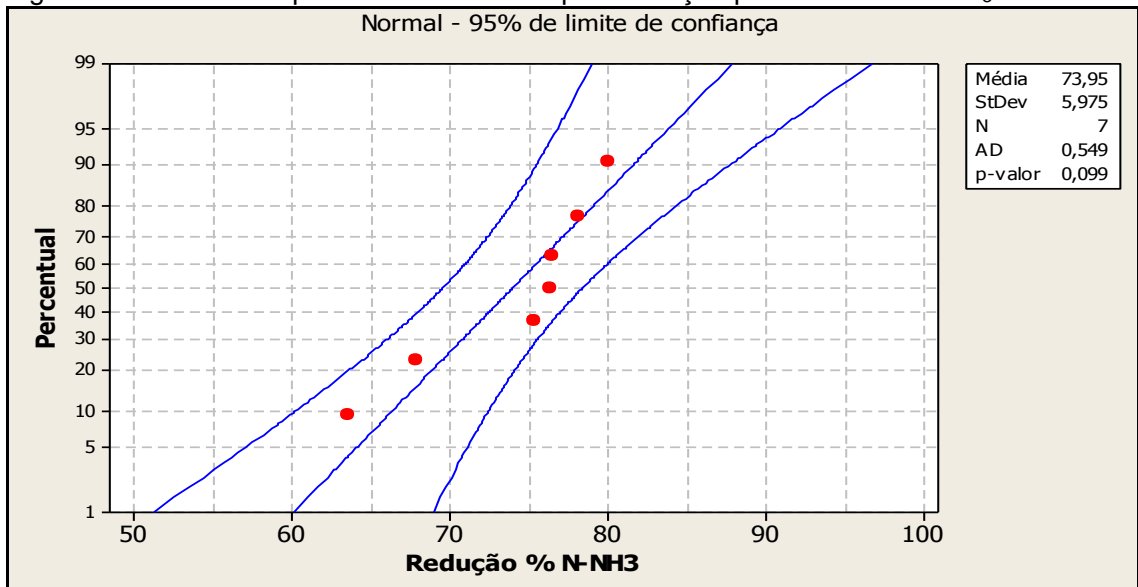
Tabela 63 – Matriz experimental fatorial completa 2<sup>2</sup> com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o chorume tratado 1S.

Ensaio	Fator A	Fator B	Filtrado (mL)	N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Red. N-NH <sub>3</sub> média (%)
1ES	1	1	49,90	295,48	75,36
2ES	-1	1	48,50	396,79	67,84
3ES	1	-1	47,80	250,38	80,00
4ES	-1	-1	50,60	431,42	63,52
5ESa	0	0	48,40	270,76	78,10
5ESb	0	0	49,40	286,24	76,37
5ESc	0	0	49,80	282,25	76,49

Fonte: próprio autor.

Aos valores obtidos fez-se a análise estatística através de gráficos para melhor interpretação. Primeiramente, pelo gráfico de probabilidade normal constatou-se que o experimento apresentou uma distribuição normal com p valor > 0,05, uma vez que os pontos estão distribuídos em torno da reta, conforme mostra a Figura 72.

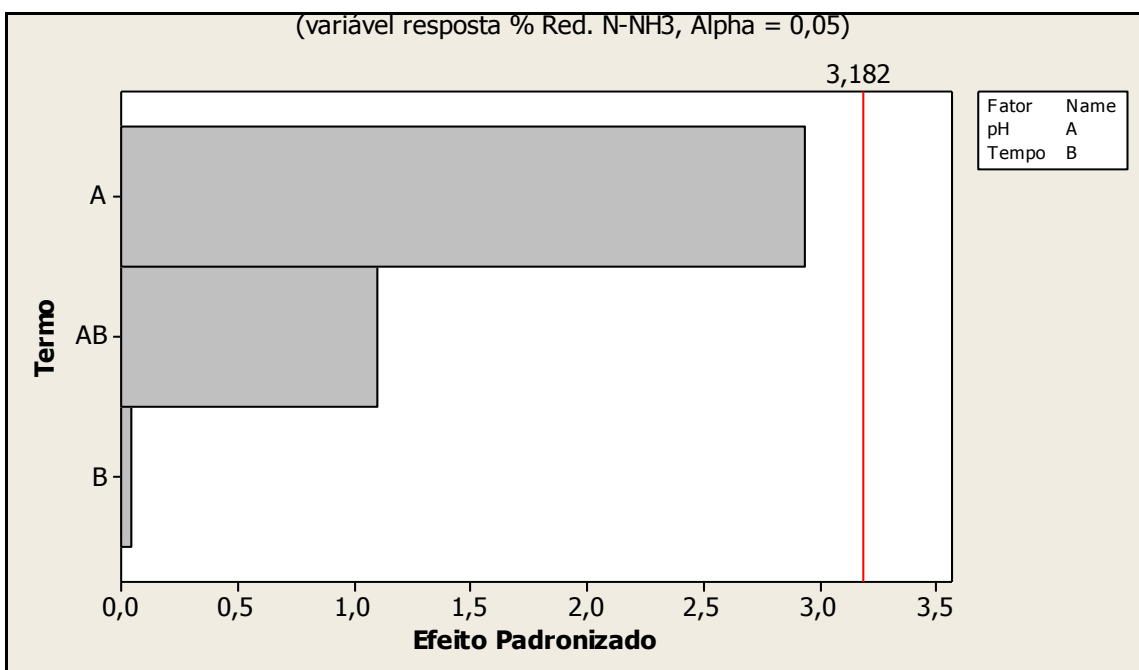
Figura 72 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>



Fonte: próprio autor.

Segundo a análise de Pareto nenhum fator ou interação foi significativa, pois apresentou valores inferiores a linha de referência (vermelha), conforme Figura 73.

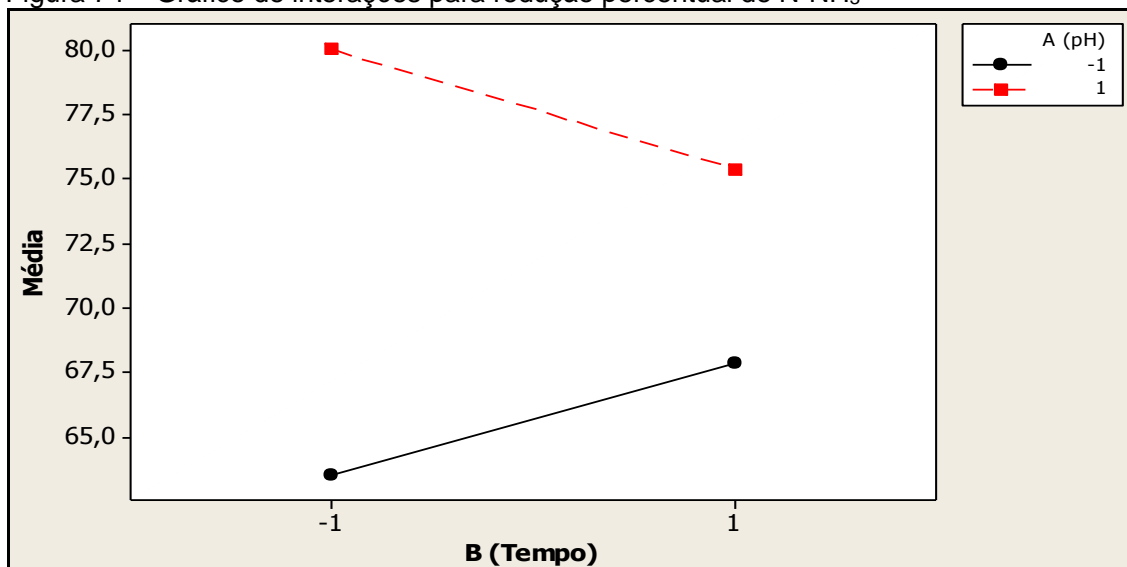
Figura 73 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH<sub>3</sub>



Fonte: próprio autor.

O gráfico de interações comprova que não houve interação dentro do intervalo dos níveis entre os dois fatores, porém com um melhor ajuste de A para nível alto e de B para nível baixo, conforme a Figura 74.

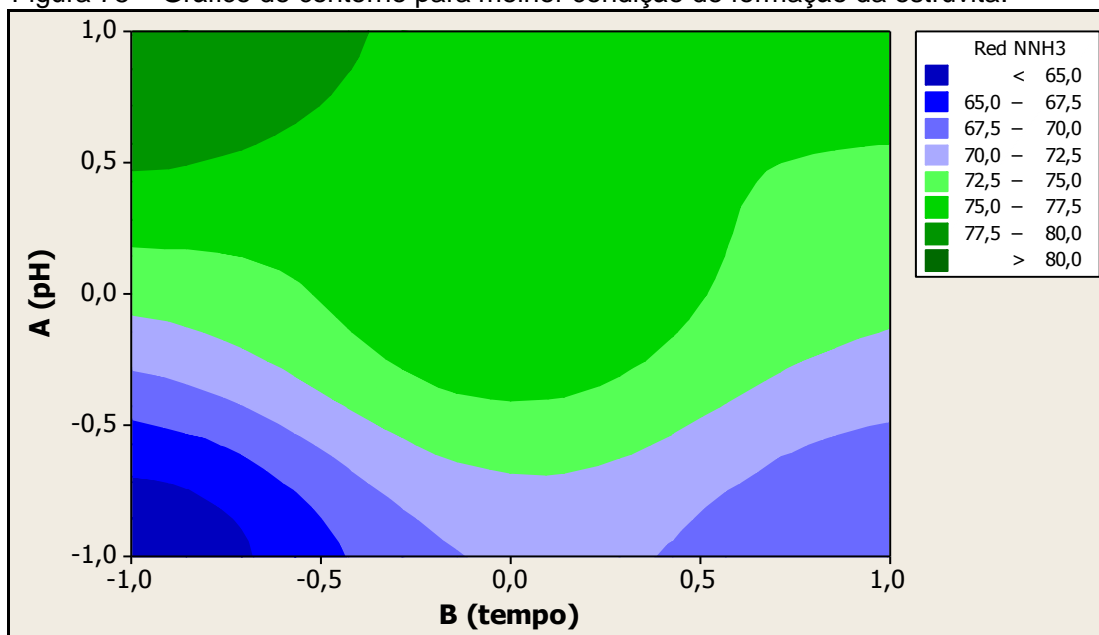
Figura 74 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>



Fonte: próprio autor.

O gráfico de contorno possibilita uma melhor visualização dos parâmetros avaliados, conforme a Figura 75. O que facilmente podemos influir que a formação da estruvita é favorecida quanto maior o pH e com um menor tempo.

Figura 75 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita.



Fonte: próprio autor.

Isso pode ser explicado porque neste experimento há a presença do ferro do processo catalítico (proveniente da borra em pó), que juntamente com o sulfato presente (da borra em pó, da solução alcalina e do ajuste de pH), que possui como característica a capacidade de formação de um sal duplo, tal como o sulfato de ferro amoniacal. Portanto, a possibilidade de precipitação é maior em um menor intervalo de tempo.

Isso significa que o melhor experimento corresponde ao 3ES com 80% de redução de nitrogênio amoniacal para o tratado 1S com a solução alcalina de fosfato (sulfúrico).

#### 5.9.2.2.2 Chorume tratado (1C) com a solução alcalina de fosfato (clorídrica)

A Tabela 64 apresenta os valores obtidos para o tratado 1C sem ajuste de pH 9, correspondente aos ensaios EC.

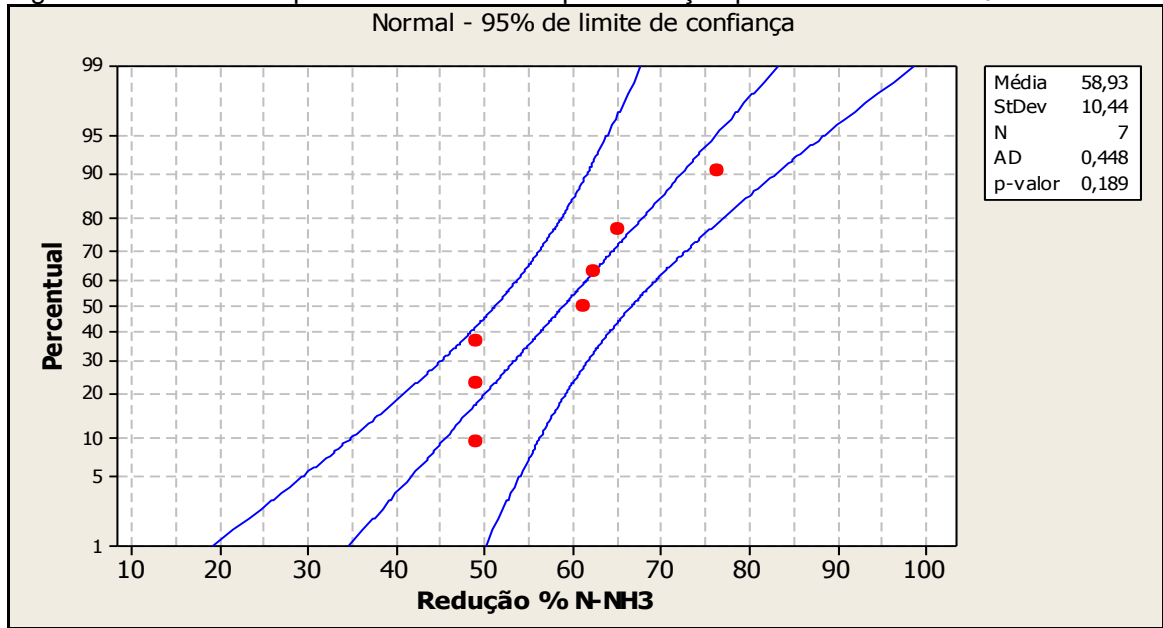
Tabela 64 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$  com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1C

Ensaio	Fator A	Fator B	Filtrado (mL)	N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Red. N-NH <sub>3</sub> média (%)
1EC	1	1	50,80	280,59	76,18
2EC	-1	1	51,40	437,04	62,46
3EC	1	-1	51,40	408,98	64,87
4EC	-1	-1	52,10	445,76	61,19
5ECa	0	0	53,20	571,85	49,16
5ECb	0	0	53,70	568,31	49,00
5ECc	0	0	53,30	571,79	49,07

Fonte: próprio autor.

Primeiramente, através do gráfico de probabilidade normal constatou-se que o experimento apresentou uma distribuição normal com p valor > 0,05, uma vez que os pontos estão distribuídos em torno da reta, conforme Figura 76.

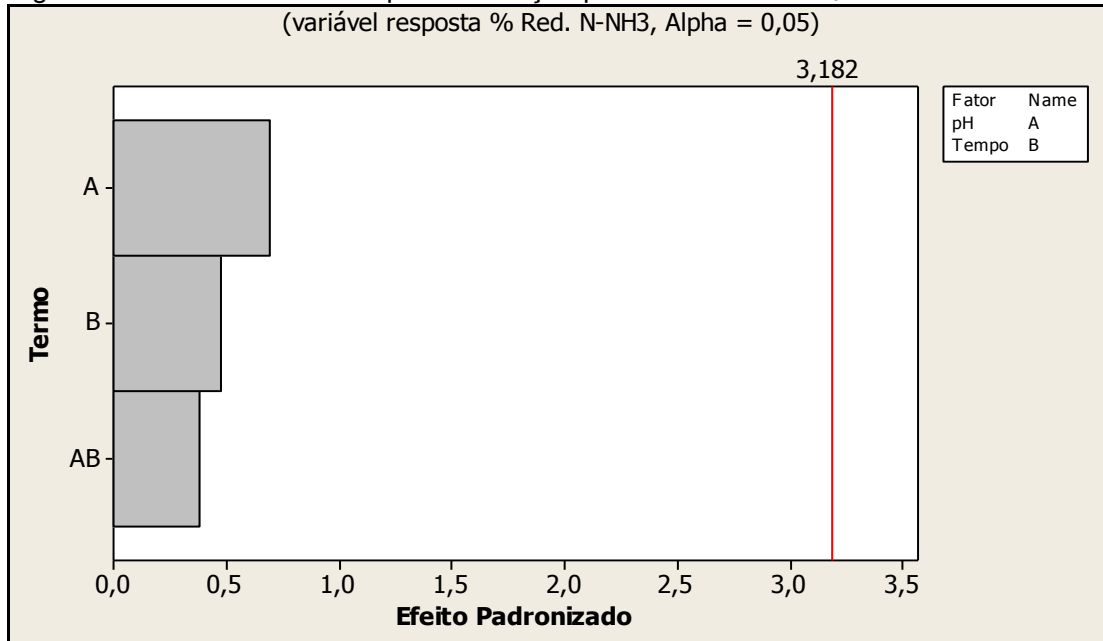
Figura 76 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>



Fonte: próprio autor.

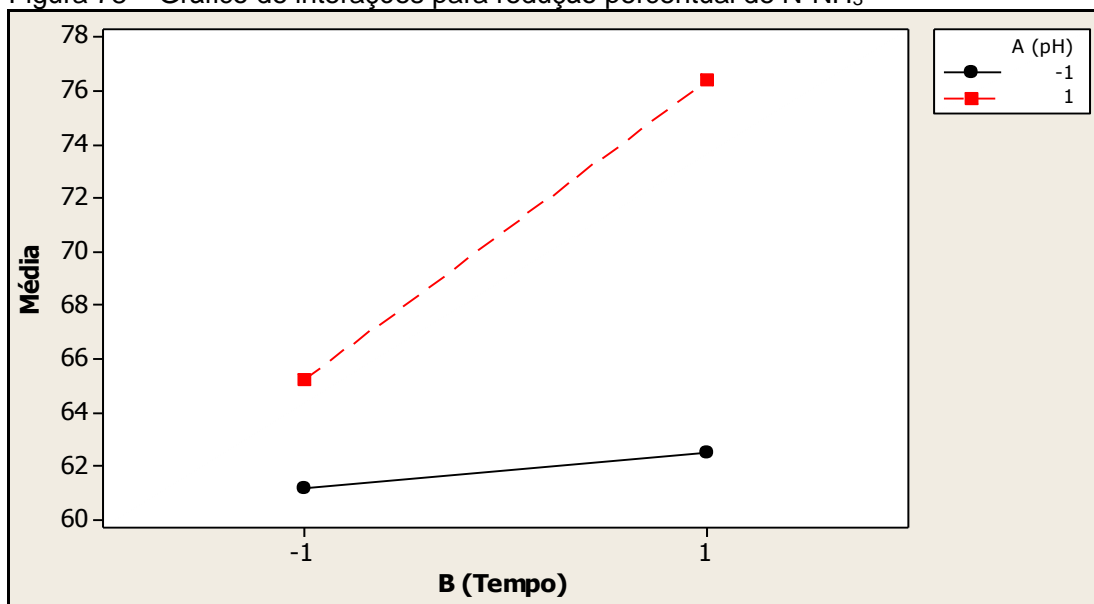
Segundo a análise de Pareto nenhum dos fatores ou a interação foi significativa, pois apresentou valores inferiores a linha de referência (vermelha), conforme Figura 77.

Figura 77 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH<sub>3</sub>



Fonte: próprio autor.

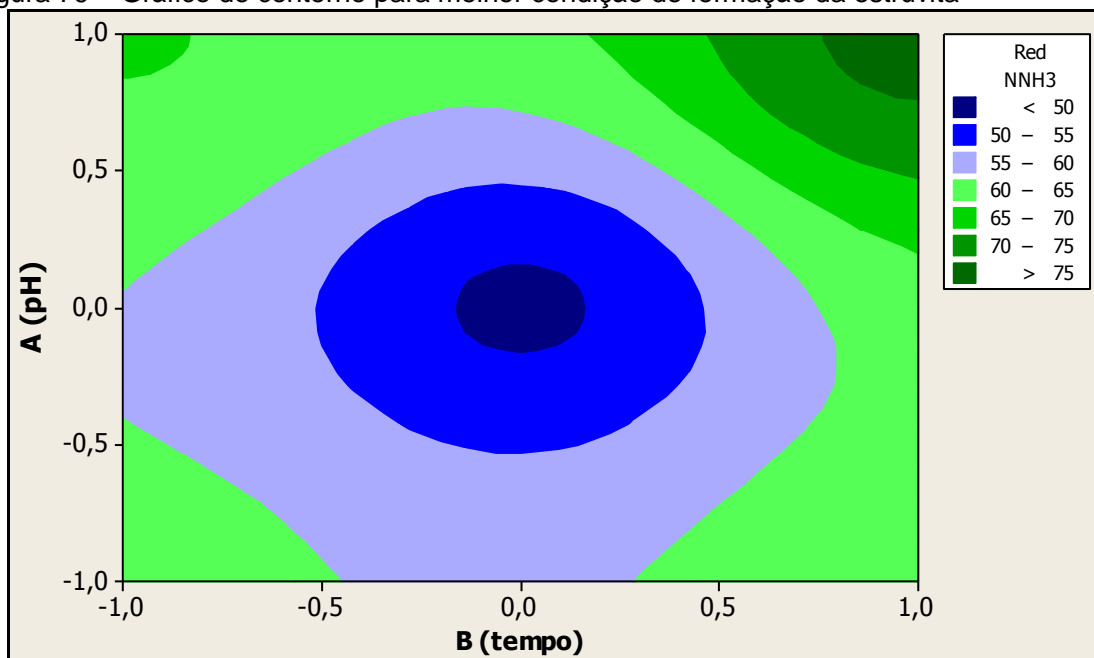
O gráfico de interações comprova que não houve interação sinérgica entre os fatores, dentro do domínio dos níveis adotados, porém pode-se observar um melhor ajuste de A e B para nível alto, conforme a Figura 78.

Figura 78 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>

Fonte: próprio autor.

O gráfico de contorno possibilita uma melhor visualização dos parâmetros avaliados, conforme a Figura 79. O que facilmente podemos influir que a formação da estruvita é favorecida quanto maior o pH com um maior tempo.

Figura 79 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita



Fonte: próprio autor.

Neste experimento também há a presença do ferro do processo catalítico (proveniente da borra em pó), que juntamente com o cloreto presente (da borra em pó e da solução alcalina). Entretanto, diferentemente do caso anterior, o

cloreto não possui tal característica de formação de um sal duplo, o qual torna o meio iônico e, conseqüentemente, favorece a solubilidade dos compostos presentes. Portanto, a precipitação é desfavorecida e deve ocorrer em um maior intervalo de tempo.

Isso significa que o melhor experimento corresponde ao 1EC com 76% de redução de nitrogênio amoniacal para o tratado 1C com a solução alcalina de fosfato (clorídrico).

### 5.9.2.2.3 Chorume tratado (1S) após ajuste de pH 9 com a solução alcalina de fosfato (sulfúrica)

A Tabela 65 apresenta os valores obtidos para o tratado 1S após ajuste de pH 9, correspondente aos ensaios ESA.

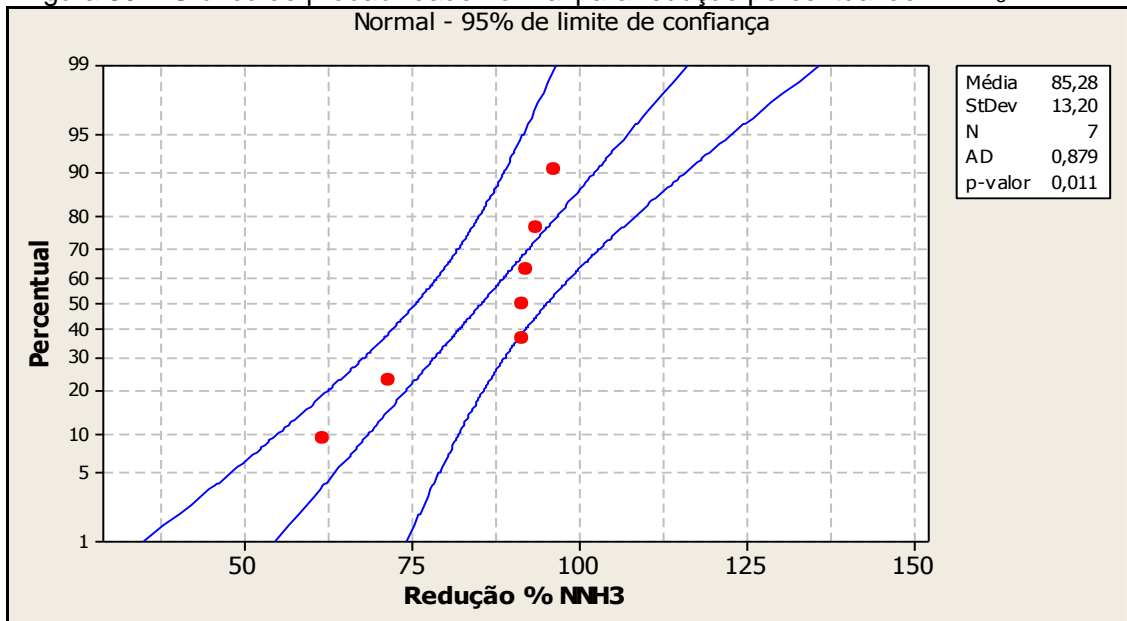
Tabela 65 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$  com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1S após ajuste de pH 9

Ensaio	Fator A	Fator B	Filtrado (mL)	N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Red. N-NH <sub>3</sub> média (%)
1ESA	1	1	51,60	44,76	96,14
2ESA	-1	1	51,00	336,04	71,36
3ESA	1	-1	45,60	87,40	93,34
4ESA	-1	-1	51,60	443,70	61,74
5ESAa	0	0	51,10	95,79	91,82
5ESAb	0	0	51,60	100,66	91,32
5ESAc	0	0	51,80	101,20	91,24

Fonte: próprio autor.

Primeiramente, através do gráfico de probabilidade normal constatou-se que o experimento não apresentou uma distribuição normal com p valor > 0,05, perceptível pois nem todos os pontos estão alinhados em torno da reta, conforme Figura 80.

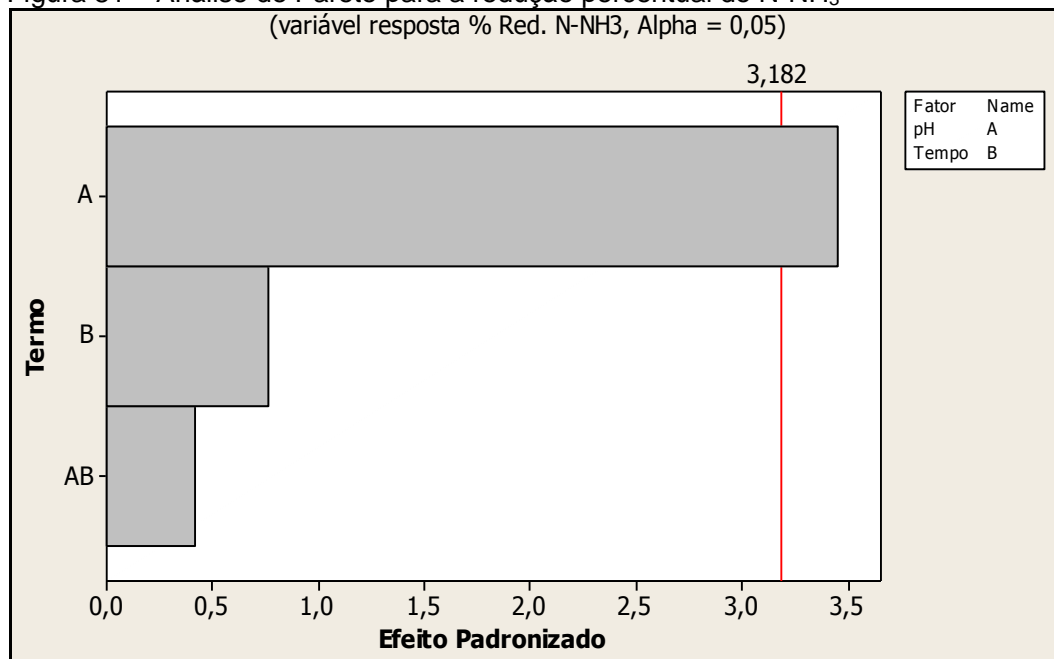


Figura 80 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>

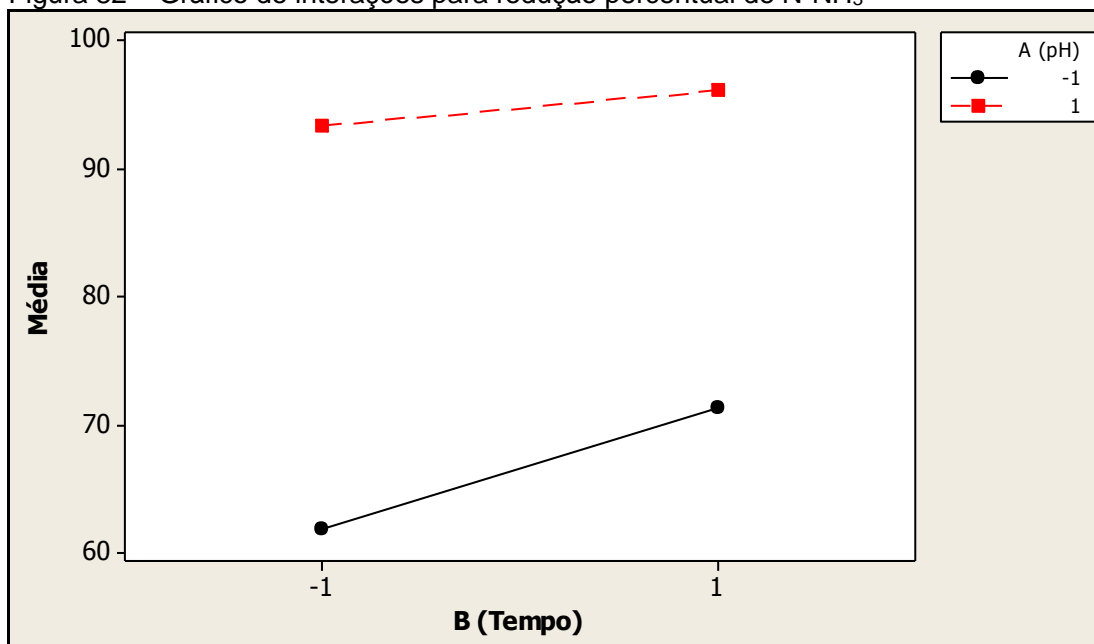
Fonte: próprio autor.

Segundo a análise de Pareto apenas o fator A (pH) foi significativo, pois apresentou valor superior a linha de referência (vermelha), conforme Figura 81. O gráfico de interações comprova que não houve interação sinérgica entre os dois fatores, mas que o melhor ajuste seja nível alto para A e B, conforme a Figura 82.

Figura 81 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH<sub>3</sub>  
(variável resposta % Red. N-NH<sub>3</sub>, Alpha = 0,05)



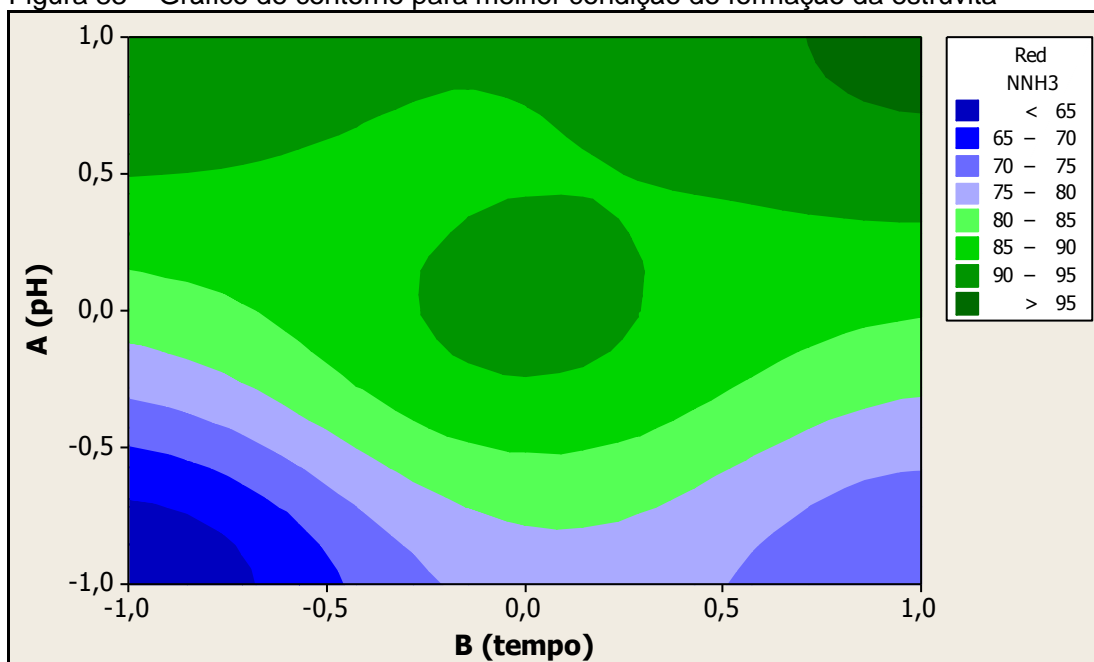
Fonte: próprio autor.

Figura 82 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>

Fonte: próprio autor.

O gráfico de contorno possibilita uma melhor visualização dos parâmetros avaliados, conforme a Figura 83. O que facilmente podemos influir que a formação da estruvita é favorecida quanto maior o pH com um maior tempo, tal como apresentado pelas análises anteriores.

Figura 83 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita



Fonte: próprio autor.

Isso pode ser explicado porque neste experimento houve a remoção do ferro do processo catalítico (proveniente da borra em pó) e com uma menor quantidade de sulfato presente (da borra em pó, da solução alcalina e do ajuste de pH), apesar de formar sal duplo, isso é desfavorável pela menor quantidade de ferro presente (apenas da fração da solução alcalina). Portanto, a precipitação é favorecida em um maior intervalo de tempo.

Isso significa que o melhor experimento corresponde ao 1ESA com 96% de redução de nitrogênio amoniacal para o tratado 1S, após ajuste de pH 9 com a solução alcalina de fosfato (sulfúrico).

#### 5.9.2.2.4 Chorume tratado (1C) após ajuste de pH 9 com a solução alcalina de fosfato (clorídrica)

A Tabela 66 apresenta os valores obtidos para o tratado 1C após ajuste de pH 9, correspondente aos ensaios ECA.

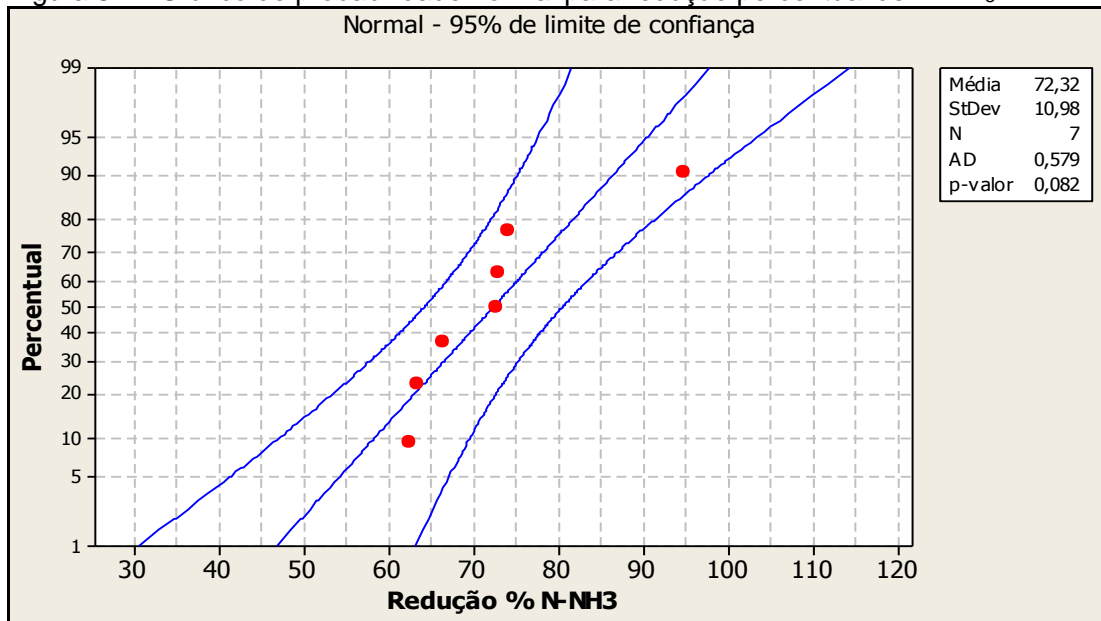
Tabela 66 – Matriz experimental fatorial completa  $2^2$  com ponto central, em triplicata, para os parâmetros da precipitação da estruvita para o tratado 1C após ajuste de pH 9

Ensaio	Fator A	Fator B	Filtrado (mL)	N-NH <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Red. N-NH <sub>3</sub> média (%)
1ECA	1	1	56,20	494,27	53,58
2ECA	-1	1	59,40	339,90	66,26
3ECA	1	-1	53,00	59,73	94,71
4ECA	-1	-1	54,30	415,02	62,34
5ECAa	0	0	57,40	282,10	72,94
5ECAb	0	0	56,10	276,48	74,08
5ECAc	0	0	56,90	287,74	72,64

Fonte: próprio autor.

Primeiramente, através do gráfico de probabilidade normal constatou-se que o experimento apresentou uma distribuição normal com p valor > 0,05, e os pontos estão parcialmente distribuídos em torno da reta, conforme Figura 84.

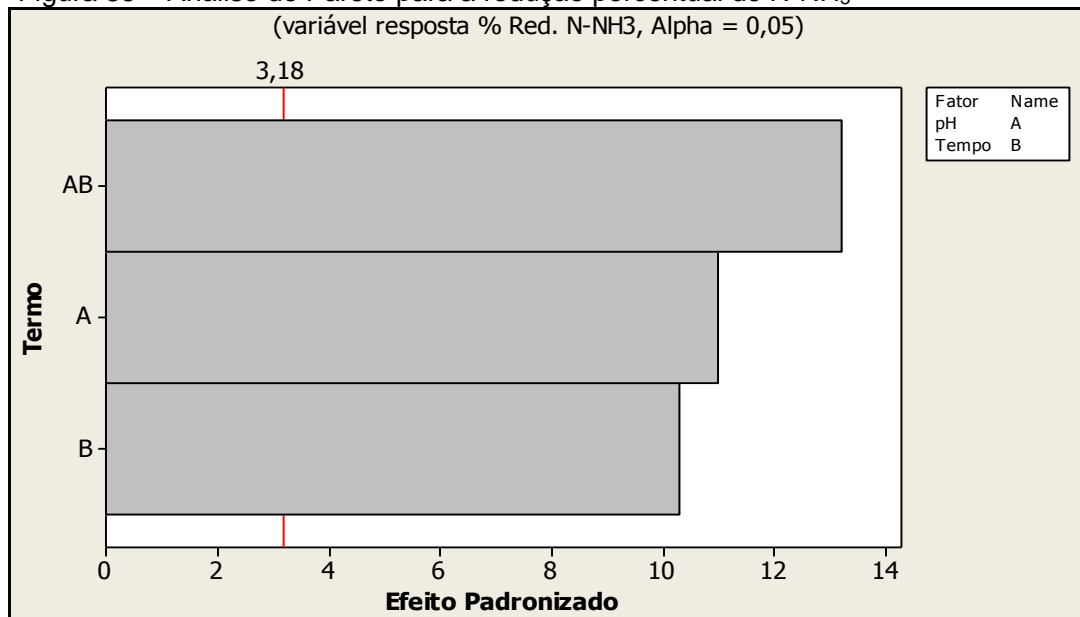
Figura 84 – Gráfico de probabilidade normal para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>



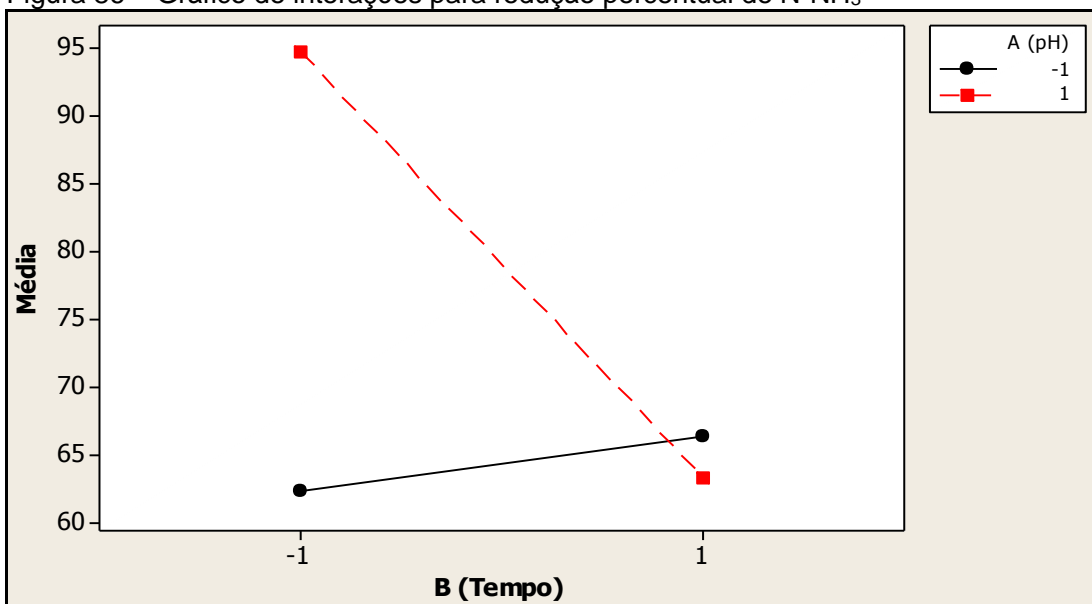
Fonte: próprio autor.

Segundo a análise de Pareto todos os fatores e a interação AB foi significativa, pois apresentam valores superiores a linha de referência (vermelha), conforme Figura 85. O gráfico de interações comprova que houve interação sinérgica forte entre os dois fatores, mas que o melhor ajuste seja nível alto para A e nível baixo para B, conforme a Figura 86.

Figura 85 – Análise de Pareto para a redução percentual do N-NH<sub>3</sub>



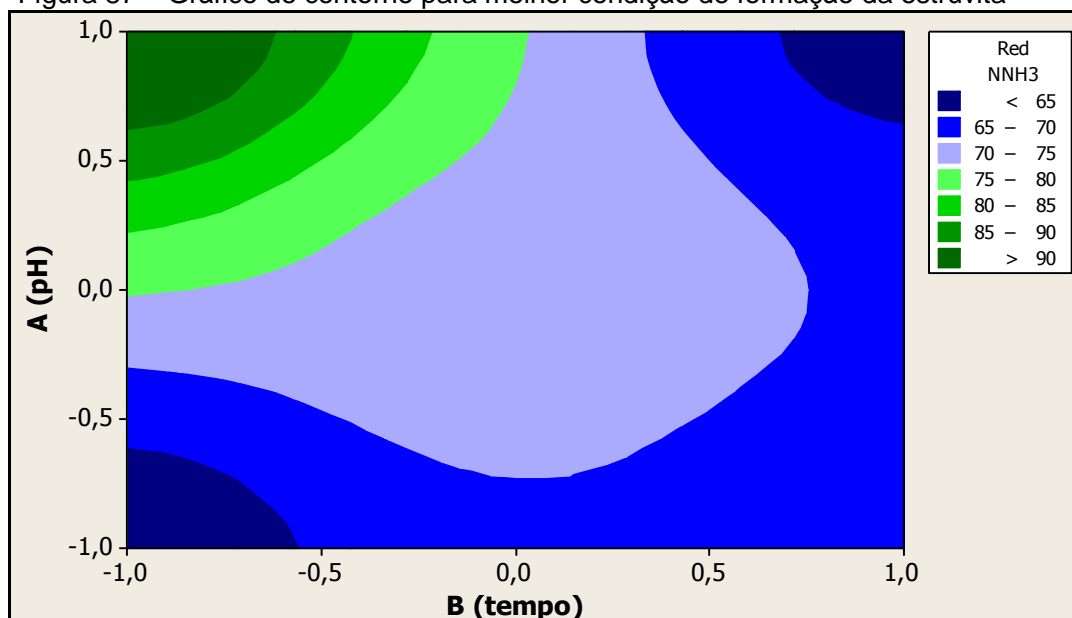
Fonte: próprio autor.

Figura 86 – Gráfico de interações para redução percentual de N-NH<sub>3</sub>

Fonte: próprio autor.

O gráfico de contorno possibilita uma melhor visualização dos parâmetros avaliados, conforme a Figura 87. O que facilmente podemos influir que a formação da estruvita é favorecida quanto maior o pH com um menor tempo.

Figura 87 – Gráfico de contorno para melhor condição de formação da estruvita



Fonte: próprio autor.

Isso pode ser explicado porque neste experimento houve a remoção do ferro do processo catalítico (proveniente da borra em pó) e com uma menor quantidade de cloreto presente (borra em pó e da solução alcalina), que não

tende ao formar sal duplo. Além disso, o meio reacional contém menor quantidade de ferro (apenas 1% m/m da solução alcalina) e, conseqüentemente, torna o meio menos iônico, cuja solubilidade dos compostos é menor. Portanto, a precipitação é favorecida com um menor intervalo de tempo.

Isso significa que o melhor experimento corresponde ao 3ECA com cerca de 95% de redução de nitrogênio amoniacal para o tratado 1C, após ajuste de pH em 9 com a solução alcalina de fosfato (clorídrico).

### 5.9.2.3 Avaliação da precipitação da estruvita em função do pH e utilizando-se reagentes com graus analíticos

Uma investigação foi realizada para verificar se realmente a formação da estruvita apresentava melhores resultados em pH acima de 9,5, conforme obtido pelos experimentos com os efluentes tratados ou se consistia de alguma interferência presente que alterasse as condições cineticamente favoráveis. As reações foram realizadas a partir de reagentes analíticos (P.A.) de cloreto de amônio, fosfato monobásico de potássio e cloreto de magnésio. Devido aos fatores de diluição intrínsecos, as análises de redução percentuais foram realizadas em relação a massa de nitrogênio amoniacal por volume de filtrado correspondente. As condições experimentais e os resultados estão na Tabela 67.

Tabela 67 – Condições experimentais para investigação do pH da estruvita

Ensaio	NH <sub>4</sub> Cl (mL)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (mL)	MgCl <sub>2</sub> (mL)	Tempo (min)	pH	Filtrado (mL)	Red. % N-NH <sub>3</sub>
E1	40	30	10	15	9,0	76	79,90
E2	40	30	10	15	9,5	76	87,36
E3	40	30	10	15	10,5	76	88,78
E4	40	30	10	15	12,0	76	90,99

Fonte: próprio autor.

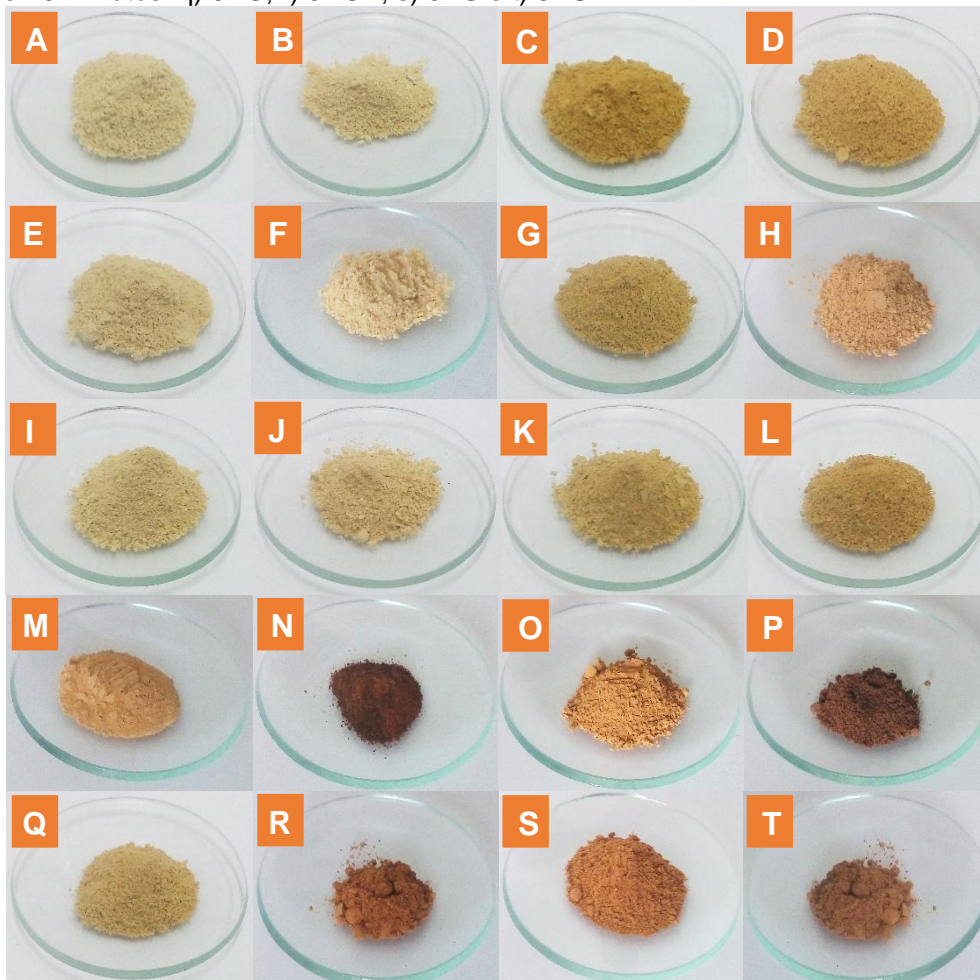
De acordo com a Tabela 67, podemos notar que realmente com o aumento do pH há aumento na remoção de nitrogênio amoniacal por precipitação (formação da estruvita). Pode ser que no pH acima de 9,5 não ocorra a formação da estruvita, mas de algum outro sal complexo que também seja capaz de precipitar a amônia presente no efluente. Além disso, diferentemente daqui, nos efluentes tratados havia presença de vários outros elementos, tais como ferro que pode favorecer a remoção da amônia em pH acima de 9,5 através da formação de um sal complexo diferente da estruvita.

#### **5.9.2.4 Caracterização da estruvita obtida**

Após as diversas análises estatísticas realizadas, verificou-se que o processo de precipitação da amônia foi eficiente. Foi possível visualizar as melhores condições de todos os experimentos, apesar do experimento 1S com ajuste de pH 9 não apresentar distribuição normal. Entretanto, o ideal seria realizar a agitação mecânica, porém por inviabilidade técnica do departamento, foi realizado com agitação magnética. A Figura 88 apresenta o aspecto da estruvita de todos os experimentos realizados.

É possível observar que a estruvita a partir da solução alcalina de fosfato-clorídrico é muito mais clara na faixa de pH 9 a 10,5. Comparando apenas os experimentos EC (imagens a, e, i, m e q da Figura 88) com os ES (imagens c, g, j, o e s da Figura 88). Também nota-se que a solução alcalina de fosfato-clorídrico apresenta uma tonalidade bem mais clara e próxima da estruvita real (branca). Já no pH 12 apresentaram coloração marrom escura intensa, em ambos os experimentos com prévio ajuste de pH 9 para remoção de ferro.

Figura 88 – Aspecto das estruvitas obtidas. Ajuste pH 9 e 10 minutos: a) 4EC; b) 4ECA; c) 4ES e d) 4ESA. Ajuste pH 9 e 20 minutos: e) 2EC; f) 2ECA; g) 2ES e h) 2ESA. Ajuste pH 10,5 e 15 minutos: i) 5EC; j) 5ECA; k) 5ES; l) 5ESA. Ajuste pH 12 e 20 minutos: m) 1EC; n) 1ECA; o) 1ES e p) 1ESA. Ajuste pH 12 e 10 minutos: q) 3EC; r) 3ECA; s) 3ES e t) 3ESA.



Fonte: próprio autor.

Segundo as análises estatísticas, os melhores experimentos de cada investigação de precipitação da estruvita foram: 3ES, 1EC, 1ESA e 3ECA. Os precipitados desses experimentos foram analisados por ICP OES para caracterização de P, Fe e Mg, conforme mostra os resultados da Tabela 68.

Tabela 68 – Caracterização da estruvita para P, Fe, Mn, Mg, P e Zn realizada em ICP OES.

Ensaio	N (% m/m)	Fe (% m/m)	Mn (% m/m)	Mg (% m/m)	P (% m/m)	Zn (% m/m)
<b>3ES</b>	2,52%	4,28%	5,13%	5,13%	6,47%	5,13%
<b>1EC</b>	2,86%	5,39%	6,29%	6,29%	8,01%	6,29%
<b>1ESA</b>	2,50%	1,86%	4,62%	4,62%	3,49%	4,62%
<b>3ECA</b>	3,45%	2,34%	5,90%	5,90%	6,00%	5,90%

E – estruvita obtida; S – solução alcalina de fosfato sulfúrica; C – solução alcalina de fosfato clorídrica; A – ajuste prévio de pH 9 para remoção dos catalisadores do POA (físico-químico).  
Fonte: próprio autor.



A partir da Tabela 68, podemos comparar a quantidade removida de nitrogênio amoniacal (ou seja, precipitada) com as espécies de P, Fe e Mg, segundo as proporções estequiométricas. A Tabela 69 mostra a quantidade prevista adicionada de cada espécie nos ensaios 3ES, 1EC, 1ESA e 3ECA e a quantidade obtida após caracterização.

Tabela 69 – Comparativo entre a proporção estequiométrica adicionada (prevista) com a quantidade real precipitada (obtida) em cada um dos melhores ensaios.

Espécie	3ES	3ES	1EC	1EC	1ESA	1ESA	3ECA	3ECA
	Previsto	Obtido	Previsto	Obtido	Previsto	Obtido	Previsto	Obtido
<b>P (mg)</b>	133,46	122,90	132,87	128,17	106,57	60,42	106,45	78,01
<b>Fe (mg)</b>	85,02	81,27	92,12	86,29	35,95	32,24	41,76	30,43
<b>Mg (mg)</b>	104,14	97,53	104,14	100,67	83,31	79,97	83,31	76,70
<b>N (mg)</b>	–	47,97	–	45,72	–	43,31	–	44,81

Fonte: próprio autor.

A partir da Tabela 69, pode-se verificar a eficiência no tratamento do nitrogênio amoniacal do chorume e o uso potencial dessa técnica para beneficiamento de fertilizantes (como já exposto anteriormente na literatura). Para os experimentos que não houve ajuste prévio do pH, houve uma remoção de 80,00% (47,97 mg) para o tratado 1S (experimento 3ES) e de 76,18% (45,72 mg) para o 1C (experimento 1EC).

É importante ressaltar que o ajuste prévio do pH removeu de 21,0% (12,57 mg) e 24,8% (14,85 mg) do nitrogênio amoniacal, para o tratado com borra em pó clorídrica (1C) e sulfúrica (1S), respectivamente. Do nitrogênio amoniacal restante nos efluentes tratados, houve remoção de 96,14% (43,31 mg) para o experimento 1ESA e de 94,71% (44,81 mg) para o 3ECA. Portanto, para os experimentos com prévio ajuste de pH a degradação total (remoção por precipitação prévia e, em seguida, por precipitação da estruvita) correspondeu a 97,11% (58,16 mg) para o 1S e 95,81% (57,38 mg) para o 1C.

Isso significa que para a precipitação da estruvita é melhor realizar o ajuste prévio do pH para remoção dos catalisadores do processo oxidativo avançado, uma vez que tais espécies interagem (principalmente o ferro) e diminuem a precipitação.

## 5.10 Análise de custo de bancada

### 5.10.1 Borra em pó e solução alcalina de fosfato

Apesar dos significativos resultados obtidos no tratamento, é importante quantificar o custo dos reagentes desenvolvidos a partir da metodologia proposta, para avaliar a relação do custo benefício do tratamento do chorume. A Tabela 70 apresenta as quantidades de reagentes e produtos obtido em cada processo (com ácido sulfúrico e com clorídrico).

É possível observar que o processo com ácido clorídrico possui melhor rendimento em massa de borra em pó gerada, enquanto que o processo sulfúrico apresenta maior rendimento em volume de solução alcalina de fosfato gerada. A Tabela 71 apresenta o custo de cada processo (com ácido sulfúrico e clorídrico).

Tabela 70 – Quantidade de reagentes utilizados em cada processo para obtenção de borra em pó e solução alcalina de fosfato.

Processo	Reagentes			Produtos		
	Borra de Fosfato (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% m/m (mL)	HCl 36,5% m/m (mL)	NaOH 10 eq L <sup>-1</sup> (mL)	Borra em pó (g)	Solução Alcalina de Fosfato (mL)
Sulfúrico	130	65		300	79,8	600
Clorídrico	130		130	185	85,8	500

Fonte: próprio autor.

Tabela 71 – Custos de produção de cada processo para obtenção de borra em pó e solução alcalina de fosfato.

Processo de produção	Reagente	Massa (g)	Volume (mL)	Densidade (g mL <sup>-1</sup> )	Preço <sup>[a]</sup> (R\$/kg)	Custo (R\$)
Sulfúrico	Borra de Fosfato	130	–	–	–	–
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98% m/m	–	65,0	1,84	1,10	0,13
	NaOH 50% m/m	–	157,9	1,52	1,55	0,37
	<b>Total</b>					<b>0,50</b>
Clorídrico	Borra de Fosfato	130	–	–	–	–
	HCl 36,5% m/m	–	130,0	1,15	1,35	0,20
	NaOH 50% m/m	–	97,4	1,52	1,55	0,23
	<b>Total</b>					<b>0,43</b>

[a] cotação realizada dia 02/07/2015 com a empresa Reação Química Comercial LTDA para compras acima de 1000 Kg.

Fonte: próprio autor.

A partir dos dados da Tabela 71, nota-se que o custo do processo clorídrico custa R\$ 0,07 mais barato do que o sulfúrico. Em um primeiro momento, a sugestão seria de que o preço da borra em pó correspondesse a 20% do custo total do processo. Isso para que o preço do produto em pó (borra catalítica) fosse competitivo com o sulfato ferroso comercial, conforme a Tabela 72.

Tabela 72 – Preço de cada produto obtido e o comparativo entre o sulfato ferroso comercial e cada borra em pó.

<b>Produto</b>	<b>Custo (R\$)</b>	<b>Rendimento (g)</b>	<b>Rendimento (mL)</b>	<b>Preço (R\$/kg)</b>	<b>Preço (R\$/L)</b>
<b>Sulfato Ferroso Comercial</b>	-	-	-	1,06 <sup>[a]</sup>	-
<b>Borra em pó (S)</b>	0,10	79,8	-	1,25	-
<b>Borra em pó (C)</b>	0,09	85,8	-	1,05	-
<b>Solução Alcalina de Fosfato (S)</b>	0,40	-	600	-	0,67
<b>Solução Alcalina de Fosfato (C)</b>	0,34	-	500	-	0,68

[a] cotação realizada dia 09/07/2015 com a empresa Suall Indústria e Comércio LTDA para compras acima de 1000 kg.

Fonte: próprio autor.

Entretanto, nesta condição como o consumo de volume da solução alcalina de fosfato é muito superior ao consumo em massa da borra em pó para cada litro de efluente (chorume bruto), o custo final da estruvita ficaria muito elevado. Embora não há necessidade de tentar igualar o preço da borra em pó com o sulfato ferroso, pois apresenta mais elementos catalíticos (Mn e Zn principalmente), o que justifica um preço com maior valor agregado. Além disso, os valores aqui apresentados não incluem o custo que a empresa (responsável pelo rejeito industrial) pagaria para dar uma destinação final adequada ao resíduo. Neste caso, significa que o custo do processo de transformação da borra de fosfato em dois produtos poderia ser consideravelmente menor.

Após devida análise, como o processo de extração obtém dois produtos (em pó e líquido) é viável que o preço seja de 50% do total do custo. Pois de tal forma, o preço de mercado de ambos (em pó e líquido) terão maior competitividade para aplicação. A Tabela 73 apresenta o custo de cada produto.

Tabela 73 – Definição do preço de cada borra em pó e de cada solução alcalina de fosfato

Produto	Custo (R\$)	Rendimento (g)	Rendimento (mL)	Preço (R\$/kg)	Preço (R\$/L)
<b>Borra em pó (S)</b>	0,250	79,8		3,13	-
<b>Borra em pó (C)</b>	0,215	85,8		2,51	-
<b>Solução Alcalina de Fosfato (S)</b>	0,250		600	-	0,42
<b>Solução Alcalina de Fosfato (C)</b>	0,215		500	-	0,43

Fonte: próprio autor.

De acordo com a Tabela 73, para o processo sulfúrico seria R\$ 3,13 por quilo de borra em pó e R\$ 0,42 por litro de solução alcalina de fosfato. Enquanto para o processo clorídrico seria de R\$ 2,51 por quilo de borra em pó e R\$ 0,43 por litro de solução alcalina de fosfato. O processo clorídrico apresenta vantagem tanto na melhor eficiência da ozonização catalítica quanto possuir menor custo.

### 5.10.2 Equipamentos

A Tabela 74 apresenta a relação dos equipamentos e as informações de consumo energético de cada equipamento presente no tratamento, tanto para cada nível do fator C (tempo), quanto para bomba de pulso e bomba de compressão que operam por 20 minutos, e a bomba peristáltica por 10 minutos.

Tabela 74 – Potência, tempo de operação e consumo de energia de cada equipamento usado nos tratamentos para cada nível do fator C (tempo).

Equipamentos	Potência (W)	Tempo (min)	Consumo (kWh)
	220	30	0,110
<b>Bomba de compressão</b>	220	60	0,220
	220	90	0,330
	87	30	0,044
<b>Ozonizador</b>	87	60	0,087
	87	90	0,131
<b>Bomba de Pulso</b>	7	20	0,002
<b>Bomba Peristáltica</b>	20	10	0,003
<b>Bomba de compressão (agulha)</b>	220	20	0,073

Fonte: próprio autor.

É necessário conhecer o custo de cada equipamento para poder avaliar o custo de cada reação realizada nos experimentos.

### 5.10.3 Processo Oxidativo Avançado com borra em pó

A Tabela 75 apresenta os custos de cada borra em pó empregada no processo oxidativo avançado, em relação ao fator A (concentração de borra em pó).

Tabela 75 – Custo do reagente catalítico do processo oxidativo avançado.

Produto	Preço (R\$/kg)	Fator A (g)	Massa (g)	Custo (R\$)
<b>Borra em pó (S)</b>	3,13	-1	6,3	0,020
		0	9,4	0,029
		1	12,6	0,039
<b>Borra em pó (C)</b>	2,51	-1	7,1	0,018
		0	10,7	0,027
		1	14,3	0,036

Fonte: próprio autor.

A Tabela 76 apresenta os custos do ácido usado para o ajuste do pH reacional empregada no processo oxidativo avançado, em relação ao fator B (pH).

Tabela 76 – Custo do ácido sulfúrico usado no ajuste de pH do processo oxidativo avançado.

Produto	Fator B (g)	Volume (mL)	Densidade (g mL <sup>-1</sup> )	Preço <sup>[a]</sup> (R\$/kg)	Custo (R\$)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% m/m</b>	-1	20			0,040
	0	18	1,84	1,10	0,036
	1	15			0,030

[a] cotação realizada dia 02/07/2015 com a empresa Reação Química Comercial LTDA para compras acima de 1000 Kg.

Fonte: próprio autor.

A Tabela 77 apresenta o custo de cada experimento considerando o consumo de energia e o consumo de reagentes realizado para o tratamento de 3 litros de chorume.

Tabela 77 – Comparativo entre os custos de energia, reagente e total dos planejamentos de borra em pó sulfúrica (S) e clorídrica (C) com as respectivas reduções percentuais de COT.

Fatores			Energia <sup>[a]</sup>	Ensaio	Reagentes	Total	Red.	Ensaio	Reagentes	Total	Red.
A	B	C	(R\$/3L)		(R\$/3L)	(R\$/3L)	(%)		(R\$/3L)	(R\$/3L)	(%)
1	1	1	0,234	1S	0,070	0,304	59,09	1C	0,066	0,300	65,52
-1	1	-1	0,101	2S	0,050	0,151	46,02	2C	0,048	0,149	56,10
-1	1	1	0,167	3S	0,050	0,217	56,97	3C	0,048	0,215	60,12
1	-1	1	0,234	4S	0,080	0,314	49,72	4C	0,076	0,310	49,01
-1	-1	1	0,234	5S	0,060	0,294	47,04	5C	0,058	0,292	52,31
-1	-1	-1	0,101	6S	0,060	0,161	46,98	6C	0,058	0,159	47,81
1	-1	-1	0,101	7S	0,080	0,181	49,87	7C	0,076	0,177	51,77
0	0	0	0,167	8S	0,066	0,233	41,45	8C	0,063	0,230	58,45
1	1	-1	0,101	9S	0,070	0,171	48,20	9C	0,066	0,167	64,85

Fator A – concentração de borra em pó; Fator B – pH do meio reacional; Fator C – tempo da reação; [a] 1 kWh = 0,43341 R\$ (ANEEL).

Fonte: próprio autor.

As informações da Tabela 77 apresentam uma significativa relação custo-benefício para o tratamento, com ambas as borras em pó. Os melhores experimentos apresentaram um custo de R\$ 0,304 (1S) e R\$ 0,300 (1C) para 3 L de chorume, o que significa que o preço por metro cúbico custaria: R\$ 101,27 (1S) e R\$ 100,08 (1C). Tais valores aparentam ser elevados, porém as informações revelam que a energia representa em média 70% do custo do processo, se considerar apenas o custo total do consumo de reagentes o metro cúbico custaria: R\$ 23,27 (1S) e R\$ 22,08 (1C).

Isso acontece porque os equipamentos utilizados para os ensaios em bancada apresentam um alto consumo de energia para uma pequena quantidade a ser tratada e a bomba de ar utilizada não possui a melhor eficiência, pois não injeta apenas oxigênio ao ozonizador. Diferentemente da indústria onde existem pré-concentradores de oxigênio atmosférico e equipamentos de alta eficiência, podendo apresentar até sistema de captação de energia solar, para redução dos custos de energia. A Tabela 78 apresenta algumas especificações de ozonizadores industriais que apresentam o *Pressure Swing Adsorption* (PSA), equipamento que tem como função secar o ar atmosférico (para remoção da umidade) e concentrador de oxigênio (O3R, c2015).

Tabela 78 – Especificações de ozonizadores industriais.

Modelo	O <sub>3</sub> (g h <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> (mg min <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> (g m <sup>-3</sup> )	Alimentação de oxigênio	Potência (W)	Consumo <sup>[1]</sup> (kWh)
IDP-05	5	83,3	80	PSA O <sub>2</sub> a 90%	700	1,05
IDP-10	10	166,7	80	PSA O <sub>2</sub> a 90%	800	1,20
IDP-15	15	250,0	80	PSA O <sub>2</sub> a 90%	900	1,35
IDP-20	20	333,3	80	PSA O <sub>2</sub> a 90%	1000	1,50
IDP-25	25	416,7	80	PSA O <sub>2</sub> a 90%	1200	1,80
IDP-30	30	500,0	100	PSA O <sub>2</sub> a 90%	2000	3,00
IDP-40	40	666,7	100	PSA O <sub>2</sub> a 90%	2000	3,00
IDP-50	50	833,3	100	PSA O <sub>2</sub> a 90%	2000	3,00

PSA – *Pressure Swing Adsorption* corresponde ao secador e concentrador de oxigênio atmosférico; [1] consumo considerado para 90 minutos de operação que corresponde aos melhores experimentos de tratamento com borra em pó sulfúrica (1S) e clorídrica (1C).

Fonte: elaborada a partir de O3R (c2015).

Nota-se que a eficiência dos equipamentos da Tabela 78 é muito elevada se comparado ao ozonizador de bancada alimentado com bomba compressora (oxigênio atmosférico) que com potência de 87 W produz 2,716 mg min<sup>-1</sup> de ozônio para 3 litros de efluente, com um consumo de 0,461 kWh para 90 minutos de tratamento. Apesar da potência ser maior com um consumo de 1,05 até 3,00 kWh, o qual corresponde a 2,3 a 6,5 vezes maior que o de bancada, a relação entre o consumo por quantidade a ser tratada é muito alta.

Além disso, o preço da energia na indústria é menor do que o residencial. De 2008 a 2014, em média a tarifa industrial correspondeu a 77,48% do valor residencial, o que equivale a 22,15% de desconto. A Tabela 79 apresenta as tarifas médias por classe de consumo de 2008 a 2014.

Tabela 79 – Tarifas médias da energia por classe de consumo de 2008 a 2014.

Classe de consumo	Tarifas médias (R\$/MWh)						
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Residencial	282,02	293,48	300,14	324,07	333,47	285,24	361,74
Industrial	216,41	230,31	236,58	218,11	262,32	223,19	304,45
Comercial	273,26	281,96	286,97	286,40	309,80	269,85	346,72
Rural	178,95	189,48	198,22	202,29	220,25	167,62	248,99
Poder Público	296,09	308,11	311,51	315,16	336,51	285,24	361,74
Iluminação Pública	158,66	163,66	166,79	172,24	182,53	161,27	208,87
Serviço Público	195,07	204,58	207,13	194,94	221,52	200,56	273,06
Consumo Próprio	276,33	296,14	305,04	306,09	323,87	282,80	360,70

Fonte: EPE (2013); EPE (2014); EPE (2015).

De acordo com a Tabela 79, nota-se que em 2011 a tarifa industrial era 32,37% mais barata do que a residencial, já em 2014 isso diminuiu para 15,84%. Tal oscilação no preço da energia é comum, pois é influenciada por diversos fatores políticos, econômicos e/ou operacionais do sistema de geração de energia.

Outro fator relevante é que, normalmente, as indústrias operam com sistema de alta tensão, pois isso gera maior economia, uma vez que há menor consumo de energia (kWh). A Tabela 80 apresenta as tarifas médias por tensão de fornecimento de 2008 a 2013.

Tabela 80 – Tarifas médias da energia por tensão de fornecimento de 2008 a 2013.

Tensão de fornecimento	Tarifas médias (R\$/MWh)					
	2008	2009	2010	2011	2012	2013
A1 (230 kV ou mais)	140,87	149,69	145,30	153,04	162,65	142,94
A2 (88 a 138 kV)	184,70	193,18	202,50	208,24	219,24	164,60
A3 (69 kV)	182,15	191,50	201,06	215,25	225,77	163,67
A3a (30 a 44 kV)	185,65	195,03	201,24	214,69	225,52	201,98
A4 (2,3 a 25 kV)	220,30	236,25	243,80	251,29	261,95	230,04
AS (Subterrâneo)	265,18	268,96	275,88	271,98	286,26	266,29
BT (Baixa Tensão)	272,02	281,55	292,31	300,82	316,11	272,38

Fonte: EPE (2013); EPE (2014).

De 2008 a 2013, conforme dados da Tabela 80, a alta tensão da categoria A4 apresenta em média uma tarifa com 16,81% de desconto em relação ao sistema de baixa tensão. Enquanto que para a mais alta tensão (categoria A1) em média um desconto de 48,42% na tarifa relativa a baixa tensão.

As análises das Tabelas 79 e 80 comprovam que de fato o preço da energia na indústria é mais barato, o que reduz consideravelmente o preço de bancada. Além disso, este trabalho não apresenta o custo para a disposição adequada da borra de fosfato, uma vez que foi doada para a realização desse projeto.

O processo de fosfatização é amplamente empregado no mercado nacional e internacional, nas indústrias automotivas, de eletrodomésticos e de deformação a frio, portanto a geração desse resíduo é ampla. Somente na empresa que concedeu o rejeito de borra de fosfato para a execução desse trabalho, são



gerados por semana 8 tambores de 200 L, o que corresponde a 6,4 m<sup>3</sup> por mês de resíduo gerado. Este que não apresenta nenhum tipo de reaproveitando é pago para ser aterrado, no valor de R\$ 70 por tonelada, sendo que por mês são destinados de 20 a 30 toneladas desse rejeito de interesse com potencial ao reuso.

Tais informações apenas complementam que o reuso desse rejeito no processo de tratamento por ozonização catalítica e no tratamento de estruvita apresenta um bom custo-benefício, ao realizar o tratamento de dois passivos ambientais e minimizar impactos ambientais antropogênicos. A falta de ácido fosfórico, marcada pela alta importação, provoca o aumento do custo desse insumo, o qual comprova a necessidade de reaproveitar tal rejeito. O cenário de falta de tal insumo deve-se ao fato da produção de fertilizantes usar 90% do ácido fosfórico produzido, com os 10% restantes destinados para alimentação animal e humana. Mas também estão previstas altas semelhantes para os fertilizantes à base de fósforo (CNA, 2008).

Embora o Brasil seja o 4<sup>o</sup> maior consumidor global de fertilizantes – compostos pelos nutrientes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) – e que corresponde apenas a 6% do consumo mundial. Enquanto que a China, Índia e Estados Unidos totalizam mais de 60% das vendas totais (REVISTA PLANTAR, 2014). Em 2014, o Brasil consumiu cerca de 32 milhões de toneladas de fertilizantes por ano, das quais 75% foram importados, de acordo com a média dos últimos cinco anos, enquanto os demais 25% foram de produção nacional, o qual representou cerca de 10 milhões de toneladas, de acordo com dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda) (EBC, 2014).

Isso acontece porque o Brasil, apesar de possuir reservas de 261,6 milhões de toneladas (pequenas se comparadas às 21 bilhões de toneladas do Marrocos), a maior parte das rochas brasileiras contém baixa concentração de fósforo, 3% contra 30% da marroquina, o qual inviabiliza sua extração devido aos investimentos necessários (CNA, 2008).

Caso não haja mais investimentos para desenvolver, incentivar e valorizar os processos de mineração e fabricação de fertilizantes no Brasil, a importação tende a aumentar, uma vez que o consumo mundial por ano representa em

média um crescimento de 2%, enquanto em nosso país aumenta 4% (EBC, 2014).

#### 5.10.4 Estruvita

O custo de solução alcalina de fosfato (pH 12) consumido para os experimentos para a precipitação da estruvita no efluentes tratados (40 mL) estão na Tabela 81. Para os experimentos sem ajuste prévio de pH a 9 houve um consumo de 2 mL da solução de cloreto de magnésio ( $202 \text{ g L}^{-1}$ ), o que corresponde a 0,404 g. Enquanto para os experimentos com ajuste prévio de pH 9 foram usados apenas 1,6 mL de cloreto de magnésio, o que corresponde a 0,323 g.

Tabela 81 – Custo da solução alcalina dos experimentos realizado em 40 mL de chorume tratado sem e com ajuste prévio de pH 9 para precipitação da estruvita

Produto	Ensaio	Preço (R\$/L)	Densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ )	Volume (mL)	Massa (g)	Custo (R\$)
<b>Solução alcalina de fosfato (S)</b>	3ES	0,70	–	13,40	–	0,0056
	1ESA			10,70	–	0,0045
<b>Solução alcalina de fosfato (C)</b>	1EC	0,64	–	16,60	–	0,0071
	3ECA			13,30	–	0,0057
<b>Cloreto de magnésio</b>	3ES / 1EC	5,73 <sup>[1]</sup>	1,32	–	0,404	0,0031
	1ESA / 3ECA			–	0,323	0,0024
<b>NaOH 50% m/m</b>		1,50 <sup>[2]</sup>	1,52	0,20	–	0,0005

[1] cotação realizada dia 02/08/2015 com a empresa Produquímica Indústria e Comércio S/A para compras de 25 L; [2] cotação realizada dia 02/07/2015 com a empresa Reação Química Comercial LTDA para compras acima de 1000 Kg.

Fonte: próprio autor.

A placa de agitação magnética possui 50 W, o qual consome 0,0083 kWh para 10 minutos e 0,0167 kWh para 20 minutos de operação. A Tabela 82 apresenta o custo dos melhores experimentos para 40 mL de efluente tratado.

Tabela 82 – Experimentos para investigação de formação da estruvita nos efluentes tratados

Ensaio	Tempo (min)	Custo de Reagente (R\$/40 mL)	Custo de Energia <sup>[a]</sup> (R\$/40 mL)	Custo Total (R\$/40 mL)	Red. N-NH <sub>3</sub> (%)
<b>3ES</b>	10	0,0091	0,0036	0,0095	80,00
<b>1EC</b>	20	0,0106	0,0072	0,0116	76,18
<b>1ESA</b>	20	0,0074	0,0072	0,0084	96,14
<b>3ECA</b>	10	0,0086	0,0036	0,0090	94,71

[a] 1 kWh = 0,43341 R\$ (ANEEL).

Fonte: próprio autor.

De acordo com a Tabela 82, para o tratamento de 1 L de chorume seria necessário um custo equivalente a R\$ 0,318 (3ES), R\$ 0,446 (1EC), R\$ 0,365 (1ESA) e R\$ 0,305 (3ECA). O preço da energia na indústria é mais eficiente, conforme já mencionado na análise do processo de ozonização catalítica, portanto ao comparar apenas o custo dos reagentes, temos que o preço por metro cúbico custaria: R\$ 228,49 (3ES), R\$ 266,24 (1EC), R\$ 184,83 (1ESA) e R\$ 215,45 (1ECA).

Além disso, vale ressaltar que o preço calculado aqui não compreende o custo que a empresa pagaria para a destinação final adequada do resíduo, ou seja, a conversão do rejeito nos dois produtos (em pó e líquido). O que também reduziria consideravelmente a relação do custo. Os experimentos com prévio ajuste de pH apresentam maiores reduções devido a menores concentrações de espécies no meio (tais como Fe), o que favorece a interação reacional entre magnésio, fosfato e amônio.

### 5.11 Cálculo do balanço de massa e energia

A Tabela 83 apresenta uma projeção dos consumos e custos calculados para o metro cúbico do tratamento de ozonização catalítica do chorume. Para isso o cálculo do custo de energia foi considerado que a tarifa média de 77,48% do preço residencial, conforme dados de 2008 a 2014 apresentados anteriormente. Além disso, o tratamento físico-químico apresentado corresponde ao processo para remoção dos catalisadores do processo oxidativo avançado.

Tabela 83 – Custo para o tratamento de ozonização catalítica de 1 metro cúbico de chorume.

Componentes	Processo Oxidativo Avançado		Físico-Químico <sup>[a]</sup>	
	1S	1C	1S	1C
	Sulfúrico	Clorídrico	Sulfúrico	Clorídrico
Chorume (m <sup>3</sup> )	1,00	1,00	1,00	1,00
Borra em pó (kg)	4,20	4,77	–	–
Ácido sulfúrico (L)	5,00	5,00	–	–
Hidróxido de Sódio (L)	–	–	3,75	3,75
Energia Elétrica (kWh)	1,50	1,50	–	–
Custo Reagente (R\$)	23,27	22,08	8,84	8,84
Custo Energia <sup>[b]</sup> (R\$)	0,50	0,50	–	–
<b>Custo Total (R\$)</b>	<b>23,77</b>	<b>22,58</b>	<b>8,84</b>	<b>8,84</b>

1S – melhor experimento de chorume tratado com borra em pó sulfúrica; 1C – melhor experimento de chorume tratado com borra em pó clorídrica; [a] tratamento físico-químico realizado após o processo oxidativo avançado para remoção dos catalisadores metálicos do efluente; [b] tarifa industrial considerado um valor médio equivalente de 77,48% do custo residencial de 1 kWh = 0,43341 R\$ (ANEEL) x 0,7748 = 0,33851 R\$.

Fonte: próprio autor.

A partir da Tabela 83 verifica-se que de fato a energia no processo industrial corresponde a uma parcela muito pequena do volume a ser tratado.

A Tabela 84 apresenta uma projeção dos consumos e custos calculados para o metro cúbico da precipitação da estruvita do chorume tratado da Tabela 83 (1S e 1C). A tarifa industrial considerada foi a mesma de 77,48% da residencial. Além disso, o tratamento físico-químico apresentado corresponde ao processo para remoção dos catalisadores do processo oxidativo avançado.

Tabela 84 – Custo para a precipitação da estruvita para 1 metro cúbico de chorume tratado.

Componente	Sem Físico-Químico <sup>[a]</sup>		Com Físico-Químico <sup>[a]</sup>	
	Precipitação da Estruvita		Precipitação da Estruvita	
	3ES	1EC	1ESA	3ECA
	Sulfúrico	Clorídrico	Sulfúrico	Clorídrico
Chorume Tratado (m <sup>3</sup> )	1,00	1,00	1,00	1,00
Hidróxido de Sódio (L)	3,50	3,50	3,50	3,50
Solução Alcalina de Fosfato (L)	335,00	415,00	267,50	332,50
Cloreto de Magnésio (kg)	10,10	10,10	8,08	8,08
Precipitado (kg)	47,50	40,00	43,27	32,50
Energia Elétrica (kWh)	0,08	0,17	0,17	0,08
Custo Físico-Químico (R\$)	–	–	8,84	8,84
Custo Reagente (R\$)	228,49	266,24	184,83	215,45
Custo Energia <sup>[a]</sup> (R\$)	0,03	0,06	0,06	0,03
<b>Custo Total (R\$)</b>	<b>228,52</b>	<b>266,30</b>	<b>184,89</b>	<b>215,48</b>

[a] tratamento físico-químico realizado após o processo oxidativo avançado para remoção dos catalisadores metálicos do efluente; [b] tarifa industrial considerado um valor médio equivalente de 77,48% do custo residencial de 1 kWh = 0,43341 R\$ (ANEEL) x 0,7748 = 0,33851 R\$.

Fonte: próprio autor.

A Tabela 84 demonstra que o custo da energia não é significativo no processo. Além disso, a precipitação da estrutiva com ajuste prévio de pH, apresenta um melhor custo-benefício com uma remoção total de 97,11% para o 1S (experimento 1ESA) e 95,81% para o 1C (experimento 3ECA) em relação ao processo sem ajuste prévio com remoção de apenas 80,00% para o tratado 1S (experimento 3ES) e de 76,18% para o 1C (experimento 1EC).

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como intuito fazer o reuso do rejeito industrial de borra de fosfato, proveniente dos processos de fosfatização de chapas metálicas, como reagente do processo oxidativo avançado (POA) na ozonização catalítica. Tal rejeito apresenta espécies metálicas de interesse para os processos oxidativos, tais como ferro, zinco e manganês. Primeiramente, a ideia era utilizar tal rejeito como reagente direto, porém, devido a elevada concentração de fósforo (possivelmente na forma de fosfato) inviabilizou o processo, cuja degradações obtiveram média de 15% de COT.

Uma investigação a partir de reagentes analíticos, comprovou que o fosfato representa uma interferência média de 42% ao processo oxidativo, pois este ânion atua como um sequestrante de radical hidroxila, o que prejudica o processo. Na tentativa de minimizar tal interferência, foi desenvolvida uma metodologia para separar o ânion fosfato dos íons metálicos. Assim, a partir do rejeito de borra industrial de fosfato foi possível obter dois produtos distintos (borra em pó e solução alcalina de fosfato) e a avaliação foi desenvolvida em dois processos diferente (ácido sulfúrico e ácido clorídrico). O processo sulfúrico apresentou um custo de R\$ 3,13 por quilo de borra em pó e R\$ 0,42 por litro de solução alcalina de fosfato, enquanto o processo clorídrico um custo de R\$ 2,51 por quilo de borra em pó e R\$ 0,43 por litro de solução alcalina de fosfato.

Ao aplicar a metodologia de separação proposta, as borras em pó produzidas foram empregadas como reagentes catalíticos do processo de ozonização em um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central em triplicata. Durante 90 minutos, em pH 4, com  $4,2 \text{ g L}^{-1}$  de borra em pó sulfúrica foi possível obter uma redução de 59,09% de COT, cujo modelo matemático ajustado obteve 97,98%, por um custo de R\$ 0,101 por litro de chorume. Enquanto que durante 90 minutos, em pH 4 com  $4,75 \text{ g L}^{-1}$  de borra clorídrica obteve-se uma redução de 65,52% de COT, cujo modelo matemático ajustado obteve 97,54%, por um custo de R\$ 0,100 por litro de chorume.

Apesar do considerável resultado obtido em ambos, a borra em pó clorídrica apresenta melhor desempenho e custo-benefício, porém a presença de cloretos e sódio geram interferências em algumas análises tais como DQO. Além disso, um

teste em DBO manométrico comprovou que ambos os tratados estão cerca de 17 vezes mais biodegradáveis do que o chorume e que apesar do alto teor de sais (cloretos, sulfatos e sódio) a atividade dos micro-organismos não foi comprometida.

Para a remoção da amônia por precipitação química (estruvita) foi avaliado com e sem ajuste de pH 9 (físico-químico) para remoção do ferro. Nesta avaliação, observou-se que as maiores reduções de amônia ocorreram em pH 12, diferentemente da literatura (pH 9,5). Notou-se também que os experimentos sem o tratamento físico-químico obtiveram menores reduções percentuais, isso porque a presença do ferro no meio, influencia na reação de precipitação entre o magnésio, amônia e fosfato.

As reduções de nitrogênio amoniacal para as reações empregando solução alcalina de fosfato sulfúrica em pH 12 durante 10 minutos foi de 80,00% e 20 minutos de 96,74% (físico-químico), a um custo de R\$ 0,318 e R\$ 0,365 por litro de chorume, respectivamente. Enquanto as reduções empregando solução alcalina de fosfato clorídrica em pH 12 durante 20 minutos foi de 76,14% e 10 minutos de 94,71% (físico-químico), a um custo de R\$ 0,446 e R\$ 0,305 por litro de chorume, respectivamente. O processo combinado (físico-químico prévio e precipitação de estruvita) apresentou uma remoção de nitrogênio amoniacal total de 97,11% para o processo empregando os reagentes sulfúricos e 95,81% para os clorídricos, a um custo de R\$ 0,366 e R\$ 0,306 por litro de chorume tratado.

Tais resultados confirmam o uso potencial desse rejeito no processo de tratamento por ozonização catalítica e no tratamento de estruvita, na qual apresenta um bom custo-benefício, ao realizar o tratamento de dois passivos ambientais e minimizar impactos ambientais antropogênicos, além da possível geração de produtos de primária linhagem e/ou reuso.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Otimização da quantidade de ácido e tempo durante a etapa de digestão da borra de fosfato;
- Otimizar os níveis da concentração de borra em pó no processo de ozonização catalítica do chorume;
- Otimizar as condições de tempo para precipitação da estruvita, considerando com e sem físico-químico no chorume tratado;
- Fazer o *scale up*;
- Avaliar o controle e automação do processo.



## REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 – Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2011**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2011.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2014.

\_\_\_\_\_. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil em 2012**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2014.

\_\_\_\_\_. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2013**. São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

\_\_\_\_\_. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2015.

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; GARCÍA-LOPEZ, E.; LODDO, V.; MARCÍ, G.; PALMISANO, L. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> by photo-catalysis and ozonation. **Catalysis Today**, v. 612, p. 107-108, 2005.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, R.M; ROSA, M. A. Tratamento de Efluentes Industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 8, p. 818-824, 2004

AMARAL, M. C. S. **Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos**. 2007. 270 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ANDRADE, S. M. A. **Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação-floculação dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia-MG**. 2002. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.

ANDREOTTOLA, G.; CANNAS, P. Chemical and biological characteristics of landfill leachate, 1992. In: CHRISTENSEN, T.; COSSU, R.; STEGMANN, R. **Landfilling of Waste: Leachate**. Great Britain. Chapman & Hall, 1992, p. 65-88.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n.1, p. 51-59, 1999.

APHA; AWWA; WPFC. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2005.

ARSLAN, I; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. Advanced treatment of dyehouse effluents by Fe(II) and Mn(II)-catalyzed ozonation and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 1-2, p. 13-18, 2000.

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

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. São Paulo: Blücher, 2001. 308 p.

BARROS, K. K.; FLORÊNCIO, L.; MORAIS, J. C.; GAVAZZA, S.; KATO, M. T. Avaliação da qualidade do lodo e do desempenho de sistemas de lodos ativados por aeração prolongada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., ABES, 2 a 7 de setembro de 2007. Belo Horizonte.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L. A.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills: chemical analysis and toxicity tests. **Water Research**, v. 38, p. 3845–3858, 2004.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F.J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 3, p. 221-231, 2002.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 313 de 29 de outubro de 2002. Revoga a Resolução CONAMA nº 6/88. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 nov.2002.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

\_\_\_\_\_. Lei Federal n.º 11.445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento. **Diário Oficial da União**, Brasília, 08 jan. 2007.

\_\_\_\_\_. Lei Federal n.º 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos; altera a Lei n.º 9.605, de 12 de fevereiro de 1989; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 3 ago. 2010.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. **Planos de gestão de resíduos sólidos – manual de orientação**: apoiando a implementação da política nacional de resíduos sólidos do nacional ao local. Brasília: MMA, 2012.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: Editora EESC/USP, 1999. 120 p.

BIDONE, R. F. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

BOOTHE, D. D. H.; SMITH, M. C.; GATTIE, D. K.; DAS, K. C. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. **Advances in Environmental Research**. v. 5, p. 285-294, 2001.

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

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-fenton**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.

CARROCCI, J. S. **Aplicação de catálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico**. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, 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.

CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; VON SPERLING, M.; LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. **Pós-tratamento de efluentes em reatores anaeróbios por lagoas de polimento**. Belo Horizonte: PROSAB, 2001, v. 2, p. 105-170.

ÇEÇEN, F.; GÜRSOY, G. Characterization of landfill leachates and studies on heavy metal removal. **Journal Environmental Monitoring**, v. 2, p. 436-442, 2002.

CHAN, G. Y. S.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**, v. 118, p. 393-399, 2002.

CHEN, J.P.; WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 334-342, 2004.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**, v. 32, n. 1, p. 125-135, 1998.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v.16, p. 659-718, 2001.

CLEMENT, B.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D-D. Estimation of the hazard of landfill leachates through toxicity testing of leachates. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2783-2796, 1997.

CAN. CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL. **Camex inclui fosfato bicálcico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico na lista de exceção da TEC**. 2008. Disponível em: <<http://www.canaldoprodutor.com.br/comunicacao/noticias/camex-inclui-fosfato-bicalcico-acido-fosforico-e-acido-sulfurico-na-lista-de-ex>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

COLLINS, G.; FOY, C.; McHUGH, S.; MAHONY, T.; O'FLAHERTY, V. Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15-18 °C. **Water Research**, v. 39, p. 1614-1620, 2005.

CETESB. COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Regulamento da **Lei Estadual 997** de 31 de maio de 1976. São Paulo: CETESB, 1976. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec\\_8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec_8468.pdf)>. Acesso em: 24 fev. 2014.

CONTRERA, R. C. **Estudo da tratabilidade de lixiviados de aterros sanitário em sistema de reatores anaeróbio e aeróbio operados em bateladas sequenciais e em um filtro biológico anaeróbio contínuo de fluxo ascendente**. 2008. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2. ed. São Paulo: CEMPRE, 2000.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, A. Treatment of landfill leachate by fenton process – a review. **Water Research**, v. 40, p. 3683-3694, 2006.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, v. 5).

DIAMADOPOULOS, E. Characterization and treatment of recirculationstabilized leachate. **Water Research**, v. 28, p. 2439-2445, 1994.

DÍAS-DÍEZ, M.A.; GOMEZ-SERRAN, V.; FERNANDEZ-GONZALEZ, C.; CUERDACORREA, E. M.; MÁRCIA-GARCIA, A. Porous texture of activated

carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. **Applied Surface Science**, v. 238, n. 1-4, p. 309-313, 2004.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. La Plata: Rede CYTED, 2001.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, p. 3925-3940, 2002.

DUARTE, A. K. **Encapsulamento cerâmico de resíduos de materiais refratários**. 2005. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2005.

EBC. Empresa Brasil de Comunicação S/A. **Brasil pode aumentar dependência de importação de fertilizantes, diz Embrapa**. 2014. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/pesquisa-e-inovacao/noticia/2014-10/reducao-da-importacao-de-fertilizantes-requer-novos>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

EHRIG, H. J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53-68, 1983.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário estatístico de energia elétrica 2013**. Rio de Janeiro: EPE, 2013.

\_\_\_\_\_. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário estatístico de energia elétrica 2014**. Rio de Janeiro: EPE, 2014.

\_\_\_\_\_. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário estatístico de energia elétrica 2015**. Rio de Janeiro: EPE, 2015.

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

FLERCK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia em

Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FEAM. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Reabilitação de áreas degradadas por resíduos sólidos**. Fundação Israel Pinheiro. Belo Horizonte: FEAM, 2010

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GIFFONIA, P. O., LANGE, L. C., Utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.10, n. 2, p.128-136, 2005.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia / Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2003. 94 p. (Série manual de construção em aço).

GIORDANO, G., BARBOSA FILHO, O., CARVALHO, R. J. Método de análise orgânica por GC/MS para os chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande, Brasil, **Anais...**

GOMES, L. P. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterro sanitário para as condições brasileiras**. PROSAB – Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water**. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

GOTVAJN, A. Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p.1446-1456, 2009.

HERMOSILLA, D; CORTIJO, M; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

HINSHAW, F. D.; TRENHOLM, A. R. Hazardous waste incineration emission in perspective. **Waste Management**, v. 21, p. 471, 2001.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 1, p. 11-18, 1999.

HU, C.; YU, J. C.; HAO, Z; WONG, P. K. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 35-47, 2003.

HUG, S. J.; SULZBERGER, B. In-situ fourier-transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO<sub>2</sub> in the aqueous-phase. **Langmuir**, v. 10, p. 3587, 1994.

IBAM. INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. **Gestão integrada de resíduos sólidos**: manual gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico (PNSB)**: 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. 222 p.

JIN, R.; YANG, G.; YU, J.; ZHENG, P. The inhibition of anammox process: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 67-79, 2012.

KASPRZYK-HORDERN, B; ZIÓTEK, M; NAWROCKI, J. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 46, p. 639, 2003.

KIM, D.; RYU, H. D.; KIM, M. S.; KIM, J.; LEE, Sang. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 81-85, 2007.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KOCHANY J.; KOCHANY, E. L. Humic substances in bioremediation of industrial wastewater – mitigation of inhibition of activated sludge caused by phenol and formaldehyde. **Journal Environment Science Health**, v. A43, p. 619-626, 2008.

KOERNER, R. M.; SOONG, T. Y. Leachate in landfills: the stability issues. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 18, p. 293-309, 2000.



KOH, O.; CHEN-HAMACHER, X.; HICKE, K.; THIERMANN, W. Leachate treatment by the combination of photochemical oxidation with biological process. **Journal of Photochemical Photobiology**, v. 162, p. 261-271, 2004.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 80-100, 2006.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste management and environmental resources management**. 2nd ed. Singapore: McGraw-Hill, 2001. 1202 p.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M.C.S.; JUNIOR, W. R. M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 175-183, 2006.

LEGUBE, B; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, n. 53, p. 61, 1999.

LI, X. Z.; ZHAO, Q.L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen as pretreatment. **Chemosphere**, v. 44, n. 1, p. 37-43, 2001.

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.

LIN, J; KAWAI, A; NAKAJIMA, T. Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 157-165, 2002.

LOIKIDOU, M.; VITHOULKAS, N.; KAPETANIOS, E. Physico-chemical treatment of leachate from landfill. **Journal Environment Science Health**, v. A27, p. 1059-1066, 1992.

LOURES, C. C. A. **Estudo da aplicação de UV/Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) no tratamento de efluentes de laticínio**. 2011. 209 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

LUA, A.C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p. 594-601, 2004.

LYUBCHIK, S.I.; LYUBCHIK, A. I.; GLUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, n. 1-3, p. 151-158, 2004.

MA, J.; GRAHAM, J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. **Water Research**, v. 33, p. 785-793, 1999.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MALATO S.; BLANCO J.; FERNANDEZ-ALBA A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. **Chemosphere**, 2002.

MÁXIMO, V. A. Tratamento por coagulação-floculação dos lixiviados gerados no aterro sanitário da Região Metropolitana de Florianópolis. **Química Nova**, p. 8-27, 2007.

MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 512 p.

MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MIZUTA, E. Como é construído um aterro sanitário? **Revista Mundo Estranho**, n. 61, mar. 2007.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORAVIA, W. G. **Estudo de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Programa de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MOREIRA, F. A. **Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita.** 2009. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

MOZA, P. N.; HUSTERT, K.; FEITCH, E.; KETTRUP, A. Comparative rates of photolysis of triadimefon in aqueous solution in the presence of humic and fulvic acid. **Chemosphere**, v. 31, n. 4, p. 605-610, 1995.

NAGALI, A. **Diagnóstico e avaliação dos impactos ambientais de aterros de disposição de resíduos no estado do Paraná** – Estudo de caso dos municípios de Jacarezinho e Barra do Jacaré. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidat ion as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33-50, 2003.

NI, C. H.; CHEN, J. N. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst. **Water Science and Technology**, v. 43, p. 213, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

O3R. **Catálogo industrial.** C2015. Disponível em: <<http://www.o3r.com.br/catalogo-industrial.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

OBLADEN, N. L. **Aterro sanitário para resíduos sólidos urbanos. Programa de treinamento novas tendências profissionais.** Curitiba: FEAPAR, 2004. Apostila.

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.

OMENA, S. P. F. **Remoção de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado sob condições desnitrificantes**. 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PAINTER, H. A. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. **Water Research**, v. 4, p. 393-450, 1970.

PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASAQUILLO, I.; THAMPI, K. R. Photocatalytic Degradation of Atrazine Using Suspended and Supported TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 2, p. 107-116, 2004.

PARSONS, S. **Advanced oxidation process for water treatment**. 2nd ed. London, UK: IWA Publishing, 2005.

PEDROSO, M. A. R. **Análise do desempenho ambiental de 5 aterros de resíduos não perigosos abrangidos pelo regime PCIP**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

PEREIRA, A. D. **Caracterização microbiana e avaliação do efeito do fenol em um reator em batelada sequencial com atividade anammox**. 2013. 146 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (CT/UFSC), Florianópolis, 2003.

PIERA, E.; CALPE, J. C.; BRILLAS, E.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, p. 169, 2000.

PINES, D.S., RECKHOW, D.A. Effect of dissolved Co(II) on the ozonation of oxalic acid. **Environmental Scientific Technology**, v. 36 n. 19, p. 4046-4051, 2002.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. Environmental Protection Agency Report N° EPA/600/2-86/073, Cincinnati, Ohio, EUA: EPA, 1986.

QASIM, S. R.; CHIANG, W. **Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment**. Lancaster: Technomic, 1994. 339 p.

REGO, D. R.; NASCIMENTO, F. C.; AVERNA, F. R. J.; IDA, H. **Lixão de Franco da Rocha: uma reflexão a respeito dos impactos e aspectos ambientais gerados**. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Saúde Pública da USP, 2002.

REVISTA PLANTAR. **Vendas esfriam e preços de fertilizantes vão subir, aponta indústria**. 2014. Disponível em: <<http://www.revistaplantar.com.br/vendas-esfriam-e-precos-de-fertilizantes-vaio-subir-aponta-industria/>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SAM, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B87, p. 259-271, 2001.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5th ed. New York: McGraw Hill, 2003.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – AIDIS, 27., 2000, Porto Alegre, **Anais**.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Rio de Janeiro, 2002, 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA FILHO, P. A. **Diagnóstico operacional de lagoas de estabilização**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SOUTO, G. D'A. B. **Lixiviado de aterros sanitários** – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). 2009. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. 2nd ed. San Diego, California: Academic Press, 2003. 352 p.

SPINKS, J.W.T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3rd ed. John Wiley & Sons: Nova York, 1990.

STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, N. J. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, v. 35, p. 4191-4199, 2001.

TAKEUTI, M. R. S. **Avaliação de desempenho de uma estação de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização com chicanas**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Waste engineering**. New York: McGraw Hill, 2003. 1334 p.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. 23 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

TOH, S. K.; WEBB, R. I.; ASHBOLT, N. J. Enrichment of autotrophic anaerobic ammonium oxidizing consortia from various wastewaters. **Microbial Ecology**, v. 43, p. 154-167, 2002.

TONG, S. P.; LIU, W. P.; LENG, W. H.; ZHANG, Q. Q. Characteristics of MnO<sub>2</sub> catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1359-1364, 2003.

VILAR, J. P. V.; MOREIRA J. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Solar photo-Fenton as a peroxidation step for biological treatment of landfill leachate in a plot with CPCs **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 228-234, 2011.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 4. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

VON GURTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I – Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 243 p.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY, T. H.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons: 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, n. 1-3, p. 153-163, 2003.

ZACHAROF, A. I.; BUTLER A. P. Stochastic modelling of landfill leachate and biogas production incorporating waste heterogeneity and data uncertainty. **Waste Management**, v. 24, n. 5, p. 453-462, 2004.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Paulo: Rima, 2006.

ZIYANG, L.; YOUCAI, Z.; TAO, Y.; YU, 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**, v. 407, p. 3385-3391, 2009.

ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of fenton process for the treatment for landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 16-174, 2005.

ZHANG, T.; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 911-915, 2009.

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

WANG, Z. P.; ZHANG, Z.; LIN, Y. J.; DENG, N. S.; TAO, T.; ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, p. 153-159, 2002.

WANG, K.; ZHANG, J.; LOU, L.; YANG, S.; CHEN, Y. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO particles: The influence of inorganic anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, p. 201-207, 2004.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. Removal of humic substances from landfill leachate by fenton oxidation and coagulation. **Process Safety Environment Protection**, v. 88, n. 4, p. 276–284, 2010.



**ANEXO A**  
**ARTIGO 18 CETESB**

Artigo 18 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam às seguintes condições:

- I - pH entre 5,0 e 9,0;
- II - temperatura inferior a 40°C;
- III - materiais sedimentáveis até 1,0 ml/L, em teste de uma hora em "cone imhoff";
- IV - substâncias solúveis em hexana até 100 mg/L;
- V - DBO 5 dias, 20°C no máximo de 60 mg/L.

Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20°C do despejo em no mínimo 80%;

VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:

- a) Arsênico - 0,2 mg/L;
- b) Bário - 5,0 mg/L;
- c) Boro - 5,0 mg/L;
- d) Cádmio - 0,2 mg/L;
- e) Chumbo - 0,5 mg/L;
- f) Cianeto - 0,2 mg/L;
- g) Cobre - 1,0 mg/L;
- h) Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;
- i) Cromo total - 5,0 mg/L;
- j) Estanho - 4,0 mg/L;
- k) Fenol - 0,5 mg/L;
- l) Ferro Solúvel - (Fe<sup>2+</sup>) - 15,0 mg/L;
- m) Fluoretos - 10,0 mg/L;
- n) Manganês solúvel - (Mn<sup>2+</sup>) - 1,0 mg/L;
- o) Mercúrio - 0,01 mg/L;
- p) Níquel - 2,0 mg/L;
- q) Prata - 0,02 mg/L;
- r) Selênio - 0,02 mg/L;

s) Zinco - 5,0 mg/L.

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média diária.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura, a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

§ 4º - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, a CETESB poderá autorizar o lançamento com base em estudos de impacto ambiental, realizada pela entidade responsável pela emissão, fixando o tipo de tratamento e as condições desse lançamento.

**ANEXO B**  
**Resolução CONAMA 430/11**  
**Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes**

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes:

Parâmetros inorgânicos:

Arsênico - 0,5 mg/L;

Bário - 5,0 mg/L;

Boro - 5,0 mg/L;

Cádmio - 0,2 mg/L;

Chumbo - 0,5 mg/L;

Cianeto total - 1,0 mg/L;

Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) - 0,2 mg/L;  
Cobre - 1,0 mg/L;  
Cromo hexavalente - 0,1 mg/L;  
Cromo trivalente - 1,0 mg/L;  
Estanho - 4,0 mg/L;  
Ferro dissolvido - 15,0 mg/L;  
Fluoreto - 10,0 mg/L;  
Manganês solúvel - (Mn<sup>2+</sup>) - 1,0 mg/L;  
Mercúrio - 0,01 mg/L;  
Níquel - 2,0 mg/L;  
Nitrogênio amoniacal total - 20,0 mg/L;  
Prata - 0,10 mg/L;  
Selênio - 0,30 mg/L;  
Sulfeto - 1,0 mg/L;  
Zinco - 5,0 mg/L.

Parâmetros orgânicos:

Benzeno – 1,2 mg/L;  
Clorofórmio - 1,0 mg/L;  
Dicloroetano - 1,0 mg/L;  
Estireno - 0,07 mg/L;  
Etilbenzeno - 0,84 mg/L;  
Fenóis (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) - 0,5 mg/L;  
Tetracloroeto de carbono - 1,0 mg/L;  
Tricloroetano - 1,0 mg/L;  
Tolueno - 1,2 mg/L;  
Xileno - 1,6 mg/L.

§ 1o Os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo.

§ 2o Os efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários devem atender às condições e padrões específicos definidos na Seção III desta Resolução.

§ 3o Os efluentes oriundos de serviços de saúde estarão sujeitos às exigências estabelecidas na Seção III desta Resolução, desde que atendidas as normas sanitárias específicas vigentes, podendo:

I - ser lançados em rede coletora de esgotos sanitários conectada a estação de tratamento, atendendo às normas e diretrizes da operadora do sistema de coleta e tratamento de esgoto sanitários; e

II - ser lançados diretamente após tratamento especial.

## ANEXO C

### Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

**Alto teor (200 – 2000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>)**

**(Standart Methods)**

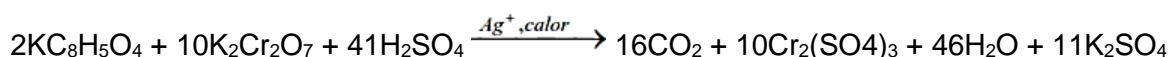
#### **Preparação dos reagentes:**

Dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 2 horas, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 4,9139 g, para o preparo de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1,0 Eq L<sup>-1</sup>. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 100 mL. As soluções foram homogeneizadas e estocadas em frasco âmbar, devido à fotodegradabilidade do dicromato.

Sulfato ácido de prata (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 6,8367 g de sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A massa foi transferida para um frasco âmbar contendo 1,0 L ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % m/m) e, como a dissolução é lenta, convêm deixar em repouso por no mínimo 24 horas para que ocorra a solubilização total do sal de prata. A solução foi estocada em frasco âmbar.

#### **Preparo da solução padrão:**

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de biftalato de potássio (BFK). A reação química e o cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:



$$\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4 \equiv 8\text{CO}_2 \equiv 8\text{O}_2$$

$$204,22 \text{ g} \text{ ----- } 256 \text{ g}$$

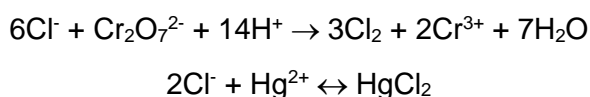
$$x \text{ ----- } 2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$$

$$x = (2000 \text{ mg L}^{-1}) \cdot (204,22 \text{ g}) / (256 \text{ g}) = 1595,46 \text{ mg L}^{-1} \text{ de BFK}$$

Solução padrão de biftalato de potássio (BFK) – primeiramente secou-se uma quantia do sal na estufa à 103°C por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 1,5962 g do sal, proveniente do dessecador, para os padrão de 1596,2 mg L<sup>-1</sup> de BFK. A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

#### Controle de interferentes:

Sulfato de mercúrio – Os íons mercúrio (Hg<sup>2+</sup>) proveniente do sal foi utilizado para o controle das interferências do cloreto. A interferência dos íons cloreto e a eliminação da mesma estão descritas nas reações a seguir:



#### Procedimento de digestão:

A metodologia analítica para padrões ou amostras é realizada por uma adição sequencial de reagentes. Aos tubos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio (HgSO<sub>4</sub> PA), 2,5 mL da solução de sulfato ácido de prata (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0,5 mL da solução de dicromato de potássio 1,0 Eq L<sup>-1</sup>, 0,3 mL de água deionizada e, por último, 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150 °C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas espectrofotométricas de cada tubo a 620 nm.

Dados para curva analítica:

Cálculo da diluição do BFK na amostra inserida ao tubo da DQO alto teor:

$$(CV)_{\text{reagente}} = (CV)_{\text{amostra}}$$

$$(2000,92 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2) \cdot (0,0002 \text{ L}) = C_{\text{amostra}} \cdot (0,002 \text{ L})$$

$$C_{\text{amostra}} = 200,092 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$$

Assim, foi possível determinar as concentrações de O<sub>2</sub> a ser expressas de acordo com os volumes adicionados efetuando o cálculo das respectivas diluições amostrais com água, conforme a Tabela C1.

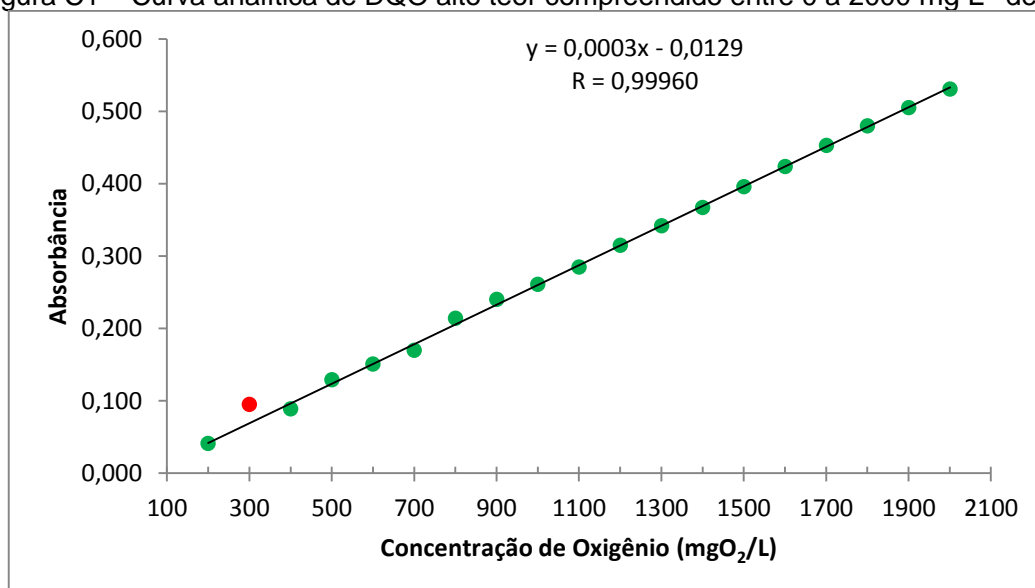
Tabela C1 – Volume adicionado de padrão de biftalato, concentração do padrão de biftalato de potássio e da equivalência química de oxigênio utilizados na curva analítica.

nº	Volume (mL) Biftalato de Potássio	H <sub>2</sub> O	Concentração (mg O <sub>2</sub> /L)	Abs. (H <sub>2</sub> O)	Espectrofotômetro Absorbância
0	0,0	2,0	—	0,038	—
1	0,2	1,8	200,09	0,079	0,041
2	0,3	1,7	300,14	0,133	<b>0,095*</b>
3	0,4	1,6	400,18	0,127	0,089
4	0,5	1,5	500,23	0,167	0,129
5	0,6	1,4	600,27	0,189	0,151
6	0,7	1,3	700,32	0,208	0,170
7	0,8	1,2	800,37	0,252	0,214
8	0,9	1,1	900,41	0,278	0,240
9	1,0	1,0	1000,46	0,299	0,261
10	1,1	0,9	1100,50	0,323	0,285
11	1,2	0,8	1200,55	0,353	0,315
12	1,3	0,7	1300,60	0,38	0,342
13	1,4	0,6	1400,64	0,405	0,367
14	1,5	0,5	1500,69	0,434	0,396
15	1,6	0,4	1600,73	0,462	0,424
16	1,7	0,3	1700,78	0,491	0,453
17	1,8	0,2	1800,82	0,518	0,480
18	1,9	0,1	1900,87	0,543	0,505
19	2,0	0,0	2000,92	0,569	0,531

\*excluído

Os dados da Tabela C1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura C1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura C1 – Curva analítica de DQO alto teor compreendido entre 0 a 2000 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.



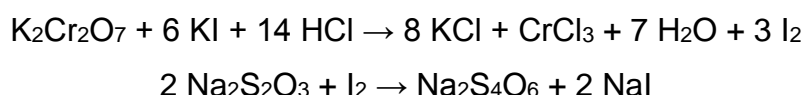


## ANEXO D

### Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

#### **Aferição da solução padrão de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,025 Eq L<sup>-1</sup>:**

A padronização das soluções de tiosulfato podem ser feitas com iodato de potássio, dicromato de potássio, cobre e iodo como padrões primários, ou com permanganato de potássio ou sulfato de cério (IV) como padrões secundários. Dentre estas, o dicromato de potássio é reduzido facilmente por uma solução ácida de iodeto de potássio, liberando iodo quantitativamente. Desta forma, a aferição do padrão secundário Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,025 Eq L<sup>-1</sup> foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1,00 Eq L<sup>-1</sup>, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações a seguir (VOGEL, 1981).



#### **Procedimento de Aferição pelo processo indireto:**

Em um erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 20,0 mL da solução de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – 1,0 Eq L<sup>-1</sup>, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogenizou-se a solução e adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado, com uma pipeta graduada de vidro. Tampou o erlenmeyer, sendo o mesmo colocado na ausência de luz (dentro de um armário) por 10 minutos, de modo que a reação possa se processar adequadamente no escuro. Neste intervalo, pegou-se uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL e rinçou com a solução do padrão secundário de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 0,025 Eq L<sup>-1</sup> e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogenizando-se adequadamente. Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até

que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 2 mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escura, devido à formação do complexo solúvel  $[I_2/\text{amilose}]$ . Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escuro para levemente esverdeado, registrando, desta forma, o ponto final da titulação. Repetiu este mesmo experimento por mais duas vezes para melhor precisão do resultado. Pela equivalência química, determinou-se o fator de correção da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , como mostra a seguir.

$$\begin{aligned} (\text{Ne})_{\text{dicromato}} &= (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \\ (\text{N.V.f})_{\text{dicromato}} &= (\text{N.V.f})_{\text{tiosulfato}} \end{aligned}$$

#### **Preparação e condicionamento da água de diluição:**

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da incubadora).

#### **Preparação da solução contendo os nutrientes:**

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ( $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ), cloreto de cálcio ( $36,42 \text{ mg L}^{-1}$ ), sulfato de magnésio ( $22,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e tampão fosfato pH 7,2 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$ ) para cada litro de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de  $\text{DBO}_5$ .

#### **Preparação da solução SEED (micro-organismo):**

Para a preparação do seed (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do Seed. Agitou-se a solução durante 1 hora.

#### **Procedimento para incubar o branco (sem amostra e sem SEED):**

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução

contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar. Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

#### **Procedimento para incubar o SEED:**

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução seed, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções seed (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

#### **Preparo das amostras:**

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra in natura, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

#### **Quantificação de O<sub>2</sub> após 5 dias (Método Tickler Modificado):**

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O a 36,40 g L e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN<sub>3</sub>, 50:14:1 proporção em massa), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de

não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 Eq L<sup>-1</sup> e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida, adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg L<sup>-1</sup>) utilizou-se a expressão abaixo.

$$DBO_5 = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \cdot V_{frasco} \cdot dil}{V_{aliquota}}$$

Onde:

DBO – demanda bioquímica de oxigênio (mg L<sup>-1</sup>);

V<sub>0</sub> – volume titulado correspondente ao frasco de DBO não incubado (mL);

V<sub>f</sub> – volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO incubados por 5 dias (mL);

B<sub>c</sub> – volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s<sub>2</sub> e s<sub>3</sub> subtraído de s<sub>1</sub> (mL);

V<sub>frasco</sub> – volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil – fator de diluição;

V<sub>aliquota</sub> – volume de amostra utilizada para os testes (mL);

O teste com o branco é, de certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O<sub>2</sub> consumido (diferença da média de b<sub>2</sub> e b<sub>3</sub> entre b<sub>1</sub>). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

**ANEXO E**  
**Determinação de Nitrogênio Total (amoniacoal e orgânico)**  
**(Standart Methods)**

**Preparo de reagentes:**

Reagente de digestão: Em dois béqueres de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 134 g de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e 7,3 g de sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ) ou 5,71 g para o sulfato de cobre hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Transferiram-se quantitativamente as massas pesadas para béquer de 1000 mL, até a graduação de 800 mL do próprio béquer, e com auxílio de bastão de vidro dissolveu-se totalmente os sais. Após a dissolução, foi adicionado 134 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  98 % m/m) com uso de proveta de 250 mL em constante agitação com bastão de vidro, pois a reação é muito exotérmica com liberação de gases. Após refrigeração do béquer à temperatura ambiente, foi adicionada água deionizada com quantidade suficiente para a graduação de 1000 mL do béquer com agitação contínua.

Solução alcalina de hidróxido: em dois béqueres de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesaram-se 250 g hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) e 12,5 g de tiosulfato de sódio hidratado ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ). Em seguida, as massas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de polietileno de 1000 mL.

Solução tampão de borato: em um béquer de polietileno, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica deve-se pesou-se 2,4 g de tetraborato de sódio decahidratado ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ). Dissolveu-se com 250 mL de água deionizada e, em seguida, adicionou-se 44 mL de  $NaOH$  0,1 Eq  $L^{-1}$  com o uso de proveta de polietileno de 250 mL. Após a completa reação, transferiu-se para balão volumétrico de polietileno de 500 mL.

Ácido bórico 2 % m/v ( $H_3BO_3$ ): em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 10 g de ácido bórico. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 500 mL.

**Preparo da solução padrão:**

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de cloreto de amônio. O cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:



$$53,49 \text{ g} \text{ --- } 14 \text{ g}$$

$$x \text{ --- } 100 \text{ mg L}^{-1}$$

$$x = (53,49 \text{ g}) \cdot (100 \text{ mg L}^{-1}) / (14 \text{ g}) = 0,3821 \text{ mg L}^{-1}$$

Solução padrão de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – não é possível secar o sal em estufa ou dessecador, devido à volatilidade do mesmo, portanto deve-se usar direto do frasco. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica deve-se pesou-se 0,3821 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , o qual corresponde para um padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de nitrogênio (N). A massa pesada foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

#### Dados da curva analítica:

A curva analítica foi realizada em um balão volumétrico de 50 mL, o qual adicionou-se 7,5 mL de ácido bórico com pipeta graduada e alíquota de padrão, após avolumado, foi adicionado 1 gota de NaOH e 2 mL de reagente Nesler, complexante responsável pela coloração alaranjada da amostra. Imediatamente após 15 minutos, as medidas de absorvância foram coletadas em 425 nm. A Tabela E1 contém os dados para a curva analítica.

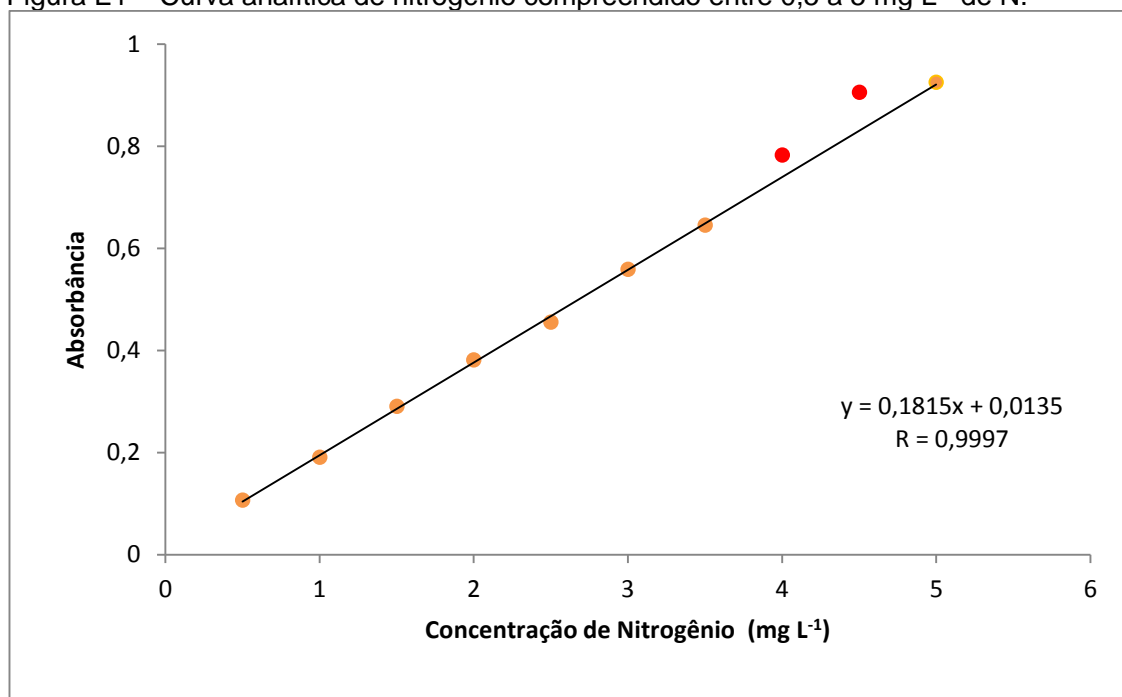
Tabela E1 – Volume adicionado de padrão de cloreto de amônio e a concentração do padrão equivalente com a respectiva absorvância.

nº	Volume (mL)		Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Absorvância
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Nesler		
0	0,00	2,0	—	—
1	0,25	2,0	0,5	0,107
2	0,50	2,0	1,0	0,191
3	0,75	2,0	1,5	0,291
4	1,00	2,0	2,0	0,382
5	1,25	2,0	2,5	0,456
6	1,50	2,0	3,0	0,559
7	1,75	2,0	3,5	0,646
8	2,00	2,0	<b>4,0*</b>	<b>0,783*</b>
9	2,25	2,0	<b>4,5*</b>	<b>0,906*</b>
10	2,50	2,0	5,0	0,925

\*excluído

Os dados da Tabela E1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura E1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura E1 – Curva analítica de nitrogênio compreendido entre 0,5 a 5 mg L<sup>-1</sup> de N.



#### **Limpeza do sistema de destilação:**

Aos tubos de vidro de borossilicato já limpos e descontaminados, adicionaram-se 50 mL de água deionizada com uso de proveta e 5 mL de solução tampão de borato com pipeta graduada de 5 mL. Os tubos foram acoplados à condensadores de bola e introduzidos ao bloco digestor à 230 °C. Destilaram-se cerca de metade da solução de cada tubo apenas para garantir a devida limpeza sistema, antes de iniciar o procedimento para a determinação de nitrogênio amoniacal e orgânico. Após o resfriamento dos tubos, a solução restante do tubo foi descartada.

#### **Procedimento para nitrogênio amoniacal:**

Ao tubo de vidro, adicionou-se ao tubo 50 mL de amostra através de pipeta volumétrica, 5 mL de tampão de borato com pipeta graduada e ajustou-se o pH para 9,5 através de soluções NaOH 1 ou 5 Eq L<sup>-1</sup>, porém se muito alcalinas corrigidas com ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 ou 5 Eq L<sup>-1</sup>. Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico.

Em seguida, os tubos foram acoplados aos condensadores e as mangueiras de destilado, submersas no ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio destilado. Introduziu-se a mangueira de cada condensador ao seu respectivo balão volumétrico e certifique-se de que esteja submersa pelo ácido bórico, pois é o agente responsável pela captura do nitrogênio no destilado. Após realizada a digestão a 230 °C, uma solução residual ao tubo (cerca de 5 mL) é reservada para a determinação do nitrogênio orgânico, enquanto o balão volumétrico de 100 mL foi reservado para determinação espectrofotométrica.

#### **Procedimento para nitrogênio orgânico:**

Após o devido resfriamento da solução de destilação restante do procedimento de nitrogênio amoniacal, ao tubo adicionou-se 10 mL de reagente de digestão (sulfato ácido de cobre-potássio) através de pipeta graduada e foi introduzido ao bloco digestor a 230 °C em sistema aberto. Após a fervura, manter aquecimento durante cerca de 10 minutos, até a formação de fumos brancos (SO<sub>3</sub>), responsável pela degradação da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico.

Em seguida, foram retirados do bloco e, após o resfriamento, adicionou-se 50 mL de água através de proveta e uma gota de fenolftaleína. Então depois efetuou-se uma neutralização pela adição da solução alcalina com pipeta graduada de 5 mL, em agitação constante dos tubos, com um gasto em cerca de 3,8 mL, onde a coloração passa de azul claro até a coloração violácea e com mais uma gota torna-se rosa. É possível notar a formação de precipitados marrons que representam a matéria orgânica queimada, pela presença do ácido sulfúrico.

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 15 mL de ácido bórico, então os tubos foram acoplados digeridos a 230 °C com a mangueira do condensador submersa no ácido do balão volumétrico, até cerca de 10 mL de solução restante. A solução residual foi descartada, enquanto o balão volumétrico foi reservado para determinação espectrofotométrica.

#### **Desenvolvimento de cor:**

Ao balão volumétrico de 100 mL reservado com destilado retirou-se uma alíquota para um balão volumétrico de 50 mL, depois de avolumado, adicionou-se 1 gota de NaOH e 2 mL de Nesler (reagente complexante), em seguida, foi realizada medida em 425 nm imediatamente após 15 minutos.



**ANEXO F**  
**Determinação de Fósforo**  
**(Standart Methods)**

**Preparo de reagentes:**

Metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 0,125 g de metavanadato de amônio, no qual adicionou-se 30 mL de água deionizada em ebulição. Após resfriamento, adicionou-se 33 mL de HCl (36,5% m/m) com proveta, a qual foi homogeneizada e aguardou resfriamento.

Molibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  – Em um béquer de 50 mL, já limpo e seco, com o uso de uma balança analítica e com base na pureza pesou-se 2,5 g de molibdato de amônio, no qual adicionou-se 20 mL de água deionizada e gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 % m/m) para acelerar a dissolução, em seguida, mais 10 mL de água deionizada e agitou-se a solução.

Reagente metavanadato-molibdato: adicionou-se a solução preparada de molibdato de amônio sobre a solução de metavanadato de amônio, sob forte agitação, em seguida, transferiu-se quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL.

**Preparo do padrão:**

Na determinação da curva de calibração do método, foi utilizada uma solução padrão de fosfato monobásico de potássio. O cálculo da massa do padrão está descrito a seguir:

$$\begin{array}{r} \text{KH}_2\text{PO}_4 \equiv \text{PO}_4 \\ 136,09 \text{ g} \text{ --- } 31 \text{ g} \\ x \text{ --- } 50 \text{ mg L}^{-1} \end{array}$$

$$x = (136,09 \text{ g}) \cdot (50 \text{ mg L}^{-1}) / (31 \text{ g}) = 219,5 \text{ mg L}^{-1}$$

Solução padrão de fosfato monobásico de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) – secou-se uma quantidade do sal na estufa à 103°C por 1 hora, em seguida, condicionou-o em dessecador por 1 hora. Em um béquer de vidro de 50 mL, limpo e seco, com o uso de uma balança analítica pesou-se 0,2195 g do sal, proveniente do

dessecador, para os padrão de 50 mg L<sup>-1</sup> de fósforo (P). A massa pesada do béquer foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de vidro de 1000 mL.

#### Dados da curva analítica:

A curva analítica foi realizada em um balão volumétrico de 25 mL, o qual adicionou-se alíquotas de padrão (com micropipeta e macropipeta), 2 mL do reagente de metavanadato-molibdato e depois avolumado. Este reagente é o complexante responsável pela coloração amarela. Após 15 minutos, as medidas de absorvância foram coletadas em 470 nm. A Tabela F1 contém os dados para a curva analítica.

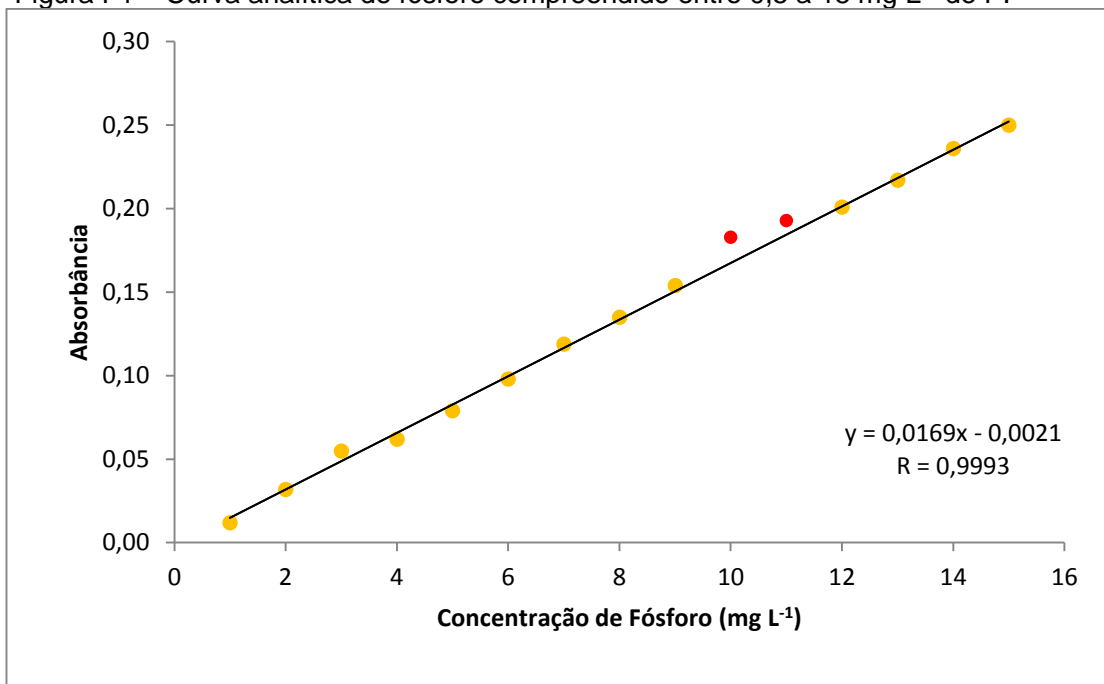
Tabela F1 – Volume adicionado de padrão de fosfato monobásico de potássio e a concentração do padrão equivalente com a respectiva absorvância.

nº	Volume (mL)		Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Metavanadato-molibdato		
0	0,0	2,0	—	—
1	0,5	2,0	1,0	0,012
2	1,0	2,0	2,0	0,032
3	1,5	2,0	3,0	0,055
4	2,0	2,0	4,0	0,062
5	2,5	2,0	5,0	0,079
6	3,0	2,0	6,0	0,098
7	3,5	2,0	7,0	0,119
8	4,0	2,0	8,0	0,135
9	4,5	2,0	9,0	0,154
10	5,0	2,0	<b>10,0*</b>	<b>0,183*</b>
11	5,5	2,0	<b>11,0*</b>	<b>0,193*</b>
12	6,0	2,0	12,0	0,201
13	6,5	2,0	13,0	0,217
14	7,0	2,0	14,0	0,236
15	7,5	2,0	15,0	0,250

\*excluído

Os dados da Tabela F1 foram linearizados para a obtenção da curva analítica para realização de medidas no espectrofotômetro. A Figura F1 apresenta o gráfico com a linha de tendência, a equação e a correlação obtida.

Figura F1 – Curva analítica de fósforo compreendido entre 0,5 a 15 mg L<sup>-1</sup> de P.



#### Digestão da amostra:

Uma alíquota de 25 mL de amostra foi transferida para béquer de 50 mL e adicionaram-se 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98% m/m) e 3 mL de HNO<sub>3</sub> (65% m/m), ambos com pipeta graduada. A digestão foi realizada até um volume final em cerca de 2 mL. Após resfriamento, adicionou-se 10 mL de água deionizada e 1 gota de fenolftaleína, em seguida, efetuou-se a neutralização com NaOH 5 Eq L<sup>-1</sup> até obtenção de colorações rósea, então fez-se a descoloração com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Eq L<sup>-1</sup>.

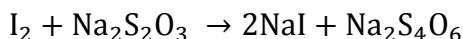
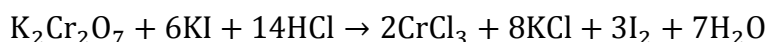
#### Desenvolvimento de cor na amostra:

A solução resultante foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL, adicionou-se 2 mL de reagente de metavanadato-molibdato e, em seguida, foi avolumado. Imediatamente após 15 minutos, foi realizada a medida analíticas em 470 nm.

**ANEXO G**  
**Dosagem do ozônio**  
**(Tiosulfatometria)**

**Aferição do padrão de tiosulfato de sódio:**

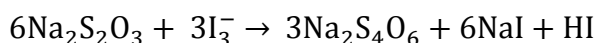
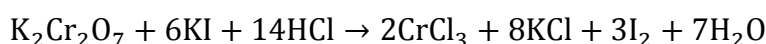
Ao erlenmeyer de 500 mL adicionar 5,0 mL  $K_2Cr_2O_7$  0,1 Eq  $L^{-1}$  (pipeta volumétrica), 50 mL  $NaHCO_3$  4% m/v, 50 mL KI 6% m/v e 4 mL HCl concentrado (36% m/m). Tampar o erlenmeyer de 500 mL com vidro de relógio e deixar reagir no escuro por 5 a 10 minutos. Completar com água deionizada em quantidade suficiente para 300 mL do próprio erlenmeyer, em sequência, realizar a titulação com  $Na_2S_2O_3$  através de uma bureta de 50,00 mL. A coloração inicialmente será castanho, depois laranja, amarelo e deve-se titular até ficar levemente amarelo. Em seguida, adicionar 2 mL de goma de amido, para surgimento de uma coloração um azul intenso, então prossiga com a titulação até a obtenção de um esverdeado.



$$(NV)_{K_2Cr_2O_7} = (NVf)_{Na_2S_2O_3}$$

**Dosagem do ozonizador:**

Ao erlenmeyer de 500 mL adicionar uma alíquota de 100,0 mL de amostra da solução ozonizada pelo período de tempo adotado, completar com água deionizada em quantidade suficiente para 200 mL do próprio erlenmeyer, em sequência, realizar a titulação com  $Na_2S_2O_3$  através de uma bureta de 50,00 mL. A coloração inicial depende do tempo de ozonização aplicado, por isso pode partir do castanho ou do laranja ou do amarelo, e deve-se titular até ficar levemente amarelo. Em seguida, adicionar 2 mL de goma de amido, para surgimento de uma coloração um azul intenso, então prossiga com a titulação até a obtenção de um esverdeado.



$$(NV)_{O_3} = (NVf)_{Na_2S_2O_3}$$

$$(m/E)_{O_3} = (NVf)_{Na_2S_2O_3}$$